

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

## **Методические указания**

*по выполнению лабораторных работ  
по дисциплине*

*Аналитическая химия*  
для студентов специальности  
33.05.01 Фармация

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум по качественному анализу неорганических веществ составлен в соответствии с программой по аналитической химии направления 33.05.01 – Химия на основе кислотно-основной системы анализа катионов. Эта система, внедрённая С.Д. Бесковым и О.А. Слизовской в лабораторный практикум вузов, в сравнении с сульфидной системой позволяет наиболее широко использовать кислотно-основные свойства катионов, их амфотерность и способность к комплексообразованию, что дает возможность наиболее полно осуществлять связь теоретических основ аналитической химии с курсом неорганической химии. Кроме того, в практикуме по качественному анализу почти полностью исключается применение сероводорода.

Лабораторный практикум включает основы химического качественного анализа с использованием полумикрохимического метода.

Одной из основных целей освоения дисциплины «Аналитическая химия» является обучение студентов современным и классическим методам химического анализа, развития активного и системного мышления, привития навыков самостоятельной творческой работы, углубления знаний о химических свойствах веществ. Лабораторный практикум развивает навыки химического эксперимента, дает опыт анализа конкретных объектов.

Задачи всего курса аналитической химии при подготовке бакалавра химии определяются квалификационными требованиями: усвоить системный подход к анализу веществ различной природы, от выбора метода анализа до представления полученных результатов, приобрести навыки работы с научной и справочной литературой, овладеть техникой работы на современных аналитических приборах.

В системе многоуровневой подготовки специалистов, практикум дает возможность овладеть навыками экспериментальной работы, получения различных соединений, самостоятельно исследовать их свойства.

# КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 Первая аналитическая группа катионов (группа щелочных металлов и аммония)

### *Общая характеристика группы*

К первой аналитической группе относятся катионы  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $NH_4^+$ . Катион  $NH_4^+$  аммония по ионному радиусу занимает промежуточное положение между  $K^+$  и  $Rb^+$  и вступает в реакции с реагентами на  $K^+$ .

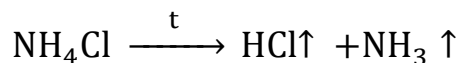
Щелочные металлы калий и натрий входят в главную подгруппу первой группы периодической системы Д.И. Менделеева. Атомы их обладают одним s-электроном, расположенным на внешнем энергетическом уровне. Эти элементы образуют катионы  $Na^+$  и  $K^+$  сферической симметрии, которая обуславливает их устойчивость, отсутствие окраски и слабую поляризуемость.

Катионы  $Na^+$  и  $K^+$  имеют законченные восьмиэлектронные внешние энергетические уровни:  $3s^23p^6$  и  $2s^22p^6$  соответственно.

Химические свойства катионов первой аналитической группы определяются главным образом электростатическими взаимодействиями. Большинство солей катионов этой группы представляют собой бесцветные ионные кристаллические вещества. В окрашенных солях цвет зависит от аниона. Например, в хромате калия  $K_2CrO_4$  и перманганате калия  $KMnO_4$  хромофорами являются хромат- и перманганат-ионы  $CrO_4^{2-}$  и  $MnO_4^-$ .

Большинство солей, содержащих катионы первой группы, хорошо растворимы в воде. Известно лишь несколько солей, обладающих малой растворимостью. Они используются в анализе для осаждения и открытия катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $NH_4^+$ . К таким соединениям относятся гидротартрат калия  $KHC_4H_4O_6$ , гексанитрокобальтат (III) калия – натрия  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$  и гексагидроксостибиат (V) натрия  $Na[Sb(OH)_6]$ .

Очень важно, что соли аммония в отличие от солей калия и натрия разлагаются при нагревании и, следовательно, могут быть удалены прокаливанием:



Все соли аммония легко гидролизуются, тогда как из солей калия и натрия подвергаются гидролизу только соли слабых кислот (угольной, уксусной и др.).

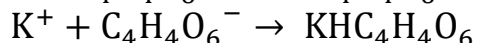
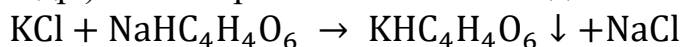
Группового реагента, осаждающего все три катиона первой группы, не имеется.

### Контрольные вопросы

1. Какие катионы относятся к первой аналитической группе? Почему катион  $\text{NH}_4^+$  относится к этой группе?
2. Положение калия и натрия в периодической системе Д.И. Менделеева.
3. Электронная конфигурация атомов калия и натрия и ее влияние на свойства катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .
4. Тип химической связи в соединениях калия и натрия и его влияние на свойства соединений.
5. Какие малорастворимые соединения калия и натрия используются для открытия катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ?
6. Какие из солей гидролизуются:  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ? Напишите уравнения реакций гидролиза.
7. Предмет, задачи и методы аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Основные этапы развития аналитической химии.
8. Классификация методов анализа по следующим признакам: а) по агрегатному состоянию анализируемого образца и продукта реакций; б) по количеству используемого вещества; в) по технике выполнения и измерения результатов анализа.
9. Системы качественного анализа: сульфидная и кислотно-щелочная. Их положительные стороны и недостатки. Классификация ионов по кислотно-щелочной системе. Групповые реагенты. Частные и специфические реакции.
10. Систематический и дробный ход анализа.
11. Чувствительность аналитических реакций: открываемый минимум, предельная концентрация, предельное разбавление, минимальный объем.
12. Соотношение между классификацией катионов в кислотно-щелочной системе и периодической системе Д. И. Менделеева.

### Реакции катиона калия $\text{K}^+$

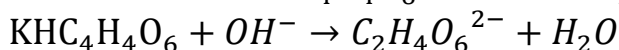
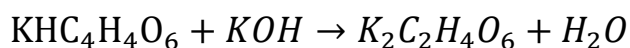
1. *Гидротартрат натрия*  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  даёт с растворами солей калия ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KSO}_4$  и др.) белый кристаллический осадок:



Опыт. К 4-5 каплям раствора соли калия прибавьте столько же капель раствора гидротартрата натрия. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой - выпадает белый кристаллический осадок.

Испытайте действие кислот и щелочей на осадок. Для этого разделите его на три пробы. К первой добавьте 1-2 капли сильной щелочи, ко второй - сильной кислоты. В том и другом случае осадок растворится.

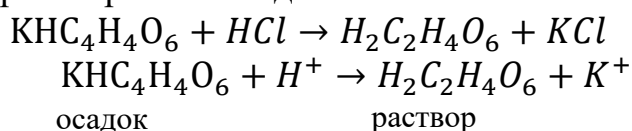
При действии щелочи на осадок образуется растворимая средняя соль винной кислоты:



осадо

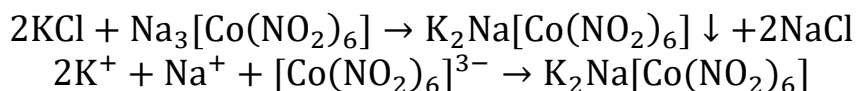
раство

В присутствии сильной кислоты выделяется винная кислота ( $K^1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$ )  $H_2C_2H_4O_6$  растворимая в воде:



К третьей пробе прибавьте 3-5 капель дистиллированной воды и, перемешивая стеклянной палочкой, нагрейте ее на водяной бане. Осадок растворится. Он также растворится при добавлении холодной воды. Таким образом, для открытия катиона  $K^+$  гидротартра-том натрия необходимо соблюдать следующие условия: нейтральная среда (рН 7); сравнительно концентрированные растворы (предельная концентрация 1: 1000); охлажденные растворы; наличие центров кристаллизации, которые образуются при перемешивании растворов стеклянной палочкой.

2. Гексанитрокобальтат (III) натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  образует с катионами калия в растворах желтый кристаллический осадок двойной соли калия и натрия:

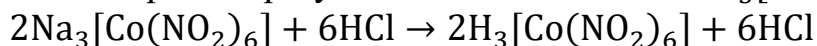


Для проведения опыта необходим свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия, так как при хранении реактив разлагается с выделением ионов, имеющих розовую окраску. Окрашенный раствор реактива не пригоден к употреблению.

Опыт. К 3-5 каплям раствора соли калия прибавьте столько же реактива и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает желтый кристаллический (но не аморфный) осадок. Реакция достаточно чувствительна, предельная концентрация для нее 1: 13 000. Можно выполнять ее на часовом или предметном стекле. При выполнении реакции следует соблюдать следующие условия. Анализируемый раствор должен иметь рН 4-7, так как в щелочной среде реактив разлагается с образованием темно-бурого аморфного осадка гидроксида кобальта (III):



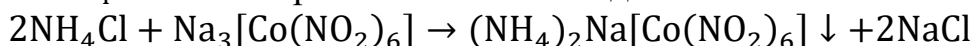
В сильноокислой среде образуется нестойкая кислота  $H_3[Co(NO_2)_6]$ :



которая в момент образования разлагается до оксидов азота:



Однако в уксусной кислоте ни сам реактив, ни образующийся осадок не разрушаются. Потирание стеклянной палочкой о стенки пробирки предотвращает образование пересыщенного раствора и ускоряет образование осадка. Из разбавленных растворов он выделяется после непродолжительного стояния. Присутствие солей аммония мешает выполнению реакции, так как гексанитрокобальтат (III) натрия образует с катионами  $NH_4^+$  желтый кристаллический осадок:



Итак,  $K^+$  катион следует обнаруживать действием гексанитрокобальтата (III) натрия в нейтральном или уксусном растворе, не содержащем солей аммония. Последние должны быть предварительно удалены прокаливанием.

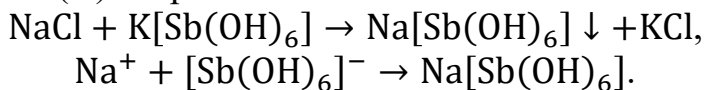
Предел обнаружения калия этой реакцией - 20 мкг. Его можно понизить до 4 мкг при выполнении реакции капельным методом.

3. *Окрашивание пламени.* Летучие соли калия (например,  $KCl$ ) окрашивают бесцветное пламя горелки в характерный фиолетовый цвет.

Опыт. Платиновую или нихромовую проволоку очистить от следов солей прокаливанием. Для этого смочите ее в соляной кислоте и прокалите в пламени горелки (до полного исчезновения окраски пламени). Прикоснитесь раскаленной проволокой к кристаллам соли калия и внесите проволоку в пламя горелки. Бледно-фиолетовое окрашивание пламени свойственно солям калия (лучше смотреть через синее стекло или через плоский флакон с раствором индиго).

### Реакции катиона натрия $Na^+$

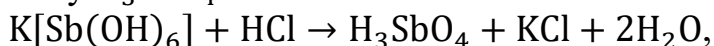
1. Гексагидроксостибиат (V) калия  $K[Sb(OH)_6]$  образует с катионами натрия  $Na^+$  в растворах белый кристаллический осадок гексагидроксостибиат (V) натрия:



Опыт. К 3-5 каплям раствора соли натрия прибавьте равный объем реактива и потрите стеклянной палочкой внутренние стенки пробирки. Образуется осадок.

Разделите осадок на четыре части, испытайте растворимость его в холодной и горячей воде, в  $HCl$  и в гидроксиде натрия.

В кислой среде гексагидроксостибиат (V) калия превращается в ортосурьмяную кислоту  $H_3SbO_4$ :



которая разлагается с выделением аморфного осадка метасурьмяной кислоты  $HSbO_4$ :



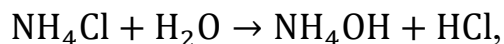
Поэтому, наблюдая выпадение белого аморфного осадка, нельзя делать вывод о присутствии ионов  $Na^+$ .

В сильнощелочной среде осадок  $Na[Sb(OH)_6]$  растворяется с образованием средней соли  $Na_3SbO_4$



По этим причинам кислый анализируемый раствор предварительно нейтрализуют  $KOH$  (или  $K_2CO_3$ ), а щелочной - слабой кислотой (обычно уксусной).

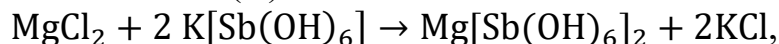
Обнаружению иона  $Na^+$  мешают катионы  $NH_4^+$ , так как соли аммония, образованные сильными кислотами, гидролизуются и сообщают раствору кислую реакцию ( $pH < 7$ ):



а кислоты разлагают реактив  $K[Sb(OH)_6]$  с выделением белого осадка метасурьмяной кислоты.

Мешают открытию иона  $Na^+$  катионы  $Mg^{2+}$  (V-я аналитическая группа) и катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  (III-я аналитическая группа).

Например, ионы  $Mg^{2+}$  образуют с реактивом белый кристаллический осадок гексагидроксостибьата (V) магния:



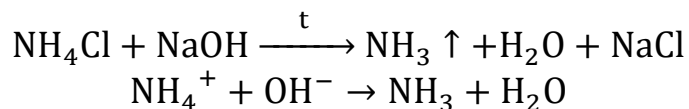
который можно ошибочно принять за  $Na[Sb(OH)_6]$ .

Следовательно, катион  $Na^+$  можно обнаруживать действием  $K[Sb(OH)_6]$  в нейтральной среде (pH 7), в охлажденных растворах, в условиях отсутствия катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и при перемешивании анализируемых растворов стеклянной палочкой, чтобы образовались центры кристаллизации.

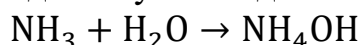
2. *Окрашивание пламени.* Все летучие соли натрия (например,  $NaCl$ ) окрашивают бесцветное пламя горелки в интенсивно желтый цвет. (Технику выполнения эксперимента смотрите в опыте "Окрашивание пламени солями калия").

### Реакции катиона аммония $NH_4^+$

1. *Щелочи ( $NaOH$ ,  $KOH$  и др.),* а также гидролитические щелочные соли, например  $Na_2CO_3$ , выделяют из солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



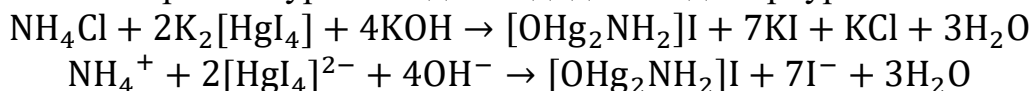
Опыт. К 3-4 каплям раствора соли аммония прибавьте 5-6 капель щелочи и слегка нагрейте. Обратите внимание на запах аммиака. Лучше обнаружить аммиак индикаторной бумагой. Для этого полоски влажной лакмусовой (или фенолфталеиновой) бумаги подержите в парах над пробиркой, но не касайтесь внутренней поверхности ее стенок. При этом газообразный аммиак взаимодействует с водой:



Образующееся основание окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет, фенолфталеиновую - в розовый.

Открытию катионов аммония этой реакцией не мешают никакие другие катионы, т. е. эта реакция на  $NH_4^+$  является неограниченно специфической.

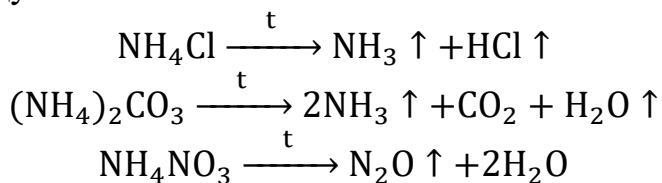
2. *Реактив Несслера,* т. е. смесь  $K_2[HgI_4]$  и  $KOH$  выделяет из растворов солей аммония красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:



Опыт. К 1-2 каплям разбавленного раствора соли аммония прибавьте 3-4 капли реактива Несслера. Выполняя реакцию, обязательно прибавьте избыток реактива, так как образующийся осадок растворим в солях аммония. От следов аммиака  $NH_3$  или иона  $NH_4^+$  красно-бурый осадок не выпадает, но раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет.

Реакция очень чувствительна и показывает присутствие даже случайных примесей  $\text{NH}_4^+$ . Катионы калия и натрия не мешают открытию  $\text{NH}_4^+$  реактивом Несслера, они не взаимодействуют с этим реактивом. В присутствии катионов других групп обнаруживать катионы  $\text{NH}_4^+$  этим реактивом нельзя, так как все они с последним образуют осадки (в основном гидроксиды), обуславливающиеся наличием в реактиве Несслера щелочи.

3. *Термическое разложение солей аммония.* Ион  $\text{NH}_4^+$  мешает открытию ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Следовательно, если в анализируемом растворе обнаружен ион  $\text{NH}_4^+$ , то его нужно удалить, прежде чем приступить к обнаружению катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Для этого используют свойство аммонийных солей при высоких температурах легко разлагаться и улетучиваться, образуя газообразные продукты:



Опыт. В сухую пробирку возьмите несколько кристаллов хлорида аммония, внесите в пламя горелки. Выделяется белый "дым". Последний появляется потому, что газообразный аммиак и хлороводород, выходя из области высокой температуры, снова соединяются и образуют мельчайшие кристаллы хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Соли аммония, образованные нелетучими кислотами ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), белого "дыма" при прокаливании не дают.

## ***Контрольная задача***

### **Анализ смеси катионов первой аналитической группы**

Изучение реакций показало, что присутствие в растворе ионов аммония мешает обнаружению калия и натрия, но ионы  $\text{NH}_4^+$  могут быть удалены из раствора выпариванием и прокаливанием. Катион  $\text{K}^+$  можно обнаруживать в присутствии натрия. Обнаружению ионов  $\text{NH}_4^+$  другие катионы 1-й группы не мешают.

Ход анализа смеси катионов 1-й группы построен с учетом этих особенностей ионов.

1. *Обнаружение иона аммония.* Катион  $\text{NH}_4^+$  обнаруживают дробным методом, поскольку другие ионы этому не мешают.

К 2-3 каплям анализируемого раствора прилейте 3-4 капли 2М гидроксида натрия, поставьте на водяную баню, подержите в парах над пробиркой влажную лакмусовую (или фенолфталеиновую) бумажку. В присутствии иона  $\text{NH}_4^+$  лакмусовая бумага синее, а фенолфталеиновая розовеет.

2. *Удаление иона аммония необходимо, так как он мешает обнаружению калия и натрия.* 12-15 капель исходного раствора выпарьте в тигле и прокалите до полного разложения солей аммония. Когда же выделение белого "дыма" прекратится, возьмите палочкой крупинку сухого

остатка, поместите на фильтровальную бумагу, растворите в капле воды, сделайте пробу на полноту удаления аммония с реактивом Несслера. Если аммоний еще присутствует; продолжайте прокалывать сухой остаток. Добившись полного удаления аммония, обработайте содержимое тигля 6-8 каплями воды. Перенесите раствор в пробирку и используйте его для обнаружения катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

3. *Обнаружение иона калия.* Обнаружению калия больше ничто не мешает. В пробирку с 1-2 каплями раствора прилейте 2-3 капли раствора гексанитрокобальта (III) натрия, дайте постоять. Выделение желтого осадка  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  говорит о присутствии иона  $\text{K}^+$ .

4. *Обнаружение иона натрия.*

К 2-3 каплям анализируемого раствора (после удаления из него ионов  $\text{NH}_4^+$ ) прибавьте 2-3 капли раствора гексагидроксостибиата (V) калия  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  и потрите стеклянной палочкой внутренние стенки пробирки. Образование белого кристаллического осадка свидетельствует о присутствии катиона  $\text{Na}^+$ .

5. Проверочные реакции на катионы натрия и калия. Правильность вывода о наличии в растворе этих катионов проверьте по окрашиванию пламени.

### ***Контрольные вопросы***

1. Назовите качественные реакции на катион  $\text{K}^+$ . Напишите уравнения реакций солей калия с соответствующими реактивами. Какие условия необходимы для этих реакций?

2. Почему открытие катиона калия гидротартратом натрия должно проводиться в нейтральной среде? Напишите уравнения реакций.

3. Почему для полноты осаждения катиона  $\text{K}^+$  следует использовать не свободную винную кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ , а ее натриевую соль?

4. Почему для открытия катиона необходимо удалить катион? Ответ мотивируйте уравнением реакции.

5. Назовите реактив на катион натрия. Напишите уравнение реакции и укажите условия.

6. Почему осаждение катиона  $\text{Na}^+$  в виде  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  должно проводиться в нейтральной, а не в кислой и щелочной среде? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

7. Почему катион  $\text{NH}_4^+$  мешает открытию  $\text{Na}^+$ ? Какие еще катионы мешают?

8. Назовите качественные реакции на  $\text{NH}_4^+$ . Напишите уравнения реакций. Какая реакция является специфической? Условия проведения реакции  $\text{NH}_4^+$  с реактивом Несслера.

9. Особенности солей аммония.

10. Задача. Определить открываемый минимум  $\text{NH}_4^+$  реактивом Несслера, если для определения требуется 5 мл раствора, а предельное разбавление иона  $\text{NH}_4^+$  равно  $2 \cdot 10^7$  мл/г. Ответ: 0,25 мкг.

11. Задача. Предельная концентрация для реакции катиона  $K^+$  с гидротартратом натрия равна 1: 1000. Определить наименьшую молярную концентрацию KCl, при которой катион  $K^+$  может быть открыт данной реакцией. Ответ: 0,026 моль / л.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2**

### **Вторая аналитическая группа катионов (группа хлороводородной кислоты)**

#### ***Общая характеристика группы***

К этой группе в кислотно-основной системе относятся катионы  $Ag^+$ ,  $[Hg_2]^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ .

Несмотря на то, что атом серебра имеет один s-электрон на внешнем подуровне и после отдачи последнего переходит в однозарядный катион  $Ag^+$ , свойства его резко отличаются от свойств катионов первой аналитической группы. Это объясняется тем, что, отдавая внешний s-электрон, он принимает  $4d^{10}$  – электронную конфигурацию, которая и обуславливает его химические свойства, а именно способность к комплексообразованию. К катиону  $Ag^+$  по своим электронным конфигурациям и по ионным радиусам близки катионы двухатомной однозарядной ртути  $[Hg_2]^{2+}$  и двухзарядного свинца  $Pb^{2+}$ .

Низкозарядные катионы с законченными 18-электронными оболочками ( $Ag^+$ ) или с  $(18+2)$  электронами ( $[Hg_2]^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ ) являются сильными поляризаторами и сами способны к значительной поляризации. Поляризация приводит к уменьшению расстояния между ионами и к увеличению энергии связи между ними, к переходу ионных связей в ковалентные. Взаимодействуя с поляризующими анионами ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$  и др.), они образуют малополярные ковалентные соединения, труднорастворимые в воде.

С труднополяризуемыми анионами ( $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $F^-$  и др.) катионы второй группы образуют растворимые в воде соли.

Почти все осадки, образующиеся при взаимодействии катионов серебра, свинца (II) и ртути (I) с минеральными кислотами, их солями и щелочами, обладают разными, а многие из них – резко противоположными свойствами. Например:

а) катионы ртути (I) в противоположность катионам серебра и свинца (II) во многих случаях образуют осадки черного цвета;

б) растворимость хлорида, бромида и иодида свинца (II) в воду увеличивается более чем в два раза на каждые  $20^\circ$  повышения температуры, в то время как растворимость тех же солей серебра и ртути (I) с повышением температуры почти не изменяется;

в) почти все осадки солей свинца (II) сравнительно легко переходят в раствор под действием едких щелочей (образуются плюмбиты), а осадки солей серебра и ртути (I) в них не растворяются;

г) почти все нерастворимые в воде соли серебра в противоположность солям свинца (II) и ртути (I) легко переходят в раствор при взаимодействии их с гидроксидом аммония  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с образованием комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ;

д) все нерастворимые соли ртути (I) при взаимодействии с гидроксидом аммония разлагаются с образованием нерастворимого меркураммония и высокодисперсной металлической ртути, придающей осадку черный цвет.

Эти отличительные признаки отдельных мало и труднорастворимых соединений свинца (II), серебра и ртути (I) служат для раздельного открытия их катионов.

Групповой реагент второй группы – разбавленная хлороводородная кислота, которая осаждает катионы этой группы в виде хлоридов  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{PbCl}_2$ , представляющих собой ковалентные малорастворимые соединения.

Анализ катионов второй группы ведется систематическим методом.

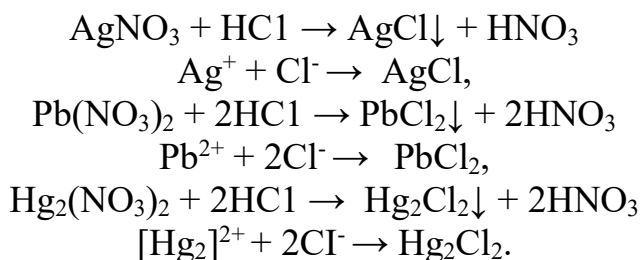
### ***Контрольные вопросы***

1. Какие катионы относятся ко второй аналитической группе?
2. Сравнительная характеристика ионов  $\text{Ag}^+$  и катионов первой аналитической группы.
3. Положение серебра, ртути, свинца в периодической системе Д. И. Менделеева. Электронная конфигурация их атомов и катионов.
4. Влияние электронной конфигурации катионов серебра, ртути (I) и свинца (II) на свойства их соединений.
5. Сравнительная характеристика малорастворимых соединений серебра, свинца (II) и ртути (I).
6. групповой реагент на катионы второй аналитической группы и краткая характеристика продуктов реакций.

### **Действие группового реагента и свойства осадков**

#### **$\text{PbCl}_2$ , $\text{AgCl}$ и $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$**

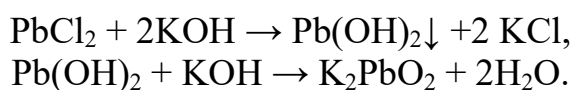
Разбавленная хлороводородная кислота со всеми катионами второй группы образует белые осадки хлоридов, из которых хлорид свинца – кристаллический второй группы образует белые осадки хлоридов, из которых хлорид свинца - кристаллический, а хлориды серебра и ртути - аморфные:



Опыт. В три пробирки возьмите отдельно по 10 капель растворов солей серебра, свинца (II) и ртути (I). В каждую из пробирок добавьте по 5-6 капель разбавленного раствора  $\text{HCl}$ . Образуются белые осадки  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

**Работа с осадком  $PbCl_2$ .** Полученный осадок  $PbCl_2$  разделите на две части. Пробирку с одной частью осадка внесите в пламя горелки или добавьте в эту пробирку несколько капель горячей дистиллированной воды. Осадок частично или полностью растворится. Растворимость  $PbCl_2$  при 20°C равна 11 г/л, а при 100°C - 32 г/л, т. е. увеличивается в 3 раза. Растворимость других хлоридов ( $AgCl$  и  $Hg_2Cl_2$ ) при таком же повышении температуры практически не изменяется (для  $AgCl$  – от 0,0018 до 0,0022 и для  $Hg_2Cl_2$  – от 0,0002 до 0,0016 г/л).

Это свойство хлорида свинца используется в анализе для отделения его от хлоридов серебра и ртути (I). К другой части осадка  $\text{PbCl}_2$  добавьте избыток раствора щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ). Осадок растворится, так как образующийся при этом гидроксид свинца  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  обладает амфотерными свойствами и под действием едких щелочей переходит в растворимые плумбаты:

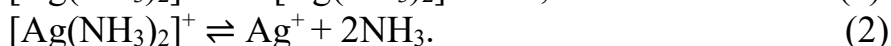
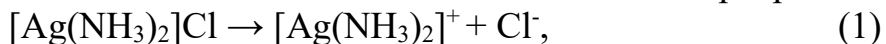


**Работа с осадком  $AgCl$ .** Хлорид серебра в кислотах и щелочах нерастворим, но легко переходит в раствор под действием гидроксида аммония  $NH_4OH$  с образованием комплексной соли аммиаката серебра:

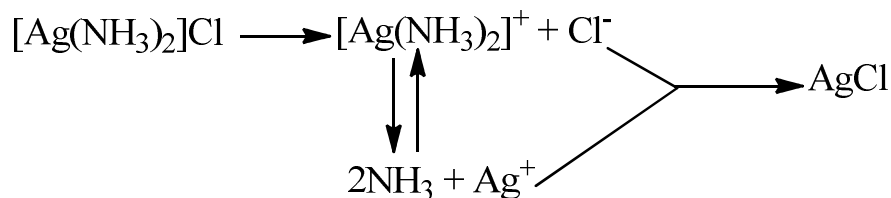


В пробирку с осадком  $\text{AgCl}$  добавьте несколько капель водного раствора аммиака (до полного растворения хлорида серебра).

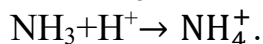
Константа нестойкости комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  равна  $5,75 \cdot 10^{-8}$ , вследствие чего в водном растворе этой соли всегда имеется заметное количество не связанных в комплекс катионов серебра:



Следовательно, если на этот раствор подействовать таким реактивом, который будет связывать молекулы аммиака необратимо, например  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ , то равновесие (2) будет сдвигаться в сторону распада комплекса. При этом в растворе будут накапливаться ионы серебра, которые, с имеющимися здесь же хлорид-ионами, начнут взаимодействовать с образованием осадка  $\text{AgCl}$ :



Идет необратимое связывание  $\text{NH}_3$ :



В качестве реактива, разрушающего комплекс, служит кислота ( $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ ).

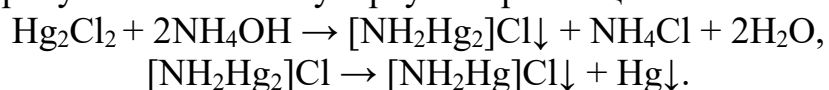
К аммиачному раствору хлорида серебра прибавьте несколько капель 2М раствора  $\text{HNO}_3$ . Образуется осадок  $\text{AgCl}$ .

Катионы серебра из раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  можно осадить и другим реактивом, например иодидом калия  $\text{KI}$ , способным вступать в реакцию с  $\text{Ag}^+$ -ионами с образованием менее растворимого осадка, чем  $\text{AgCl}$  ( $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{PP}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ).

Рассмотренный выше способ растворения хлорида серебра  $\text{AgCl}$  в  $\text{NH}_4\text{OH}$  используется в анализе для отделения катионов серебра от катионов свинца (II) и ртути (I).

**Работа с осадком  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .** Хлорид ртути (I) растворяется только в концентрированной азотной кислоте и царской водке (смесь из 1 объема  $\text{HNO}_3$  и 3-4 объемов  $\text{HCl}$ ), окисляясь при этом в нитрат или хлорид ртути (II).

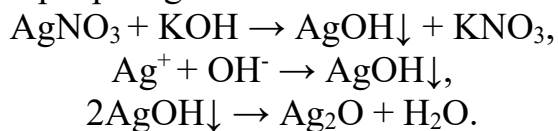
С водным раствором аммиака  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  взаимодействует с образованием хлорида димеркураммония, который вследствие чрезвычайной неустойчивости разлагается на труднорастворимый хлорид меркураммония и высокодисперсную металлическую ртуть черного цвета:



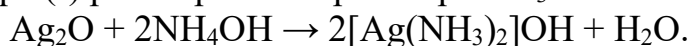
К полученному осадку  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  белого цвета прилейте несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осадок приобретает черную окраску. Эта реакция является характерной на катионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

### Реакции катиона серебра $\text{Ag}^+$

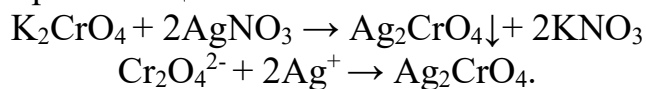
1. Гидроксиды калия и натрия  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  образуют с катионом  $\text{Ag}^+$  бурый осадок оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



Оксид серебра (I) растворяется в растворе  $\text{NH}_3$ :



2. Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , дает с катионом  $\text{Ag}^+$  осадок хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  кирпично-красного цвета:

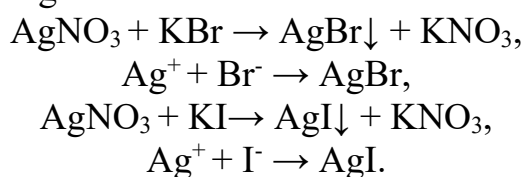


Опыт. Возьмите в пробирку 2-3 капли раствора нитрата серебра и добавьте 3-4 капли дистиллированной воды и 1-2 капли хромата калия.

Обратите внимание на цвет осадка.

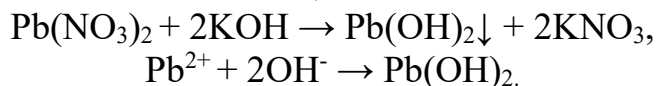
Реакцию следует проводить при pH 6,5-7,5. В аммиачной и сильноокислой среде осадок не образуется. Катионы ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и другие), образующие с хромат-ионами осадки, мешают этой реакции.

3. Бромид и иодид калия  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$  образуют с катионом  $\text{Ag}^+$  бледно-желтые осадки  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ :

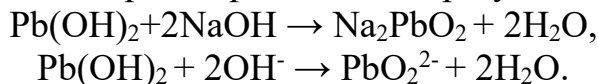


### Реакции катиона свинца $\text{Pb}^{2+}$

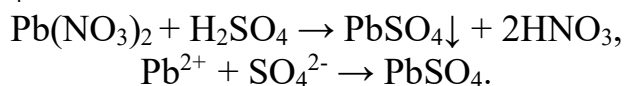
1. Гидроксиды  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  образуют с катионом  $\text{Pb}^{2+}$  белый осадок  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , растворимый в кислотах и щелочах:



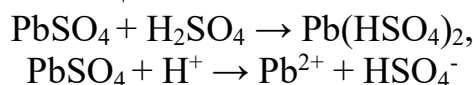
При действии избытка раствора щелочи образуется плюмбит натрия:



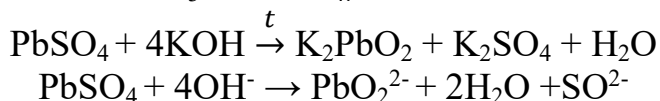
2. Серная кислота и ее растворимые соли осаждают катион  $\text{Pb}^{2+}$  в виде белого осадка  $\text{PbSO}_4$ :



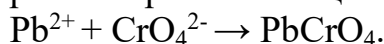
В избытке  $\text{H}_2\text{SO}_4$  осадок  $\text{PbSO}_4$  растворяется вследствие того, что образуется гидросульфат свинца



Сульфат свинца растворяется в щелочах (при нагревании) и в 30%-ном растворе ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :



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



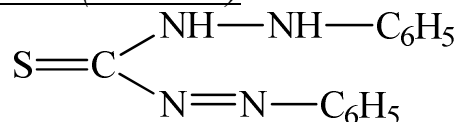
Хромат свинца  $\text{PbCrO}_4$  растворим в щелочах и уксусной кислоте.

4. Иодид калия  $\text{KI}$  образуют с катионом  $\text{Pb}^{2+}$  желтый осадок  $\text{PbI}_2$ :



Опыт. Получите осадок  $\text{PbI}_2$ , возьмите часть его и прибавьте несколько капель воды и 2М раствора уксусной кислоты, нагрейте. Осадок растворится. При охлаждении горячих растворов  $\text{PbI}_2$ , при концентрации их более 0,6 г/л, иодид свинца снова выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов. Это свойство  $\text{PbI}_2$  широко используется для обнаружения ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . Реакцию проводят при pH 3-5 и при отсутствии избытка реактива  $\text{KI}$ . В избытке  $\text{KI}$  осадок  $\text{PbI}_2$  растворяется вследствие образования комплексного соединения  $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$ .

5. Дифенилтиокарбазон (дитизон)



образует с солями свинца внутри комплексное соединение кирпичнокрасного цвета. Реакция является чувствительной. Предельная концентрация 1:1250000 г/мл.

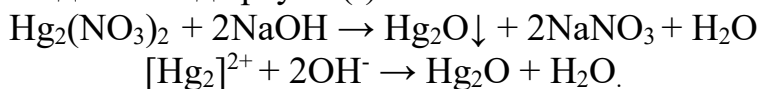
### Реакции катиона ртути $[\text{Hg}_2]^{2+}$

Во всех соединениях ртути (I) атомы ртути связаны между собой, образуя двухвалентные группы  $-\text{Hg}_2-$  или  $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ . Следовательно, ртуть

двухвалентная, но одна единица валентности затрачивается на связь с другим атомом ртути. Эта связь сохраняется и в растворах солей ртути (I), которые содержат ионы  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ .

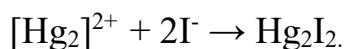
### СОЛИ РТУТИ ЯДОВИТЫ!

1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH образуют с катионом  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  черный осадок оксида ртути (I):



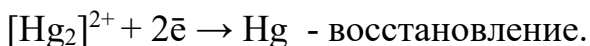
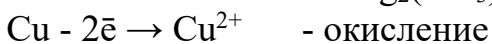
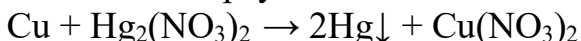
2. Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , дает с катионом  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  осадок  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  красного цвета. Хромат ртути (I) не растворяется в щелочах и в разбавленной азотной кислоте.

3. Иодид калия KI образуют с катионом  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  зеленого цвета



Следовательно, при достаточно высокой концентрации ионов ртути (I) в растворе их можно открыть иодидом калия KI в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , так как зеленый осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  на фоне желтых осадков  $\text{PbI}_2$  и  $\text{AgI}$  различить легко.

4. Металлическая медь восстанавливает ртуть из растворов ее солей в виде металлической ртути. Эту реакцию рекомендуется проводить капельным методом. Каплю раствора, содержащего катионы  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , поместите на хорошо очищенную медную пластинку или монету; при этом через несколько минут на поверхности пластинки (под каплей) образуется темно-серое пятно металлической ртути:



Если полученное при этом пятно протереть тканью или бумагой, то оно становится блестящим.

Открытию  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  мешают катионы  $\text{Hg}^{2+}$ , дающие аналогичный эффект, и в значительных концентрациях - ионы серебра, которые медью также восстанавливаю, образуя под каплей серое пятно металлического серебра.

Для проведения реакции необходимы следующие условия: 1) медная пластинка или монета должны быть предварительно очищены наждачной бумагой; 2) через 2-3 мин после нанесения раствора ртути (I) на пластинку полученное серое пятно протереть фильтровальной бумагой; 3) в растворе должны отсутствовать сильные окислители, катионы  $\text{Hg}^{2+}$  и в больших концентрациях  $\text{Ag}^+$ . Опыт следует выполнять в вытяжном шкафу!

5. Дифенилтиокарбазон (дитизон) с катионами ртути  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  дает внутрикомплексное соединение фиолетового или синего цвета.

Опыт. Поместите на предметное стекло каплю раствора соли ртути (I), прибавьте каплю 2%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  и каплю дитизона. Обратите внимание на появление фиолетового или синего окрашивания. Реакции мешают катионы  $\text{Hg}^{2+}$  и анионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ . В нейтральных и уксуснокислых

растворах катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  так же дают окрашенные соединения.

### **Контрольная задача**

#### **Анализ смеси катионов второй группы**

Групповой или частные реагенты на катионы второй аналитической группы не дают возможности открыть каждый из этих ионов в присутствии двух других. Несмотря на это, методика открытия  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  систематическим ходом анализа, т.е. последовательным выделением каждого катиона из их смеси проста, и процесс этот довольно непродолжителен.

Систематический ход анализа катионов второй группы основан на различной растворимости хлоридов свинца (II), серебра и ртути (I) в воде и отношении этих хлоридов к раствору аммиака, а именно: а) значительная растворимость  $\text{PbCl}_2$  в горячей воде и б) свойство  $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  образовывать с раствором аммиака комплексные соли, из которых аммиакат серебра хорошо растворим в воде, но разрушается при действии на него растворами  $\text{HNO}_3$  или  $\text{KI}$ , а комплекс ртути является неустойчивым и уже в момент образования разлагается с выделением черного осадка ртути  $\text{Hg}$ .

#### **Систематический ход анализа**

К исследуемому раствору приливают 1,5-кратный объем разбавленной соляной кислоты. Полученный осадок (смесь  $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) отфильтровывают и один - два раза промывают холодной водой, подкисленной  $\text{HCl}$ ; фильтрат и промывные воды отбрасывают. Затем осадок на фильтре обрабатывают два-три раза горячей (доведенной до кипения) водой. При этом  $\text{PbCl}_2$  из осадка переходит в раствор, а в оставшемся на фильтре осадке открывают  $\text{Ag}^+$  и  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ .

Открытие  $\text{Pb}^{2+}$ . Фильтрат (раствор хлорида свинца) делят на три части и к одной из них приливают раствор иодида калия – образуется желтый осадок  $\text{PbI}_2$ , который при нагревании растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов; к другой части фильтрата приливают раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  – образуется желтый осадок  $\text{PbCrO}_4$ ; к третьей части приливают раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – образуется белый осадок  $\text{PbSO}_4$ .

Открытие  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ . К оставшемуся на фильтре осадку (смесь  $\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) приливают раствор аммиака; почернение осадка – признак наличия в нем ртути. Серебро под действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  переходит в раствор (фильтрат) в виде комплексной соли  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .

Открытие  $\text{Ag}^+$ . Фильтрат, содержащий комплексную соль  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , делят на две части и к одной из них приливают раствор  $\text{KI}$ , а к другой - 4-5 М азотную или разбавленную соляную кислоту до явно кислой реакции. При наличии в этом фильтрате серебра из него выпадают (разрушение комплекса): в первом случае - желтый осадок иодида серебра  $\text{AgI}$ , во втором - белый осадок (в виде мути) хлорида серебра.

### **Контрольные вопросы**

1. Действие группового реагента на катионы второй аналитической группы. Напишите уравнения реакций.
2. Краткая характеристика свойств хлоридов серебра, свинца (II) и ртути (I). Напишите уравнения реакций и объясните механизм действия раствора аммиака на хлориды серебра и ртути (I).
3. Реакции катиона серебра и аналитические особенности каждой реакции. Напишите уравнения реакций.
4. Реакции катиона свинца (II). Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения. Какую из реакций можно назвать специфической?
5. Особенности реакций катиона ртути (I). Напишите уравнения реакций. Какую реакцию можно использовать для открытия  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  из смеси катионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ?
6. Составьте схему дробного хода анализа катионов второй аналитической группы.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3**

### **Третья аналитическая группа катионов (группа серной кислоты)**

#### **Общая характеристика группы**

Третья аналитическая группа включает ионы щелочно-земельных элементов. Сюда относятся катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

Атомы щелочноземельных элементов имеют на внешнем энергетическом уровне  $s^2$ -электроны. После отдачи этих электронов образуются двухзарядные катионы с электронной конфигурацией благородных газов с 8-электронным внешним подуровнем. Это обуславливает их устойчивость, т. е. слабую поляризуемость, а следовательно, ионный характер связей в их неорганических соединениях. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в водных растворах бесцветны.

Химические и физические свойства катионов третьей аналитической группы изменяются в порядке увеличения атомной массы и размера ионного радиуса. Так, ионизационные потенциалы постепенно от кальция к барию уменьшаются, а стандартные электродные потенциалы растут. В соответствии с этим изменяются и химические свойства катионов, в частности растворимость их солей. Например, растворимость сульфатов, хроматов и др. уменьшается в ряду:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ , а растворимость фторидов изменяется в обратном направлении.

Это можно объяснить изменением структуры кристаллов, а, следовательно, изменением и энергии кристаллических решеток.

Гидроксиды катионов третьей группы относятся к сильным щелочам. Растворимость и сила гидроксидов повышается от  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  к  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Групповым реагентом катионов третьей аналитической группы является разбавленная серная кислота, осаждающая ионы этой группы в следующей последовательности:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ . Сульфат бария, стронция и кальция не растворяются в соляной, азотной и уксусной кислотах. Осадки  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  обладают различной растворимостью в воде, а именно: растворимость  $\text{BaSO}_4 = 0,0025$  г/л,  $\text{SrSO}_4 = 0,097$  г/л,  $\text{CaSO}_4 = 2,0$  г/л. Следовательно, при действии  $\text{SO}_4^{2-}$  – ионов на катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  первые два из них осаждаются в виде сульфатов практически полностью, а катионы  $\text{Ca}^{2+}$  в значительной мере (0.0116 г/л) остаются в растворе. Насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипсовая вода) используется как реактив для открытия катиона после удаления из анализируемой смеси катиона  $\text{Ba}^{2+}$ .

После осаждения катионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  из их смеси разбавленной серной кислотой необходимо проводить проверочную реакцию на полноту осаждения  $\text{CaSO}_4$ , чтобы «не потерять» ионы кальция. К раствору над осадками  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  добавляют смесь серной кислоты с этанолом. При этом растворимость  $\text{CaSO}_4$  уменьшается, и кальций практически полностью переходит из раствора в осадок.

Кальций, стронций и барий входят в главную подгруппу второй группы периодической системы Д. И. Менделеева. Первые члены этой подгруппы – бериллий и магний. Но ионы  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  вследствие малых размеров ионных радиусов ( $\text{Be}^{2+}$  – 0,034 нм и  $\text{Mg}^{2+}$  – 0,074 нм) и относительно большого заряда их ядер обладают другими свойствами в сравнении со свойствами катионов третьей группы.

Так, в химических соединениях бериллия преобладают ковалентные связи, которые характерны и для некоторых соединений магния. Ионы  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  не осаждаются разбавленной серной кислотой. Гидроксид бериллия  $\text{Be}(\text{OH})_2$  обладает амфотерными свойствами, поэтому бериллий целесообразно отнести к четвертой аналитической группе катионов.

Гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  является слабым основанием, малорастворимым в воде ( $1 \cdot 10^{-4}$  г/л). Он осаждается из растворов солей магния едкими щелочами и гидроксидом аммония, поэтому магний отнесен к пятой аналитической группе катионов.

Соли, образованные катионами третьей аналитической группы и анионами сильных кислот, практически не подвергаются гидролизу.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие катионы относятся к третьей аналитической группе? Их электронная конфигурация и положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

2. Физические и химические свойства катионов третьей аналитической группы и их соединений.

3. Действие группового реагента на катионы третьей аналитической группы. Напишите уравнение реакций и дайте сравнительную характеристику продуктам реакции.

4. Почему катионы бериллия и магния не относят к третьей аналитической группе?

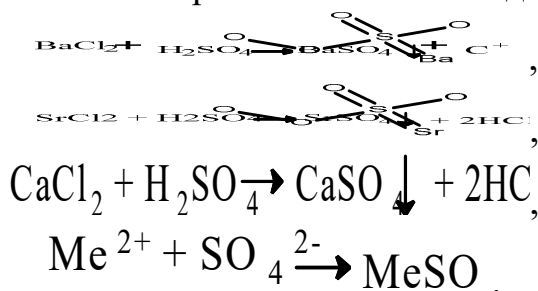
### Общеаналитические реакции катионов третьей аналитической группы

Специфических реакций на каждый катион группы серной кислоты нет за исключением окрашивания пламени горелки солями стронция. Поэтому обнаружение катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  проводится, как правило, при помощи общеаналитических реакций.

Получающиеся в результате этих реакций мало- или труднорастворимые соединения по внешнему виду отличить друг от друга визуально невозможно; по своим химическим свойствам эти соединения также сходны. Однако многие из них очень сильно различаются своей растворимостью в воде, а некоторые – в органических растворителях. На различных значениях произведений растворимости основано отделение катионов третьей группы друг от друга и последующее обнаружение их из растворов.

Со всеми минеральными кислотами за исключением азотной и галогеноводородных кислот катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  образуют малорастворимые или практически нерастворимые соли; из концентрированных растворов они осаждаются едкими щелочами в виде гидроксидов  $Me(OH)$ .

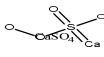
1. Разбавленная серная кислота  $H_2SO_4$  и растворы ее солей образует с катионами  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  белые кристаллические осадки:



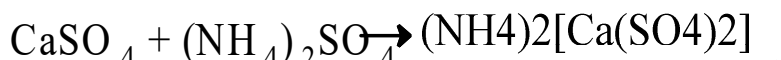
Опыт. Возьмите три пробирки, прибавьте по 3-5 капель растворов солей: в первую – хлорида бария, во вторую – хлорида стронция, в третью – хлорида кальция, прилейте в каждую из них по 3 капли раствора серной кислоты, нагрейте на водяной бане и наблюдайте за образованием осадков.

С повышением температуры растворимость солей  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$  и  $CaSO_4$  изменяется мало, более полное осаждение происходит при стоянии в течение 20 мин. Обратите внимание на скорость выпадения осадков при

комнатной температуре. Проверьте растворимость сульфатов в соляной и азотной кислотах.

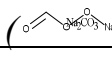
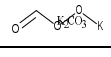
После охлаждения в пробирку, содержащую сульфат кальция , добавьте 5 капель ацетона или этилового спирта. Что наблюдаете? Объясните. Эту реакцию используют для открытия  $\text{Ca}^{2+}$  в анализируемой смеси  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  после удаления из раствора катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

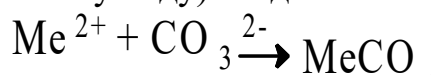
В отличие от  и  растворимость сульфата кальция в значительной степени повышается в присутствии сульфата аммония. При этом образуется неустойчивая комплексная соль состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$  :



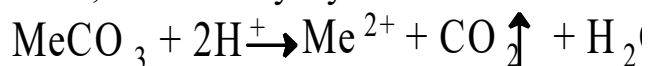
Эту реакцию используют в анализе смеси катионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  для разделения катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  после предварительного удаления  $\text{Ba}^{2+}$ .

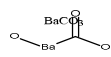
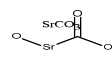
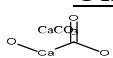
Следует отметить, что сульфат-ионы образуют осадки только с ионами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , а с катионами других аналитических групп в пределах тех концентраций, с которыми обычно приходится иметь дело в практических работах по аналитической химии,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы осадков не образуют. Поэтому разбавленная серная кислота является типичным групповым реагентом на катионы бария, стронция и кальция, а также свинца.

2. Карбонаты натрия, калия и аммония (,  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) осаждают катионы бария, стронция и кальция в виде белых кристаллических (малохарактерных по внешнему виду) осадков:

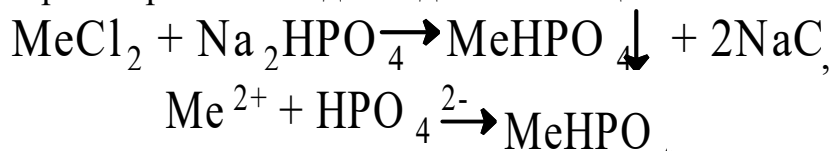


Все эти осадки практически в воде нерастворимы, но легко растворяются в соляной, азотной и уксусной кислотах:



Опыт. В каждой из трех пробирок получите осадки ,  и . Проверьте растворимость этих осадков в  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Карбонат-ионы образуют осадки со всеми катионами и остальных аналитических групп (кроме первой).

3. Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  образует с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  практически нерастворимые в воде осадки белого цвета:



Все эти осадки легко переходят в раствор при действии на них соляной, азотной и уксусной кислот. Проведите соответствующие опыты.

Фосфат-ионы образуют также осадки со всеми катионами остальных групп (кроме первой).

4. Хромат калия  $K_2CrO_4$  с катионами бария и стронция образует желтые кристаллические осадки  $Cl-Ba-CrO_4$  и  $Cl-Sr-CrO_4$ , которые в воде практически нерастворимы (растворимость  $Cl-Ba-CrO_4 = 1,55 \cdot 10^{-5}$ , а  $Cl-Sr-CrO_4 = 4,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л), но легко переходят в раствор под действием растворов  $Cl$  и  $HNO_3$ :



Выполните следующие опыты: получите осадки  $Cl-Ba-CrO_4$  и  $Cl-Sr-CrO_4$  капельным методом, испытайте растворимость полученных осадков в и .

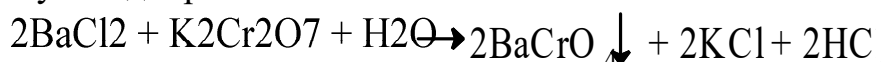
Катионы кальция  $Ca^{2+}$  с хроматом калия осадка не образуют (растворимость  $Cl-Ca-CrO_4 = 1,15$  моль/л).

Отличительной способностью  $Cl-Sr-CrO_4$  в сравнении  $Cl-Ba-CrO_4$  с является то, что хромат стронция растворяется не только в  $Cl$  и  $HNO_3$ , но и в уксусной кислоте, в то время как  $Cl-Ba-CrO_4$  в этой кислоте не растворяется.

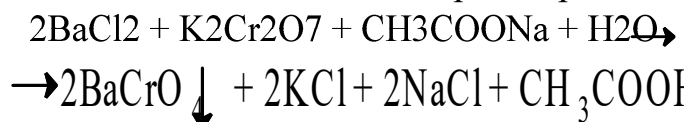
Следовательно, если на смесь катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  подействовать хроматом калия  $K_2CrO_4$  в присутствии уксусной кислоты, то только катионы бария выпадут в осадок в виде  $Cl-Ba-CrO_4$ , а ионы  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  останутся в растворе. Это свойство катионов  $Ba^{2+}$  используется для отделения бария от стронция и кальция в анализируемой смеси.

Хромат-ионы являются общепроаналитическим реактивом для большинства катионов остальных групп.

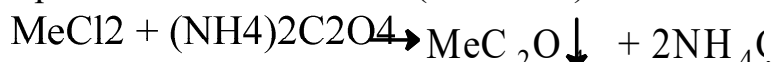
Аналогично хромату калия  $K_2CrO_4$  с катионами  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  взаимодействует и дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ :

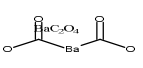
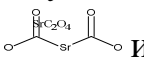
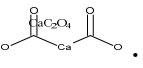


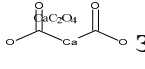
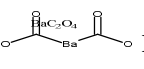
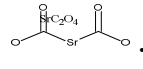
В этой реакции выделяется кислота ( $Cl$ ). Поэтому осаждение бария будет неполным. Если же осаждение проводить в присутствии ацетата натрия  $CH_3COONa$ , который будет нейтрализовать выделяющуюся соляную кислоту ( $HCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH + NaCl$ ), то катионы бария перейдут в осадок полностью, а катионы стронция  $Sr^{2+}$  практически осаждаются не будут, т. к. в уксусной кислоте  $Cl-Sr-CrO_4$  легко растворяется:



5. Оксалат аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$  с катионами бария, стронция и кальция образует белые кристаллические осадки (оксалаты):



**Опыт.** Возьмите три пробирки, прибавьте по 3-5 капель растворов солей бария, стронция и кальция, добавьте в каждую из них по 3-5 капель раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Выпадают осадки ,  и .

Наиболее полно осаждаются катионы кальция, так как растворимость  значительно меньше растворимости  и .

Растворимость

$$\text{BaC}_2\text{O}_4 = 0,00040 \text{ моль/л}$$

$$\text{SrC}_2\text{O}_4 = 0,00025 \text{ моль/л}$$

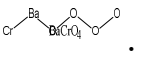
$$\text{CaC}_2\text{O}_4 = 0,00005 \text{ моль/л}$$

Все эти осадки хорошо растворяются в соляной и азотной кислотах. В уксусной кислоте оксалат кальция практически нерастворим, а оксалаты бария и стронция растворяются заметно.

Из всех общепроаналитических реакций взаимодействие ионов кальция с оксалат-ионами является наиболее чувствительной, дающей возможность открывать их из анализируемых растворов с ничтожно малой концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$  (следы). Эта реакция, как правило, используется для обнаружения из очень разбавленных нейтральных или уксуснокислых растворов.

Мешают этой реакции катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

### Реакции катиона бария

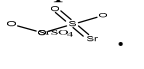
Специфических и особо характерных реакций на катионы бария нет. Из общепроаналитических реакций наиболее характерной является взаимодействие иона  $\text{Ba}^{2+}$  с хроматом калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в уксуснокислой среде, при этом образуется практически нерастворимый желтый осадок . Этой реакцией и пользуются для обнаружения в анализируемых растворах.

Открытие  $\text{Ba}^{2+}$  этой реакцией возможно в присутствии катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Не мешают этой реакции катионы первой группы, а также катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .

1. Окрасивание пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

### Реакции катиона стронция

Катион не имеет специфических реакций, поэтому открытие стронция из растворов его солей является наиболее затруднительным в сравнении с открытием других элементов.

1. Гипсовая вода (насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) образует с катионом  $\text{Sr}^{2+}$  осадок сульфата стронция .

**Опыт.** В пробирку налейте 3-5 капель раствора соли стронция, добавьте 5-6 капель гипсовой воды, нагрейте на водяной бане и наблюдайте образование осадка. Так как осадок образуется не сразу, то следует дать постоять смеси 15-20 минут.

Реакция с гипсовой водой может применяться при отсутствии катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и других катионов, образующих осадки с сульфат-ионами.

2. Окрашивание пламени. Соли стронция окрашивают бесцветное пламя горелки в карминово-красный цвет. Эта реакция чрезвычайно чувствительна, но вследствие большой летучести солей стронция окраска пламени очень непродолжительна, а при малых концентрациях солей в растворе даже трудно улавливается.

### Реакции катиона кальция

Для открытия катиона кальция используют общепроаналитические реакции. Так, при отсутствии катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  катион  $\text{Ca}^{2+}$  можно открыть, действуя на него раствором оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . При этом выпадает белый кристаллический осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Допускается колебание pH смеси от 5 до 8.

Если в смеси присутствуют катионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , то, действуя на смесь раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , осаждают стронций в виде  $\text{SrSO}_4$ , кальций остается в растворе. Отделяют осадок от раствора, и к раствору добавляют ацетон или спирт. Появление осадка укажет на присутствие кальция в анализируемой смеси.

#### 1. Микрорископическая реакция

Опыт. К капле раствора соли кальция на предметном стекле прибавьте каплю 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и упарьте до появления каймы по краю капли. Рассмотрите под микроскопом игольчатые кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , собранные в пучки (рис. 1).

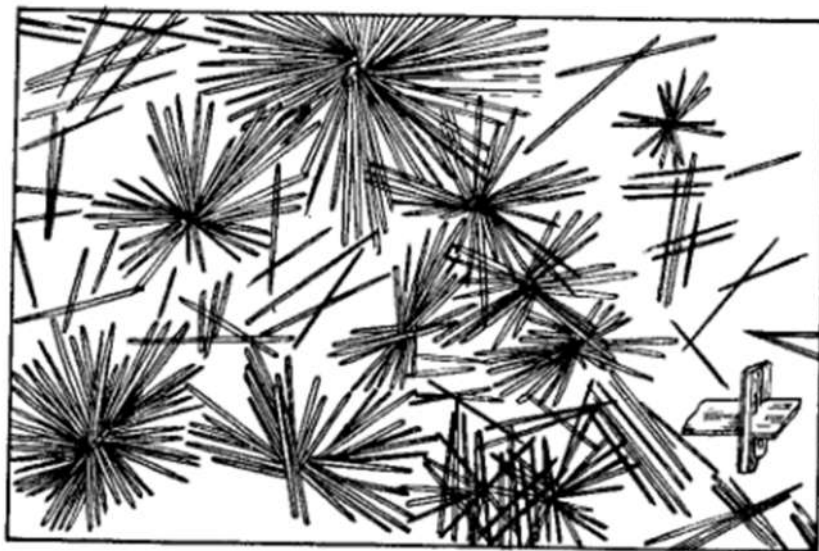


Рис. 1. Кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующиеся из разбавленных растворов

1. Мурексид. Органический краситель мурексид  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$  в щелочной среде образует с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  растворимый комплекс красного цвета.

Опыт. К 4-5 каплям раствора соли кальция прибавьте 1-2 капли 2М раствора гидроксида натрия и несколько крупинок сухого мурексида (вернее, смеси его с хлоридом натрия в соотношении 1:100). Можно пользоваться и свежеприготовленным водным раствором мурексида, но он малоустойчив, быстро приходит в негодность.

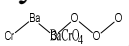
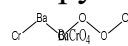
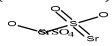
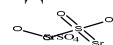
С ионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  мурексид дает фиолетовое окрашивание.

2. Окрашивание пламени. Пламя горелки окрашивается летучими солями кальция в кирпично-красный цвет.

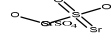
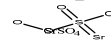
### Контрольная задача

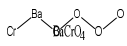
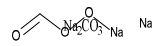
**Анализ смеси катионов третьей аналитической группы.**

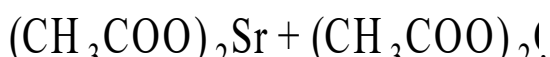
**Систематический ход анализа**

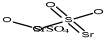
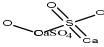
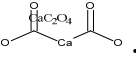
К 1-0,5 мл полученного для анализа раствора приливают 1-0,5 раствора уксусной кислоты и 1-0,6 мл  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Образование при этом осадка указывает на наличие в растворе катионов бария. После этого таким же путем осаждают катионы бария из 3-4 мл анализируемого раствора, и осадок  отфильтровывают. Затем фильтрат от  нагревают до 60-70°C, пробуют на полноту осаждения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и из отдельной порции его (1-2 мл) открывают  $\text{Sr}^{2+}$  гипсовой водой. При этом следует учесть, что осадок  от действия гипсовой воды выпадает очень медленно и при нагревании. Поэтому наблюдение за выпадением осадка  необходимо вести в течение 20-30 мин.

Если в растворе ионов  $\text{Ba}^{2+}$  не обнаружено, то  $\text{Sr}^{2+}$  открывается гипсовой водой непосредственно из анализируемого раствора.

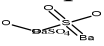
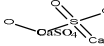
Полученный в том и другом случае осадок  проверяют на окрашивание пламени горелки. Для этого осадок  тщательно промывают разбавленной соляной кислотой, берут небольшое количество его на ушко платиновой проволоки и вносят его на пламя горелки. Карминово-красное окрашивание пламени будет указывать на наличие в осадке стронция.

После обнаружения катионов стронция к полученному фильтрату (от осадка ) приливают равный объем раствора , и образовавшийся при этом осадок  $\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3$  отфильтровывают и промывают. Затем этот осадок на фильтре обливают 3-5мл разбавленной уксусной кислоты, собирая полученный фильтрат (уксуснокислый раствор стронция и кальция) в отдельную пробирку. Если осадок полностью не растворится, его на фильтре вновь обливают не уксусной кислотой, а полученным фильтратом. Повторное обливание осадка одной и той же порцией продолжать до тех пор, пока он полностью перейдет в раствор в виде смеси ацетатов:



Полученный таким образом уксуснокислый раствор стронция и кальция обрабатывают при нагревании (60-70°C) раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , осадок  отфильтровывают, фильтрат делят на две части, и в одной из них открывают  $\text{Ca}^{2+}$  спиртом или ацетоном, а в другой – оксалатом аммония. При наличии в фильтрате  $\text{Ca}^{2+}$  в обоих случаях выпадают осадки:  или соответственно .

### Контрольные вопросы

1. Назовите общепроаналитические реакции на катионы третьей аналитической группы и дайте им сравнительную характеристику. Напишите уравнения реакций.
2. Какие условия необходимы для проведения реакции между катионами третьей аналитической группы и сульфат-ионами?
3. Как достигнуть полноты осаждения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  из растворов в виде сульфата?
4. Можно ли разделить катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ?
5. Назовите реакции открытия катионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Укажите условия их проведения.
6. Сущность систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы.
7. Задача. Какова должна быть минимальная концентрация хлорида кальция и серной кислоты, чтобы при смешении равных объемов выпал осадок сульфата кальция? Ответ:  $>0,01$  моль/л.
8. Задача. Вычислить произведение растворимости сульфата бария , если в 1 л насыщенного раствора содержится 0,0025 г . Ответ:  $1,1 \cdot 10^{-10}$ .
9. Задача. Вычислить растворимость  в чистой воде и в 0,1 М раствора  $\text{KNO}_3$ . Ответ:  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

### Контрольная задача

#### Анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп

Анализируемый раствор смеси катионов первых трех групп часто содержит осадок хлоридов свинца (II), серебра и ртути (I), или сульфатов бария, стронция, кальция и свинца, или то и другое вместе. Прежде чем приступить к анализу такого раствора, осадок от него предварительно отфильтровывают и анализируют отдельно. Фильтрование следует проводить на двух фильтрах (воронках). Фильтры с осадками сохранить для

последующих испытаний. Это осадки I и II. Полученные фильтраты объединяют и анализируют их как раствор без осадка.

Работа с осадком. В осадке, полученном от фильтрования анализируемого раствора, на первом фильтре (осадок I) открывают  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  из их хлоридов. Для этого осадок I промывают горячей водой и в фильтрате открывают  $\text{Pb}^{2+}$  иодидом калия; затем этот же осадок на фильтрате обрабатывают раствором аммиака и из аммиачного фильтрата открывают  $\text{Ag}^+$  разрушением комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  растворами KI или  $\text{HNO}_3$ . Если при обработке аммиаком осадок на фильтрате почернел – в нем имеется ртуть (I) (см. Анализ смеси катионов второй аналитической группы).

Осадок II (осадок со второго фильтрата) переносят в стакан или фарфоровую чашку, приливают 4-5 мл 0,5M раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и в течение 5-7 мин кипятят. Затем содержимое стакана (чаши) разбавляют дистиллированной водой до первоначального объема, дают осадку отстояться и прозрачную жидкость с осадка сливают (этот процесс называют декантацией). После этого к осадку снова приливают 4-5 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , кипятят 5-7 мин, осадок промывают теплой водой до полного удаления из него сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (проба промывной воды с  $\text{BaCl}_2$ ). Промытому осадку, содержащему уже не сульфаты, а карбонаты, приливают несколько капель разбавленной уксусной кислоты (до полного растворения карбонатов) и полученный при этом раствор ацетата бария, стронция, кальция и частично свинца собирают в отдельную пробирку. Затем приливают к этому раствору иодид калия (для досаждения  $\text{Pb}^{2+}$ ), осадок фильтруют, а из фильтрата открывают  $\text{Ba}^{2+}$  хроматом калия,  $\text{Sr}^{2+}$  - гипсовой водой (после удаления из фильтрата ионов  $\text{Ba}^{2+}$  при помощи  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  - оксалатом аммония (после удаления из фильтрата  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  сульфатом аммония (см. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы)).

**Работа с анализируемым раствором без осадка  
(или освобожденным от осадка)**

*Таблица 1*

**Схема систематического хода анализа смеси катионов первой, второй и третьей групп**

| Анализируемый раствор без осадка                                                       |                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Из отдельной порции (5-10 капель) открывают $\text{NH}_4^+$ кипячением с $\text{NaOH}$ | Приливают $\text{HCl}$ и фильтруют. |

Осадок:  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  анализируют по схеме анализа второй группы

| Фильтрат (солянокислый): $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ . |                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Из отдельной порции открывают $\text{Pb}^{2+}$ иодидом калия                                                                                          | Приливают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фильтруют. |

Осадок  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ .  $\text{PbSO}_4$  – переводят в карбонаты (см. Работа с осадком II), из уксуснокислого раствора открывают:  
а)  $\text{Ba}^{2+}$  - хроматом калия,  
б)  $\text{Sr}^{2+}$  (после осаждения  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaCrO}_4$ ) – гипсовой водой и на окрашивание пламени горелки

Фильтрат.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Открытие  $\text{Ca}^{2+}$ : к отдельной порции фильтрата (доосаждение  $\text{CaSO}_4$ ) приливают спирт или ацетон.  
Открытие  $\text{Na}^+$ : к отдельной порции фильтрата приливают раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (для нейтрализации и осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  в виде  $\text{CaCO}_3$ ), фильтруют, из фильтрата открывают  $\text{Na}^+$  действием  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Если фильтрат получился разбавленный, его концентрируют.  
Открытие  $\text{K}^+$ : отдельную порцию фильтрата выпаривают в фарфоровой чашке и сухой остаток слегка прокаливают до полного удаления  $\text{NH}_3$  (проба на реактив Несслера).  
Растворяют этот осадок в небольшом объеме горячей воды, приливают раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (для осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  в виде  $\text{CaCO}_3$ ), фильтруют, к фильтрату приливают  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до слабокислой реакции и открывают из него  $\text{K}^+$  действием  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  или  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

### Четвертая аналитическая группа катионов (группа гидроксидов, растворимых в избытке щелочей)

#### *Общая характеристика группы*

К четвертой группе относятся  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и ионы  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+5}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$ , гидроксиды которых обладают амфотерностью. Амфотерностью, как правило, обладают элементы, атомы которых имеют вакантные р- или d-электронные орбитали, способные заполняться электронами. Заполнение вакантных р-орбиталей электронами идет в основном за счет образования ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму, в результате образуются устойчивые гидро- (аква-) и гидроксокомплексы с максимально насыщенными связями атомов.

В периодической системе Д.И. Менделеева амфотерные элементы занимают средние места в периодах по диагонали из верхнего левого угла (от бериллия) к нижнему правому углу (к астату). Типичные элементы, образующие амфотерные соединения: бериллий, алюминий, хром, цинк, германий, мышьяк, олово, сурьма, свинец и др. У атомов этих элементов не достроены р-орбитали. Исключение составляет хром, у которого внешний слой имеет  $3d^5 4s^1$ - электронную конфигурацию; хром- переходный металл, обладающий способностью к комплексообразованию.

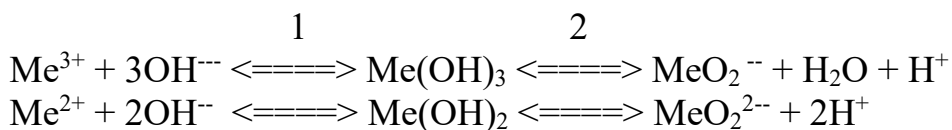
Гидратированный гидроксид хрома (III)  $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  в нейтральных и слабокислых средах образует гидро-ионы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , а в щелочных средах- хромиты  $\text{NaCrO}_2$  или гидроксо-ионы  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Из щелочных растворов этих ионов можно выделить кристаллические соединения состава  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$  или  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ .

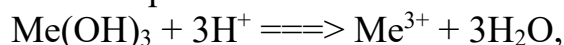
Гидратированный гидроксид хрома по своим свойствам близок к гидратированному гидроксиду алюминия и вместе с ним отделяется от катионов пятой и шестой аналитических групп. На этом основании хром отнесен к четвертой группе.

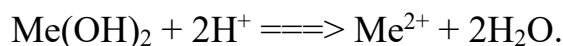
Цинк расположен в побочной подгруппе второй группы периодической системы. Ионы цинка имеют законченный 18-электронный внешний слой.

Алюминий и цинк обладают постоянной, а остальные элементы переменной степенью окисления. Щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ) образуют с катионами четвертой группы нерастворимые в воде гидроксиды  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , но растворимые в избытке щелочей, т.е. проявляющие амфотерные свойства. Эти гидроксиды диссоциируют по типу кислот и оснований:

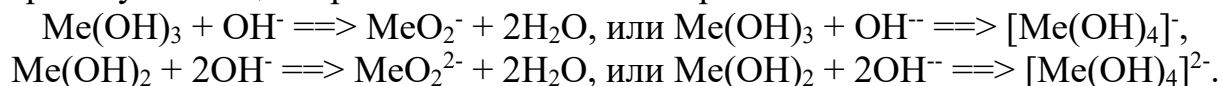


Кислоты подавляют диссоциацию гидроксидов по кислотному типу и смещают равновесие 1 справа налево :





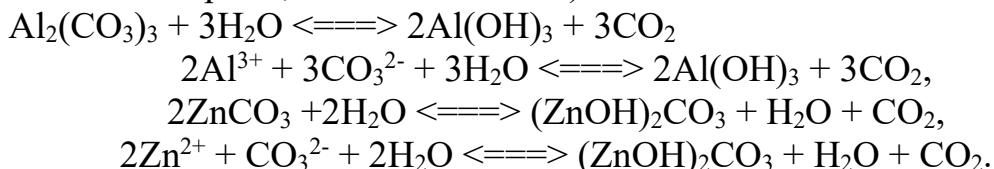
Сильные щелочи подавляют диссоциацию гидроксидов по основному варианту и смещают равновесие 2 слева направо



Комплексы  $[\text{Me}(\text{OH})_4]^-$  и  $[\text{Me}(\text{OH})_4]^{2-}$  можно рассматривать как гидратированные анионы  $\text{MeO}_2^-$  и  $\text{MeO}_2^{2-}$

Таким образом, при действии щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы четвертой группы, образуются осадки гидроксидов, легко растворяющиеся в избытке щелочей. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и в значительной степени- сурьмы). Поэтому избыток щелочи, дающий возможность отделить катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и частично третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Большинство солей катионов четвертой группы подвергается гидролизу (особенно соли хрома, алюминия цинка):



### ***Контрольные вопросы***

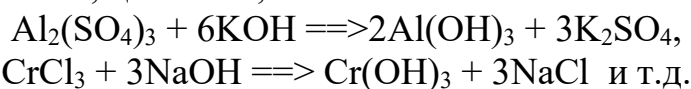
1. Какие катионы относятся к четвертой аналитической группе?
2. Положение элементов, образующих катионы четвертой группы в периодической системе Д.И. Менделеева, и электронная конфигурация атомов и ионов.
3. Назовите элементы, гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства.
4. Что называется амфотерностью? Покажите это на примере диссоциации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Укажите условия, влияющие на равновесие в системе «осадок амфотерного гидроксида – раствор».
5. Что является групповым реагентом четвертой группы и почему?
6. Какие катионы четвертой группы подвергаются гидролизу? Почему карбонаты алюминия и цинка гидролизуются практически необратимо? Напишите уравнения реакций гидролиза  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

### **Общеаналитические и групповые реакции катионов четвертой аналитической группы**

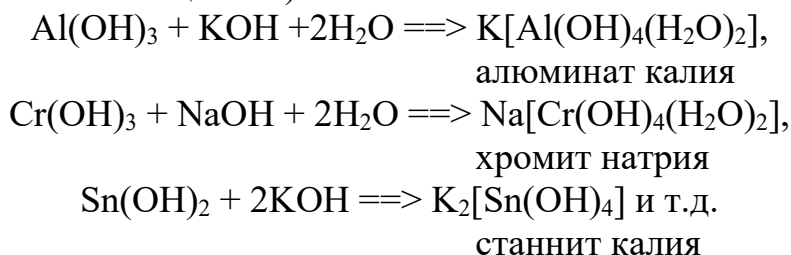
На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или характерные реакции из общеаналитических. Из всех этих катионов наиболее трудно обнаружить катионы алюминия.

1. Гидроксиды NaOH или KOH со всеми катионами четвертой группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроксидов, которые в

избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих солей хромитов, алюминатов, цинкатов, станнитов и станнатов:



И далее (в избытке щелочи):



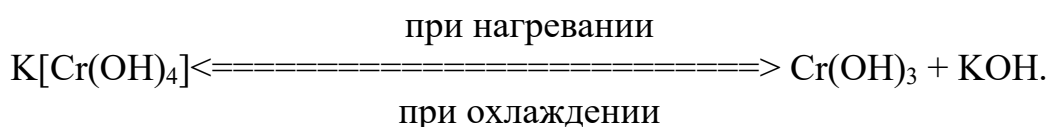
Опыт. Возьмите четыре пробирки. В первую прилейте 10 – 20 капель раствора соли алюминия, во вторую – хрома, в третью – цинка, в четвертую – олова (II); в каждую из них добавьте 5 – 6 капель раствора гидроксида натрия или калия. Наблюдайте за образованием осадка.

Гидроксиды алюминия, цинка и олова (II) белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску.

К полученным осадкам гидроксидов прилейте несколько капель избытка растворов NaOH или KOH; наблюдайте растворение осадков.

Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов алюминатов, цинкатов, хромитов и станнитов.

Опыт. К небольшой порции щелочного раствора, например, цинката, осторожно, по каплям, приливайте раствор HCl и наблюдайте образование осадка соответствующего гидроксида. Из всей группы соединений (алюминатов, цинкатов, хромитов и станнитов) хромиты обладают наиболее слабыми кислотными свойствами. Следовательно, хромиты являются довольно неустойчивыми: при кипячении они легко гидролизуются с образованием осадка гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  даже в слабощелочной среде.



Кислотные свойства  $\text{AlO}_2^-$  несколько сильнее, чем  $\text{CrO}_2^-$ . Поэтому алюминаты устойчивее хромитов и при нагревании полностью гидролизуются только в присутствии солей аммония:



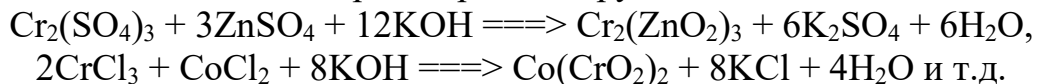
Цинкаты и в особенности станниты более устойчивые, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов при нагревании осадков не образуют.

Опыт. Возьмите пробирку со щелочным раствором алюмината и нагрейте без добавления соли аммония. Осадок не образуется. Добавьте в эту же пробирку несколько кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; нагрейте и наблюдайте образование осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Следует отметить одну особенность гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , а именно: свойство его соосаждать и соосаждаться вместе с гидроксидами других металлов и в связи с этим в присутствии некоторых катионов

(главным образом цинка, кобальта, никеля) почти полную нерастворимость его в избытке растворов щелочей.

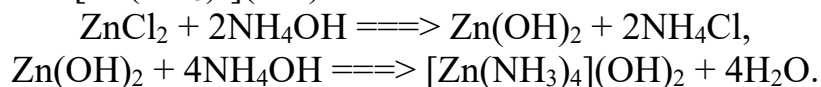
Подобное явление можно объяснить тем, что в указанных условиях хром осаждается не в форме  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , а в виде соответствующих его солей, например цинката хрома  $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ , хромита кобальта  $\text{Co}(\text{CrO}_2)_2$  и т.д., которые в избытке щелочей растворяются трудно:



Отмеченные особенности амфотерных гидроксидов нередко используют в анализе.

Так, например, если при действии на раствор, содержащий смесь катионов четвертой группы, разбавленным раствором щелочи окажется, что полученный вначале осадок в избытке щелочи не растворяется, - это является признаком того, что в растворе присутствуют и катионы хрома, и катионы цинка; если же осадок растворяется в избытке раствора щелочи, - один из этих катионов отсутствует.

2. Раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  с катионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  образует, как и растворы щелочей  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , осадки гидроксидов, из которых гидроксид цинка в отличие от других гидроксидов этой группы легко растворяются в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексной соли – аммиаката цинка  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ :

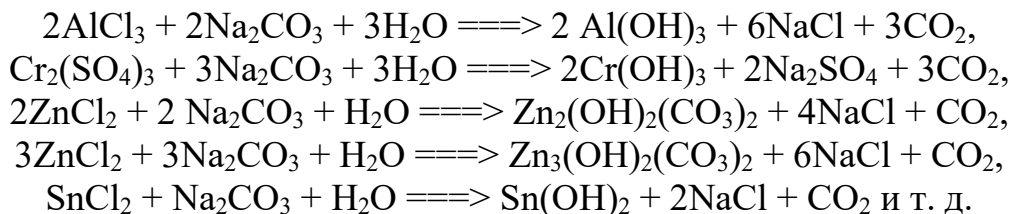


Опыт. Возьмите четыре пробирки. В первую пробирку прилейте 10 – 20 капель раствора соли алюминия, во вторую – хрома, в третью цинка, в четвертую – олова (II); в каждую из них добавьте несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и наблюдайте образование осадков гидроксидов.

В пробирку с гидроксидом цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  добавьте избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Наблюдайте растворение осадка.

Таким образом, если на смесь катионов четвертой группы действовать избытком аммиака, то катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}(\text{IV})$  при этом перейдут в осадок, а значительная часть цинка останется в растворе в виде  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

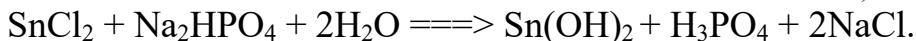
3. Карбонаты натрия и калия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) осаждают катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  в виде гидроксидов, а катионы цинка – в виде основных солей переменного состава:



Опыт. Возьмите четыре пробирки. В каждую из них поместите отдельно по 5 – 10 капель растворов солей алюминия, цинка, хрома и олова (II). Добавьте к ним по столько же капель раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Наблюдайте образование осадков.

Все эти осадки растворимы в избытке щелочей, а основные соли цинка, кроме этого, и в растворе аммиака (особенно легко – в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

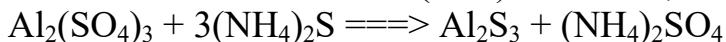
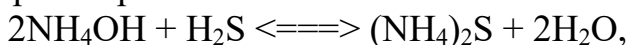
4. Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  осаждает катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в виде фосфатов, а  $\text{Sn}^{2+}$  - в виде гидроксида:



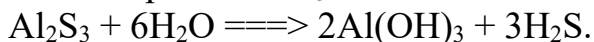
Образующиеся осадки легко растворяются в минеральных кислотах и щелочах, а фосфаты алюминия и хрома, кроме того, переходят в раствор под действием уксусной кислоты. Выполните эти опыты.

5. Сероводород (или сероводородная вода)  $\text{H}_2\text{S}$  осаждает из аммиачных растворов катионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , а также частично цинка; из уксуснокислых растворов  $\text{H}_2\text{S}$  осаждает только катионы  $\text{Zn}^{2+}$ , а из солянокислых – олова.

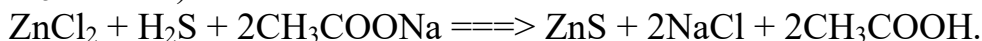
Из аммиачных растворов:



и далее идет полный гидролиз  $\text{Al}_2\text{S}_3$ :

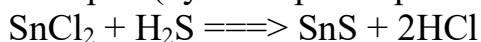


В уксуснокислой среде (нейтральный раствор в присутствии ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ):



Осадок  $\text{ZnS}$  белого цвета, легко растворяется в кислотах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Из солянокислых растворов (лучше при нагревании):



Осадок  $\text{SnS}$  бурого цвета.

#### Опыты.

1. К 3 – 5 каплям раствора соли алюминия добавьте аммиачный раствор  $\text{H}_2\text{S}$  (предварительно приготовьте смесь равных объемов, по 5 – 10 капель растворов  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Наблюдайте образование белого осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

2. Налейте в пробирку 3 – 4 капли раствора  $\text{ZnCl}_2$ , добавьте 2 – 3 капли раствора ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 5 – 7 капель сероводородной воды. Наблюдайте за образованием осадка. Проверьте pH раствора универсальной индикаторной бумажкой. При каком значении pH  $\text{ZnS}$  будет растворяться?

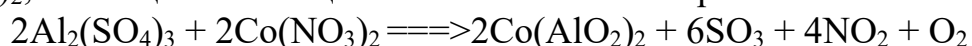
3. К 3 – 5 каплям солянокислого раствора  $\text{SnCl}_2$  или  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  прилейте столько же капель сероводородной воды. Наблюдайте образование осадков: бурого  $\text{SnS}$  или буровато – желтого  $\text{SnS}_2$ .

### **Реакции катиона алюминия $\text{Al}^{3+}$**

1. Ализарин в аммиачной среде образует с катионом  $\text{Al}^{3+}$  не растворимое в воде и уксусной кислоте соединение под названием алюминиевого лака, обладающего характерной оранжево – красной, а при значительных концентрациях алюминия – ярко – малиновой или темно-красной окраской. Предельная концентрация катиона  $\text{Al}^{3+}$  для этой реакции 10 мг/л.

Опыт. К 10 – 15 каплям раствора соли алюминия прилейте 3 – 4 капли раствора ализарина, 10 – 15 капель разбавленного раствора аммиака и нагрейте до кипения. Раствор принимает красновато – фиолетовый цвет (это окраска соединения ализарина с аммиаком). Затем к раствору прилейте равный объем уксусной кислоты, которая разрушает ализаринат аммония. Через 1- 2 мин из раствора выпадает оранжево – красного или малинового цвета хлопья алюминиевого лака. Реакцию можно выполнить капельным методом. На полоску фильтровальной бумаги нанесите 1-2 капли раствора хлорида алюминия, затем подержите 1 – 2 минуты над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Катион  $Al^{3+}$  осаждается в виде гидроксида  $Al(OH)_3$ . На полученное влажное пятно поместите каплю спиртового раствора ализарина и снова подержите в парах аммиака, при этом ализарин окрашивается в красновато – фиолетовый цвет, так как образуется ализаринат аммония. Для разрушения маскирующей окраски осторожно подсушите бумажку над пламенем горелки, окраска становится бледно-желтой, а пятно ализаринового лака приобретает розово-красный цвет. Присутствие катионов  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  мешает открытию катиона  $Al^{3+}$  таким способом, поэтому определение катиона  $Al^{3+}$  в этом случае проводят следующим образом: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора гексацианоферрата(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ , а затем в центр пятна вносят каплю исследуемого на катион  $Al^{3+}$  раствора. После этого получают пятно, состоящее из окрашенной центральной части и водянистого бесцветного кольца. Осадок содержит катионы  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  и частично катион  $Cr^{3+}$ , а катион  $Al^{3+}$  содержится в периферической части. Это пятно выдерживают над парами аммиака, который осаждает катион  $Al^{3+}$  в виде гидроксида  $Al(OH)_3$ . Затем пятно перечеркивают капилляром, содержащим ализарин, снова обрабатывают парами аммиака и высушивают, держа бумажку высоко над пламенем горелки. При наличии катиона  $Al^{3+}$  внешняя часть кольца в тех местах, которые перечеркнуты ализарином, окрашивается в оранжево-красный цвет. Открытию  $Al^{3+}$  этим способом мешают только  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ .

2. Нитрат кобальта  $Co(NO_3)_2$  дает с катионом  $Al^{3+}$  алюминат кобальта  $Co(AlO_2)_2$ , имеющий синий цвет и называемый тенаровой синью:



Опыт. Возьмите полоску фильтровальной бумажки, смочите ее исследуемым раствором и разбавленной азотной кислотой, подержите в токе теплого воздуха (над горелкой), смочите разбавленным раствором нитрата кобальта, а затем сожгите. При наличии катиона алюминия пепел, который получается при сжигании, имеет темно-синюю окраску. Проведению этой реакции мешают катионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .

### Реакции катиона хрома $Cr^{3+}$

Хром образует два ряда устойчивых солей: соли, содержащие катион  $Cr^{3+}$  ( $CrCl_3$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Cr(NO_3)_3$ ), и соли хромовой и дихромовой кислот (хроматы типа  $Na_2CrO_4$  и дихроматы  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и др.). Растворы,

содержащие катионы  $\text{Cr}^{3+}$ , имеют синюю окраску, хромат-ионы –  $\text{CrO}_4^{2-}$  желтую, дихромат-ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  – оранжевую.

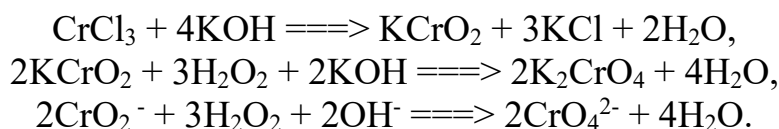
Из общепроаналитических реакций наиболее характерными являются, во-первых, соосаждение гидроксидов хрома и цинка в форме цинката хрома  $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$  и, во-вторых, реакция почти полного гидролиза хромитов при нагревании.

Однако реакции соосаждения и гидролиза хрома являются недостаточно чувствительными и, кроме того, ими можно пользоваться лишь в том случае, если в растворе присутствуют те катионы, которые со щелочами или не образуют осадок, или образуют амфотерные гидроксиды.

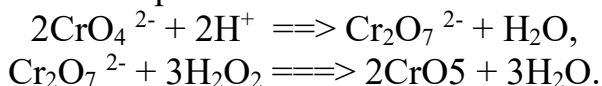
Наиболее характерными и в то же время специфическими реакциями на катионы хрома, дающими возможность открывать их в присутствии всех других катионов, являются реакции окисления  $\text{Cr}^{3+}$  до окрашенных соединений, таких как хроматы, дихроматы, пероксид хрома  $\text{CrO}_5$  и др.

### 1. Окисление пероксидом водорода $\text{H}_2\text{O}_2$

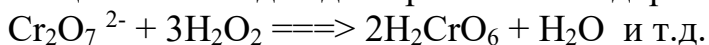
Опыт. К 10 каплям раствора соли хрома прилейте небольшой избыток раствора щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ), 3 – 5 капель пероксида и, не отфильтровывая осадок, раствор в течение 1 – 2 мин нагрейте до кипения, после чего отфильтруйте. Фильтрат приобретает желтый цвет за счет хромат-ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



После этого к охлажденному фильтрату добавьте 2 – 3 капли  $\text{H}_2\text{O}_2$  и избыток  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ , до перехода желтого цвета раствора в синий (цвет пероксида хрома  $\text{CrO}_5$ ). Синяя окраска быстро исчезает, так как  $\text{CrO}_5$  в кислых растворах неустойчив\* и вновь восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$ . Все указанные реакции можно выразить схемами:



Последняя реакция может идти до образования надхромовых кислот:

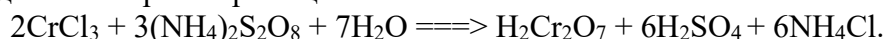


**\*Примечание:** чтобы пероксид  $\text{CrO}_5$  был устойчивым, к фильтрату добавляют после  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 капель эфира, раствор энергично встряхивают и, не давая ему отстояться, приливают избыток  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ . После отстаивания эфирное кольцо окрашивается в интенсивно синий цвет за счет образовавшегося  $\text{CrO}_5$ .

### 2. Окисление перманганатом калия $\text{KMnO}_4$ или персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Опыт. К 10 – 15 каплям раствора соли хрома прилейте 3 – 5 капель раствора  $\text{KMnO}_4$  (до интенсивной малиновой окраски), несколько капель  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$  и кипятите раствор до перехода малиновой окраски раствора в желтую ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) или оранжевую ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )\*. К охлажденному раствору прилейте  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который окисляет  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в  $\text{CrO}_5$ . Раствор окрашивается в синий цвет.

**\*Примечание:** В этой реакции малиновая окраска может исчезнуть и появиться бурый осадок гидроксида марганца  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  или марганцевой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ . Причина: взят избыток  $\text{KMnO}_4$ . Вместо  $\text{KMnO}_4$  при окислении хрома лучше пользоваться персульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , так как последний при своем восстановлении не образует осадков и его раствор бесцветный:



Минимальная открываемая концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  окислением их до надхромовых кислот равна 20 мг/л.

### Реакции катиона цинка $\text{Zn}^{2+}$

Из общепроаналитических реакций наиболее характерной, но не специфической, реакцией  $\text{Zn}^{2+}$  на является взаимодействие катионов цинка с сероводородом в уксуснокислой среде. Эта реакция является характерной, во-первых, потому, что  $\text{ZnS}$  практически нерастворим в кислоте и, во-вторых, дает возможность открывать следы катионов цинка.

Кроме того, на катионы  $\text{Zn}^{2+}$  имеются, хотя и менее чувствительные, но специфические реакции: 1) с дитизоном, 2) с нитратом кобальта (образование так называемой «римановой зелени»), 3) с тетрароданомеркуратом (II) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  (микрористаллоскопическая реакция) и 4) с гексацианоферратом (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

1. Раствор дифенилтиокарбазона (дитизона) в хлороформе или в четыреххлористом углероде дает с катионом  $\text{Zn}^{2+}$  внутрикомплексную соль красного цвета. Эта соль окрашивает в щелочной среде не только хлороформный слой, но и верхний – водный, что позволяет открывать данной реакции катион в присутствии других катионов.

Опыт. Налейте в пробирку 2 – 3 капли анализируемого раствора, добавьте 5 капель 2М раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок (если он образуется) отфильтруйте. Каплю фильтрата поместите на предметное стекло или в маленькую фарфоровую чашку и обработайте 2 – 3 каплями раствора дитизона в хлороформе, перемешивайте стеклянной палочкой до тех пор, пока весь растворитель не испарится. При наличии катиона  $\text{Zn}^{2+}$  водный раствор приобретает розовую или красную окраску. При отсутствии его, можно наблюдать появление желтой окраски, вызванной образованием дитизоната натрия. Если окрашивание наблюдается только в слое растворителя, то это еще не говорит о присутствии катиона.

#### 2. Открытие цинка в виде «римановой зелени»

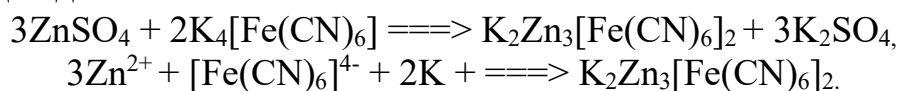
Опыт. Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , затем сжигают. При наличии катионов  $\text{Zn}^{2+}$  образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно – зеленую окраску («римановая зелень»), которая обуславливается образованием цинката кобальта  $\text{CoZnO}_2$ , обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  маскирующие своей окраской цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысока – не менее 100 мг/л цинка.

### 3. Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуратом (II) аммония.

**Опыт.** На предметное стекло поместите каплю исследуемого раствора, подкисленного уксусной кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , прибавьте каплю раствора тетрароданомеркурата (II) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ , рассмотрите кристаллы тетрароданомеркурата (II) цинка  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  под микроскопом.

Кристаллы из нейтральных или щелочных растворов имеют вид крестов и дендридов, а из подкисленных – вид треугольников или клиньев. Если анализируемые растворы очень разбавлены, то каплю такого раствора выпаривают на предметном стекле, а сухой остаток обрабатывают каплей реактива.

**4. Гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**  образует с катионами  $\text{Zn}^{2+}$  белый осадок двойной соли:



Эта реакция позволяет отличить катион  $\text{Zn}^{2+}$  от катиона  $\text{Al}^{3+}$ , если они присутствуют в анализируемом растворе вместе.

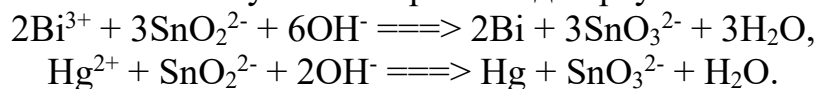
### **Реакции ионов $\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Sn(IV)}$**

Из общепроаналитических реакций практически ни одна не применяется для открытия ионов олова из его растворов. Открытие их производится специфическими реакциями, при этом используются восстановительные свойства катионов  $\text{Sn}^{2+}$ , а также их реакция с анилином и высокая гидролизуемость солей четырехвалентного олова. Если анализ основан на восстановительной способности  $\text{Sn}^{2+}$ , то редокс - реакции проводят в щелочной среде, так как редокс - потенциалы системы  $\text{Sn(IV)}/\text{SnO}_2^{2-}$  значительно ниже потенциала пары  $\text{Sn(IV)}/\text{Sn}^{2+}$ :  $E^\circ \text{Sn(IV)}/\text{SnO}_2^{2-} = -0,93 \text{ В}$ ;  $E^\circ \text{Sn(IV)}/\text{Sn}^{2+} = +0,15 \text{ В}$ . Следовательно, станнит-ион  $\text{SnO}_2^{2-}$  является более сильным восстановителем, чем катион  $\text{Sn}^{2+}$ .

Если требуется окислить  $\text{Sn}^{2+}$  в  $\text{Sn(IV)}$ , то для этого достаточно к раствору прилить несколько капель  $\text{H}_2\text{O}_2$  или хлорной воды и прогреть. При этом катионы  $\text{Sn}^{2+}$  немедленно окисляются до  $\text{Sn(IV)}$ .

**1. Соли висмута и ртути (II)** восстанавливаются катионами  $\text{Sn}^{2+}$ .

Если к щелочному раствору соли  $\text{Sn}^{2+}$  прилить раствор нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  или хлорида ртути (II)  $\text{HgCl}_2$  появляется черный бархатистый осадок металлического висмута или серый осадок ртути:

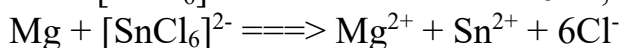
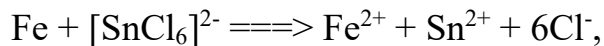


**Опыт.** В пробирку налейте 4-5 капель раствора, содержащего катионы  $\text{Sn}^{2+}$ , прибавьте 6-7 капель 2М раствора  $\text{NaOH}$ , отфильтруйте осадок, если он образуется. Возьмите 2-3 капли полученного щелочного раствора и добавьте 1-2 капли раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{HgCl}_2$ . Наблюдайте образование осадков.

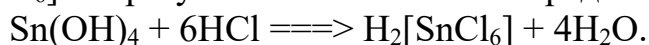
Этой реакции мешают ионы  $\text{Sb(III)}$ . Поэтому если в исследуемом растворе есть ионы  $\text{Sb(III)}$ , то открытие  $\text{Sn}^{2+}$  проводят в присутствии анилина.

Опыт. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , высушите, нанесите каплю исследуемого раствора и затем одну каплю анилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . При наличии в растворе катиона  $\text{Sn}^{2+}$  через некоторое время на бумаге появится темное пятно. Открытие катиона  $\text{Sn}^{2+}$  с анилином можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп, т. е. эта реакция является специфической.

2. Металлическое железо и металлический магний восстанавливают  $\text{Sn}(\text{IV})$  до  $\text{Sn}^{2+}$ :

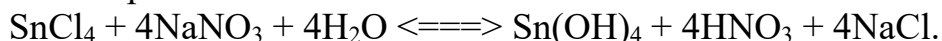


Комплекс  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  образуется в солянокислой среде:



Опыт. В пробирку налейте 4-5 капель раствора хлорида олова (IV)  $\text{SnCl}_4$ , добавьте 2 капли конц.  $\text{HCl}$  и бросьте две стружки металлического железа (или магния), нагревайте 3-4 мин на водяной бане. К полученному раствору добавьте 7-8 капель раствора щелочи и отфильтруйте осадок. К 2-3 каплям фильтрата добавьте 1-2 капли раствора нитрата висмута. Наблюдайте образование черного бархатистого осадка висмута.

3. Гидролиз солей олова. Наиболее полно протекает гидролиз солей четырехвалентного олова при нагревании и в присутствии нитратов, сульфатов или карбонатов:



Опыт. К 10 каплям раствора, содержащего  $\text{Sn}^{2+}$  прилить 5 капель соли ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), добавить 5 капель  $\text{H}_2\text{O}_2$  для окисления  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}(\text{IV})$  и слегка нагреть. Наблюдайте образование белого осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ .

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

### Контрольная задача

#### Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы

##### Схема систематического хода анализа

##### *Выделение и открытие катионов хрома*

К 1-2 каплям анализируемого раствора прилить равный объем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (до щелочной среды), 5-10 капель пероксида водорода и осторожно нагревать 3-5 мин. При этом хром окисляется до хромат-ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , которые придают раствору желтую окраску. Затем раствор с осадком отфильтровать. В фильтрат переходят хромат-ионы, и на фильтре остаются осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ .

Для открытия хрома к 5-10 каплям фильтрата прилить 3-5 капель  $\text{H}_2\text{O}_2$  и столько же капель  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ . При наличии в фильтрате хрома окраска его приобретает синий цвет (образование надхромовых кислот).

##### *Выделение и открытие катиона цинка*

Полученный осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  промыть дистиллированной водой на фильтре и растворить небольшим количеством разбавленной  $\text{HCl}$ , к раствору прилить избыток  $\text{NH}_4\text{OH}$  (до щелочной

реакции), добавить несколько кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагреть до кипения. При этом алюминий и олово переходят в осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , а цинк остается в растворе в виде  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Раствор с осадком отфильтровать и из отдельной порции фильтрата открыть  $\text{Zn}^{2+}$ : а) дитизоном, б) тетрадономеркуратом (II) аммония (микрокристаллоскопическая реакция) или г) нитратом кобальта (в виде "ринмановой зелени").

#### *Открытие алюминия и олова*

Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  растворить в небольшом количестве разбавленной  $\text{HCl}$  и из отдельных порций полученного раствора открыть:

АЛЮМИНИЙ: а) ализарином в аммиачной среде, б) получением "тенаровой сини" с  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ;

ОЛОВО: (после восстановления его до  $\text{Sn}^{2+}$ ) солями висмута или ртути (II), или другими характерными реакциями.

### **Контрольные вопросы**

1. Назовите общепроаналитические и групповые реакции катионов четвертой аналитической группы. Почему избыток щелочи является типичным групповым реагентом? Напишите уравнения реакций.

2. Влияние кислот и щелочей на процессы диссоциации амфотерных гидроксидов. Приведите примеры и напишите уравнения реакций.

3. Особенности щелочных растворов хромитов, алюминатов, цинкатов и станнитов. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. Способность катионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  к соосаждению. Ответ подтвердите уравнениями реакций. Как можно использовать это свойство  $\text{Cr}^{3+}$  в анализе?

5. Какой катион четвертой группы образует растворимое соединение с избытком  $\text{NH}_4\text{OH}$ ? Почему? Напишите уравнение реакции.

6. Особенности действия сероводорода на катионы четвертой группы в аммиачной, уксуснокислой и солянокислой средах. Напишите уравнения реакций.

7. Частные реакции катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}(\text{IV})$ . Какие из этих реакций можно считать реакциями "открытия", т.е. специфическими? Напишите уравнения реакций.

8. Подобрать несколько окислителей, которыми можно окислить катионы  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{CrO}_4$  или в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

9. В какой среде будет идти окисление  $\text{Cr}(\text{III})$  до  $\text{Cr}(\text{VI})$  при взаимодействии его: а) с пероксидом водорода, б) с перманганатом калия? Напишите уравнения реакций.

10. Назовите окислители для  $\text{Sn}^{2+}$ . Ответ мотивируйте, используя значения редокс - потенциалов соответствующих редокс - систем.

11. Какова будет реакция растворов солей, формулы которых  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

12. Вычислить степень гидролиза, константу гидролиза и pH 1M раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

13. Вычислить константы и степени гидролиза по всем ступеням  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в 0,1M растворе соли.

14. Составьте схемы анализа смеси катионов: а)  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ; б)  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ .
15. Как разделить смесь катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ?
16. Как разделить катионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ ? Предложите несколько вариантов.
17. Используя два реактива  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , как отделить  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  от  $\text{Sn}^{2+}$ ?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7**

### **Пятая аналитическая группа катионов**

#### **(группа гидроксидов, не растворимых в щелочах)**

#### ***Общая характеристика группы***

К пятой аналитической группе катионов относятся ионы переходных элементов семейства железа:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , а также  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , осаждаемые растворами щелочей  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ .

В атомах элементов этой группы, таких как марганец и железо, происходит достройка третьего электронного слоя от 8 до 18 электронов, сурьма и висмут имеют либо законченные 18-электронные внешние слои, либо оболочки, содержащие 18+2 электронов в двух наружных слоях.

Переходные элементы являются типичными металлами; за некоторыми исключениями ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Mg}$ ) проявляют переменную степень окисления, вследствие чего способны вступать в реакции окисления-восстановления; их ионы и соединения, как правило, окрашены; наличие частично заполненных d-подуровней обуславливает их тенденцию к комплексообразованию. Все эти особенности переходных элементов используются в качественном анализе.

Пятая аналитическая группа катионов характеризуется тем, что их гидроксиды, кроме сурьмы  $\text{Sb(III)}$ , не обладают амфотерностью и не образуют растворимых комплексных аммиакатов.

Этим свойством нерастворимости гидроксидов в щелочах обладают только катионы пятой группы. Поэтому щелочь ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ) является типичным групповым реактивом.

Нитраты, хлориды и сульфаты железа (II, III), марганца (II) и магния в воде хорошо растворимы. Следовательно, их гидроксиды легко переходят в раствор под действием азотной, соляной и серной кислот.

Реакции открытия катионов пятой группы основаны на реакциях окисления-восстановления ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ) или на реакциях комплексообразования ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), или же на реакциях гидролиза ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ).

#### ***Контрольные вопросы***

1. Какие катионы относятся к пятой аналитической группе в кислотно-основной системе?

2. Особенности электронной конфигурации атомов элементов, которые образуют пятую аналитическую группу катионов.

3. Что является групповым реагентом на катионы пятой аналитической группы? Почему? Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

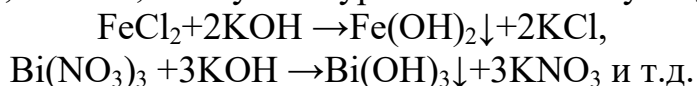
4. Особенности гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Как можно использовать эти особенности в анализе?

5. Какие типы реакций лежат в основе открытия катионов пятой группы?

6. Какие катионы пятой группы окрашены в растворах?

### **Общеаналитические и групповые реакции катионов пятой аналитической группы**

1. Гидроксиды  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  осаждают из растворов солей железа, марганца, магния, висмута и сурьмы соответствующие гидроксиды:



Опыт 1. В каждую из 6-ти пробирок поместите по 5-10 капель растворов солей  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}(\text{III})$ , добавьте такой же объем раствора гидроксида  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ . Наблюдайте образование осадков гидроксидов соответствующих металлов.

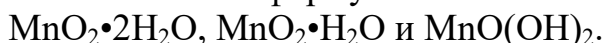
Опыт 2. Повторите опыт 1, но вместо  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  возьмите раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Получающиеся при этом гидроксиды обладают следующими свойствами.

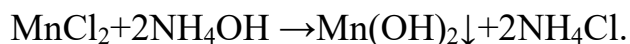
*Гидроксид железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$*  зеленоватого цвета, на воздухе и особенно при нагревании быстро окисляется до гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  бурого цвета. Гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  сравнительно легко растворяется в  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Отсюда следует, что катионы  $\text{Fe}^{2+}$  из растворов его солей гидроксидом аммония осаждаются не полностью.

*Гидроксид железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$*  бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив.

*Гидроксид марганца (III)  $\text{Mn}(\text{OH})_3$*  белого цвета, на воздухе буреет, окисляясь до гидроксида марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ; этому гидроксиду приписывают также формулы



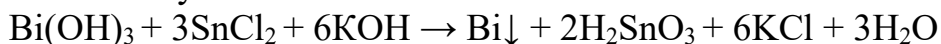
*Гидроксид марганца (II)* растворим в солях аммония, вследствие чего при взаимодействии  $\text{Mn}^{2+}$  с растворами аммиака осаждение марганца будет неполным:



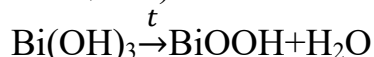
Если в ходе анализа смеси катионов образуется диоксид марганца  $\text{MnO}_2$ , то использование его нерастворимости в азотной кислоте дает возможность отделить марганец от остальных катионов не только пятой, но и других аналитических групп.

Гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  белого цвета, на воздухе и при нагревании в водном растворе не изменяется. Гидроксид магния в солях аммония легко растворяется, вследствие чего из растворов солей аммония магний осаждается не полностью.

Гидроксид висмута  $Bi(OH)_3$  белого цвета, на воздухе не изменяется; при действии восстановителей  $Sn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $SO_3^{2-}$  и др. чернеет, выделяя металлический висмут:

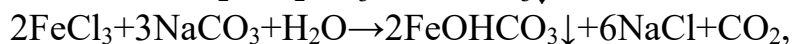
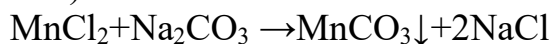


При нагревании гидроксид  $Bi(OH)_3$  переходит в нерастворимый гидроксид висмутила (желтого цвета):



Гидроксид сурьмы  $Sb(OH)_3$  или метасурьмянистая кислота  $HSbO_2$  белого цвета, сравнительно легко растворяется в кислотах и щелочах. При обработке азотной кислотой метасурьмянистая кислота окисляется до сурьмяной кислоты  $H_3SbO_4$  (или оксида сурьмы (V)  $nSb_2O_5 \cdot mH_2O$ ), которая растворяется только в концентрированных щелочах и хлороводородной кислоте. Эти свойства оксида сурьмы (V) используют в анализе для отделения катионов сурьмы от других катионов.

2. Карбонаты калия и натрия  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$  со всеми катионами пятой группы образуют осадки: с катионами  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  средние соли  $MnCO_3$  и  $FeCO_3$ ; с катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  - основные соли  $(MgOH)_2CO_3$ ,  $FeOHCO_3$  и  $BiOHCO_3$ , а с катионами сурьмы  $Sb^{3+}$  и  $Sb^{5+}$  - гидроксиды  $Sb(OH)_3$  и  $nSb_2O_5 \cdot mH_2O$  (гидролиз):



Все эти осадки, за исключением  $FeOHCO_3$ , белого цвета, а гидрокарбонат железа (III) имеет бурую окраску.

Карбонат железа  $FeCO_3$  на воздухе легко окисляется до  $FeOHCO_3$ , вследствие чего его окраска уже в момент образования приобретает бурый цвет. Все указанные карбонаты растворимы в кислотах  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$  и др., а гидрокарбонат магния  $(MgOH)_2CO_3$ , кроме того, легко растворяется в солях аммония:



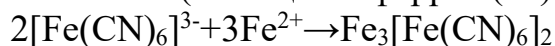
Это свойство  $(MgOH)_2CO_3$  дает возможность отделить катионы  $Mg^{2+}$  от остальных катионов пятой группы.

Опыт. В каждую из 6-ти пробирок влейте по 5-10 капель растворов солей  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb(III)$ , добавьте такой же объем раствора  $Na_2CO_3$  (или  $K_2CO_3$ ). Наблюдайте образование осадков.\*

**\*Примечание:** к солянокислому раствору  $Sb(III)$  необходимо добавить избыток раствора  $Na_2CO_3$  чтобы среда стала щелочной. Только в этом случае образуется осадок  $Sb(OH)_3$ .

## Реакции катиона железа (II) $\text{Fe}^{2+}$

1. Гексацианоферрат (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует с катионами  $\text{Fe}^{2+}$  синий осадок турнбулевой сини (гексацианоферрат (III) железа):

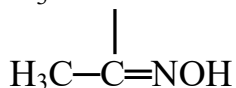
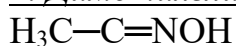


Реактив  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  значительно увеличивает степень гидролиза солей висмута и сурьмы, а с катионами марганца  $\text{Mn}^{2+}$  и железа  $\text{Fe}^{2+}$  образует осадки состава  $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  и  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ . Из этих осадков только  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  имеет характерную синюю окраску и обладает малой растворимостью. В соляной кислоте он также почти не растворим, но разлагается щелочами с образованием гидроксида железа (II). Осадок  $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  обладает бурой окраской и в соляной кислоте хорошо растворяется.

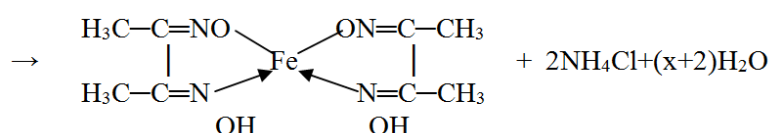
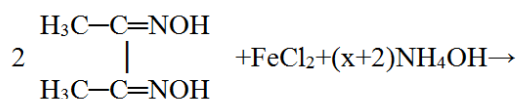
Следовательно, если реакцию с гексацианоферратом (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  проводить в солянокислой среде, то из смеси катионов пятой группы можно открыть катион  $\text{Fe}^{2+}$ .

Опыт. К 3-5 каплям раствора соли железа (II) прилейте 2-3 капли раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдайте образование осадка.

### 2. Диметилглиоксим (реактив Чугаева)



образует с катионом  $\text{Fe}^{2+}$  внутрикомплексную соль карминово-красной окраски  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]$  - диметилглиоксимат железа

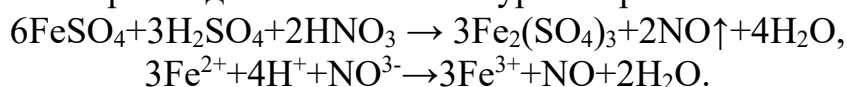


Опыт. На предметное стекло поместите каплю раствора, содержащего катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , добавьте каплю реактива и каплю гидроксида аммония. Раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

Реакция проводится при pH 9 (в аммиачной среде). Обнаружению катионов  $\text{Fe}^{2+}$  мешают катионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

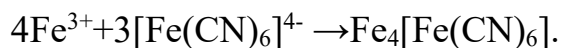
### 3. Окисление катиона $\text{Fe}^{2+}$ в катион $\text{Fe}^{3+}$ .

Опыт. Возьмите 3-4 капли раствора соли железа (II) и прибавьте 3 капли 1М раствора серной кислоты и 2-3 капли 32%-ного раствора азотной кислоты, смесь нагрейте до исчезновения бурой окраски:



## Реакции катиона железа (III) $\text{Fe}^{3+}$

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

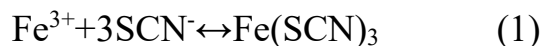


Реакцию лучше проводить в слабокислых растворах.

Опыт. Возьмите в пробирку 2-3 капли раствора сульфата железа (III), добавьте 3-4 капли дистиллированной воды, 1-2 капли раствора HCl и 2 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдайте образование синего осадка.

Избыток  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  не желателен, т.к. может вызвать образование растворимой формы берлинской лазури.

2. Роданиды аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или калия  $\text{KSCN}$  образуют с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  роданид железа кроваво-красного цвета. Наличие ионов  $\text{Fe}^{2+}$  не мешает реакции:



Опыт. В пробирку налейте 2-3 капли раствора сульфата железа (III), прибавьте 4 капли дистиллированной воды и 2 капли раствора KSCN или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Обратите внимание на окраску раствора.

Реакцию следует проводить при  $\text{pH} < 3$ . Для полноты протекания реакции необходимо использовать концентрированный раствор реактива, чтобы равновесие (1) было смещено слева направо. При этом, как показал А. К. Бабко, образуется ряд различно окрашенных комплексов:

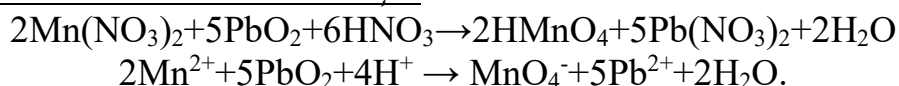


Реакция эта очень чувствительная, но ее выполнению мешают щавелевая, винная и ортофосфорная кислоты, а также фториды, образующие с  $\text{Fe}^{3+}$  более прочные комплексы  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

### Реакции катиона марганца $\text{Mn}^{2+}$

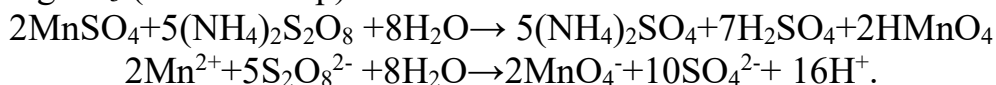
1. Окисление катиона  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ . Малиново-фиолетовая окраска перманганат-иона, получающегося при окислении  $\text{Mn}^{2+}$ , используется в ходе анализа для обнаружения марганца. В качестве окислителей используют диоксид свинца  $\text{PbO}_2$ , персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и др.

а) Окисление диоксидом свинца:



Опыт. Возьмите в пробирку немного  $\text{PbO}_2$ , добавьте 5-7 капель  $\text{HNO}_3$  и нагрейте. Через 1-2 мин отфильтруйте оставшийся  $\text{PbO}_2$ , обратите внимание на окраску раствора. Если раствор будет малиновым, то  $\text{PbO}_2$  содержит следы марганца и для опыта непригоден. Если же окраски нет; то к фильтрату добавьте разбавленный раствор соли марганца (II) и перемешайте. Появляется малиновая окраска. Умеренное нагревание способствует проведению реакции.

б) Окисление персульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  (катализатор):



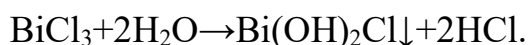
Опыт. Возьмите несколько кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и поместите их в пробирку, прибавьте 8 капель 2М раствора азотной кислоты, 2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$  и нагрейте. В нагретую смесь внесите на стеклянной

палочке разбавленный раствор  $Mn^{2+}$  и перемешайте. Если окраска слабая, то можно внести дополнительно раствор соли марганца. Если же раствора  $Mn^{2+}$  взято много, то выпадает бурый осадок  $MnO_2$ . В этом случае опыт повторите, предварительно разбавив, испытуемый на катион  $Mn^{2+}$  раствор, дистиллированной водой (1:4).

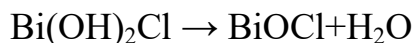
Реакцию следует проводить при  $pH < 2$  и в присутствии катализатора  $AgNO_3$ . Восстановители  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  и др. мешают проведению реакции. Нагревание способствует протеканию реакции

### Реакции катиона висмута $Bi^{3+}$

1. Гидролиз солей висмута является наиболее характерной реакцией на висмут, при этом выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута  $Bi(OH)_2Cl$ :



Образовавшаяся основная соль неустойчива и при разложении образует хлорид висмутила  $BiOCl$ :

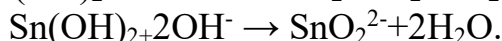
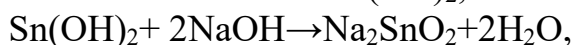
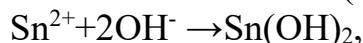
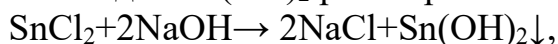


Опыт. Возьмите несколько капель раствора хлорида висмута  $BiCl_3$  разбавьте водой (в 5-10 раз) и наблюдайте образование белого осадка. Реакцию гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута  $BiCl_3$ , а не с нитратом висмута  $Bi(NO_3)_3$ , так как хлорид висмутила  $BiOCl$  менее растворим, чем нитрат  $BiONO_3$ . Если для реакции гидролиза используется  $Bi(NO_3)_3$ , то к раствору необходимо добавить 2-3 капли раствора  $NH_4Cl$ .

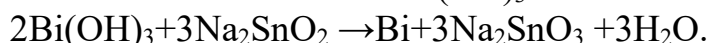
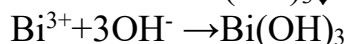
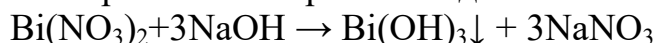
Хлорид висмутила не растворяется в винной кислоте в отличие от хлорида стибила  $SbOCl$ .

### 2. Восстановление катионов $Bi^{3+}$ до металлического $Bi$ .

Опыт. Возьмите 3-5 капель свежеприготовленного раствора  $SnCl_2$ , прибавьте избыток раствора щелочи ( $NaOH$  или  $KOH$ ), чтобы образовавшийся вначале осадок  $Sn(OH)_2$  растворился:



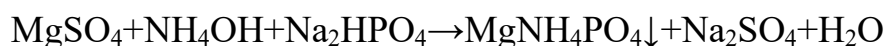
К полученному щелочному раствору прибавьте 2-3 капли раствора соли висмута. Наблюдайте образование черного осадка металлического висмута:



Для проведения реакции не следует брать большой избыток щелочи. Реакции мешают катионы  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Sb(III)$  и др. Предельная концентрация  $Bi^{3+}$  равна 50 мг/л.

### Реакции катиона магния $Mg^{2+}$

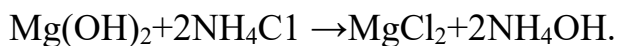
1. Гидрофосфат натрия  $Na_2HPO_4$  образует с катионом  $Mg^{2+}$  в присутствии  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$  белый кристаллический осадок фосфата магния - аммония  $MgNH_4PO_4$ :



Опыт. Возьмите 3-4 капли раствора соли магния, прилейте  $\text{NH}_4\text{OH}$  до прекращения образования осадка гидроксида магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :



Затем сюда же прилейте раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до полного растворения  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ :



К полученному аммиачному раствору  $\text{MgCl}_2$  осторожно, по каплям, прилейте разбавленный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Наблюдайте образование мелких белых кристаллов  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , часть из которых в виде едва заметной плёнки как бы "ползет" вверх по стенкам пробирки (над раствором).

Если при действии  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  осадок образуется аморфный, его следует растворить добавлением нескольких капель  $\text{HCl}$ , после чего прилить раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  и снова осадить  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

Предельная концентрация  $\text{Mg}^{2+}$  равна 1,2 мг/л.

## 2. Микрорис. кристаллоскопическая реакция.

Опыт. Каплю раствора соли магния, содержащего немного хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , поместите на предметное стекло и обработайте в парах 25%-ного раствора аммиака. Затем поместите в каплю кристаллик гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и рассмотрите кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  под микроскопом (рис. 2 и 3):

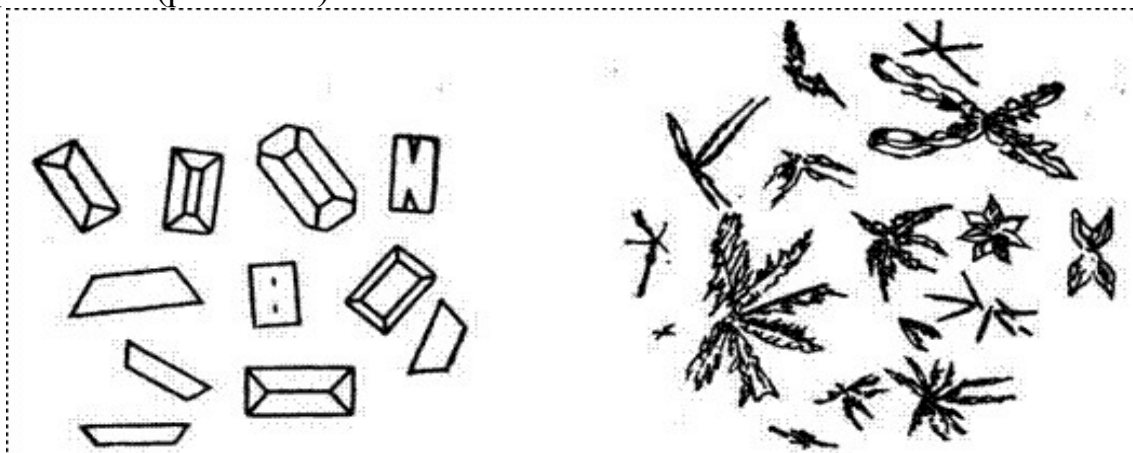
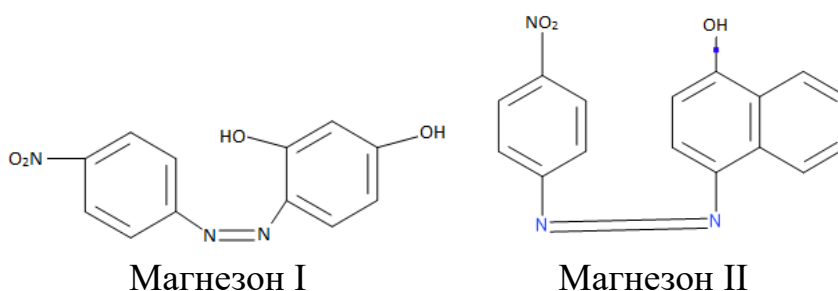


*Рис. 2. Кристаллы фосфата магния-аммония, образующиеся при медленной кристаллизации.*

*Рис. 3. Кристаллы фосфата магния-аммония, образующиеся при быстрой кристаллизации*

3. Магнезон I (пара-нитробензолазорезорцин) или магнезон II (пара-нитробензол-L-нафтол)



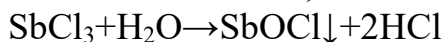
в щелочной среде дают красную или красно-фиолетовую окраску. Эта реакция основана на свойстве  $Mg(OH)_2$ , адсорбировать некоторые красители.

Опыт. На предметное стекло поместите 1-2 капли раствора соли магния и добавьте 1-2 капли раствора реактива. Наблюдайте изменение окраски раствора.

Реакцию необходимо проводить при  $pH > 10$  и в отсутствии солей аммония.

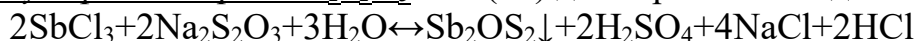
**Реакции ионов сурьмы  $Sb(III)$  и  $Sb(V)$**

1. Гидролиз солей сурьмы. При действии воды на соли сурьмы они подвергаются гидролизу в большей степени, чем соли висмута:



Опыт. Возьмите 5-7 капель раствора соли сурьмы, разбавьте в 3-4 раза водой - выпадает белый осадок хлорида стибила  $SbOCl$ . Реакция идет при  $pH$  3-4. Нагревание способствует этой реакции. Винная кислота препятствует образованию осадка  $SbOCl$  в отличие от соединений висмута.

2. Тиосульфат натрия  $Na_2S_2O_3$  с  $Sb(III)$  дает красный осадок  $Sb_2OS_2$ :



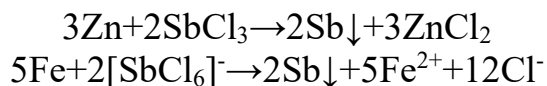
При наличии катионов висмута  $Bi^{3+}$  выпадает черный осадок, который будет маскировать окраску  $Sb_2OS_2$ .

Опыт. В пробирку возьмите 2-3 капли раствора хлорида сурьмы (III), добавьте каплю  $H_2SO_4$  и 5-6 капель воды, бросьте кристаллик  $Na_2S_2O_3$  и нагрейте. Наблюдайте образование красного осадка.

Реакции мешают: избыток серной кислоты, наличие катионов  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и других, образующих труднорастворимые сульфиды.

3. Восстановление иона  $Sb(III)$  до металлической сурьмы. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее сурьмы, восстанавливают  $Sb^{3+}$  до  $Sb$ .

Опыт. На хорошо очищенную наждачной бумагой цинковую, алюминиевую или железную пластинку нанесите каплю подкисленного  $HCl$  раствора, содержащего  $Sb(III)$  или  $Sb(V)$ . Через несколько минут поверхность пластинки под каплей становится черной, т.к. выделяется металлическая сурьма:



Для проведения реакции необходимы следующие условия: pH 1-2 и отсутствие сильных окислителей.

### ***Контрольная задача***

#### **Анализ смеси катионов пятой аналитической группы**

Если данный для анализа раствор содержит осадок (продукты возможного гидролиза солей висмута, сурьмы и трехвалентного железа), к нему приливают небольшое количество  $\text{HNO}_3$ , в течение 2-3 мин нагревают до кипения и фильтруют. При этом продукты гидролиза солей висмута и железа полностью переходят в раствор, а значительная часть гидроксида сурьмы остается в осадке, который отфильтровывают, промывают и проверяют на сурьму характерной реакцией.

#### **Систематический ход анализа**

При систематическом ходе анализа катионов пятой группы выделение отдельных катионов из их смеси основано на следующих свойствах, соответствующих им соединений:

- 1) полная гидролизуемость солей сурьмы в азотнокислой среде и отсутствие гидролиза в этой среде у солей висмута,
- 2) нерастворимость  $\text{MnO}_2$  в разбавленной азотной кислоте,
- 3) растворимость гидроксида магния в растворах аммонийных солей,
- 4) высокая степень гидролиза хлорида висмута.

Используя эти свойства элементов, входящих в состав катионов пятой группы, открытие их систематическим ходом анализа сводится к следующему.

Открытие двухвалентного железа. Катионы двухвалентного железа открываются из отдельной пробы анализируемого раствора в присутствии остальных катионов пятой группы димегилглиоксимом или раствором.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в солянокислой среде.

Выделение и открытие ионов сурьмы. Выделение сурьмы из смеси катионов пятой группы можно производить двумя способами.

1. К анализируемому раствору приливают вначале равный объем азотной кислоты, затем 2-3-кратный объем воды и образовавшийся при этом осадок гидроксида сурьмы (в результате гидролиза) отфильтровывают. Затем этот осадок растворяют в небольшом количестве  $\text{HCl}$  и полученный раствор проверяют на катионы сурьмы любой характерной реакцией:

- а) восстановлением до металлической сурьмы,
- б) осаждением в виде  $\text{Sb}_2\text{OS}_2$ .

2. К анализируемому раствору приливают едкую щелочь до слабощелочной реакции раствора или карбонат натрия, и полученный осадок гидроксида или соответственно карбонатов отфильтровывают. Затем осадок обрабатывают при нагревании в фарфоровой чашке небольшим количеством очень разбавленной азотной кислоты или же непосредственно на фильтре горячей азотной кислотой. При этом все гидроксиды или соответственно карбонаты, кроме сурьмы, переходят в раствор в виде нитратов, а сурьма в виде  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  остается в осадке. Этот осадок отфильтровывают,

растворяют в HCl (1:1), предварительно промыв дистиллированной водой, и проверяют на катионы сурьмы характерной реакцией.

Выделение катионов марганца и магния. К фильтрату от гидроксида сурьмы (азотнокислому раствору) приливают едкую щелочь до слабокислой реакции. Не отфильтровывая полученного при этом осадка гидроксидов железа, марганца, магния и висмута, добавляют сюда пероксид водорода. Осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , отфильтровывают и промывают. Затем осадок на фильтре обрабатывают вначале раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (для растворения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), затем азотной кислотой (для растворения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ). Оба фильтрата (аммонийный раствор магния и азотнокислый раствор железа и висмута) собирают в отдельные пробирки. На фильтре остается оксид марганца  $\text{MnO}_2$ .

Открытие катионов магния. К аммонийному раствору магния добавляют несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , затем приливают сюда по каплям  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . При наличии в растворе  $\text{Mg}^{2+}$  из него выпадает белый мелкокристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

Открытие катионов марганца. Небольшое количество осадка  $\text{MnO}_2$  переносят в пробирку с раствором  $\text{HNO}_3$  и  $\text{PbO}_2$  (или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) и нагревают. Происходит окисление марганца до  $\text{MnO}_4^-$  малинового цвета.

Разделение и открытие катионов железа и висмута. К азотнокислому раствору катионов висмута и железа приливают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления осадка, а затем приливают несколько капель HCl и кипятят. При этом висмут, гидролизуясь, выпадает в осадок  $\text{BiOCl}$ , а железо остается в растворе. После фильтрования раствора с осадком  $\text{BiOCl}$  из фильтрата открывают  $\text{Fe}^{3+}$ .

Осадок  $\text{BiOCl}$  растворяют в азотной кислоте и раствор проверяют на  $\text{Bi}^{3+}$  любой характерной для него реакцией.

### ***Контрольные вопросы***

1. Как действуют гидроксиды NaOH, KOH и  $\text{NH}_4\text{OH}$  на катионы пятой аналитической группы? Напишите уравнения реакций. Дайте характеристику каждому гидроксиду. Отметьте особенности действия  $\text{NH}_4\text{OH}$  на катионы пятой группы в сравнении с действием на них щелочей.

2. Опишите действие карбонатов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на катионы пятой аналитической группы. Укажите особенности гидрокарбоната магния. Используется ли эта особенность в анализе? Напишите уравнения реакций.

3. Характерные реакции катиона  $\text{Fe}^{2+}$ . Напишите уравнения реакций. Укажите условия реакций.

4. Характерные реакции  $\text{Fe}^{3+}$ . Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

5. Какие окислители используются для окисления катиона  $\text{Mn}^{2+}$  в перманганат-ион и в какой среде? Сравните значения редокс - потенциалов окислителей и восстановителей. Какова роль  $\text{AgNO}_3$  при окислении катиона  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_4^-$  ион персульфатом аммония. Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

6. Характерные реакции висмута. Напишите уравнения реакций. Какие из них используют в анализе?

7. Характерные реакции катиона  $Mg^{2+}$ . Напишите уравнения реакций, укажите условия проведения качественных реакций. Какие из них используются в анализе и почему?

8. Качественные реакции на  $Sb(III)$  и  $Sb(V)$ . Напишите уравнения реакций и назовите реакции "открытия" сурьмы.

9. Почему гидроксид магния растворяется в хлориде аммония, а гидроксид железа (III) нет? Ответ подтвердите расчетами.

10. Определите растворимость гидроксида железа(II) и гидроксида (III), если  $PP(Fe(OH)_3)=3.8 \cdot 10^{-38}$ ,  $PP(Fe(OH)_2)=4.8 \cdot 10^{-16}$ .

11. Вычислить, можно ли открыть катион  $Mg^{2+}$ , если слить равные объемы 0,001M ( $1/2MgCl_2$ ), гидроксида аммония и 0,0005M раствора  $Na_2HPO_4$ ?

12. Вычислить степень гидролиза 1M раствора  $FeCl_3$ , по первой ступени.

13. Как можно разделить смесь катионов  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  или  $Mn^{2+}$ . Напишите уравнения реакций.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

### Анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой групп

#### Систематический ход анализа

Систематический ход открытия катионов этих групп основан на различном отношении их к щелочам и к раствору аммиака. Следует иметь в виду, что в составе катионов четвертой, пятой и шестой групп имеется ряд таких катионов, которые могут быть отнесены одновременно к различным группам.

Так, например, гидроксид цинка обладает ярко выраженными амфотерными свойствами, однако  $Zn^{2+}$  легко переходит в раствор и под действием аммиака, т.е. цинк является к тому же хорошим комплексообразователем аммиакатов. Следовательно, катионы цинка можно отнести как к четвертой, так и к шестой аналитической группе.

Точно так же по свойствам гидроксидов сурьмы катионы ее могут принадлежать и к четвертой, и к пятой аналитической группам, так как свежееосажденный гидроксид сурьмы, особенно трехвалентной, хорошо растворяется в едкой щелочи.

Катионы кобальта и двухвалентной ртути могут быть отнесены и к пятой, и к шестой группам, так как при действии избытка  $NH_4OH$  (без добавки к раствору  $NH_4Cl$  или  $NH_4NO_3$ ) эти катионы в растворимые комплексные соли практически не переходят.

Таким образом, в зависимости от последовательности обработки раствора, состоящего из смеси катионов четвертой-шестой групп, щелочами и раствором аммиака, а также в зависимости от концентрации последних и

условий обработки ими этого раствора можно получить различные результаты отделения групп тех или иных катионов. Так, например:

- если на анализируемый раствор смеси катионов четвертой-шестой групп действовать избытком разбавленного (1-2 М) раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то в осадок при этом перейдут все катионы четвертой-шестой групп за исключением  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и, при наличии в растворе  $\text{Cr}^{3+}$ , - некоторой части цинка; если ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в растворе отсутствуют, то ионы  $\text{Zn}^{2+}$  полностью перейдут в растворимые аммиакаты;

- если анализируемый раствор обработать 2-3 объемами концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то в растворе, кроме того, окажутся и катионы  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , т. е. все катионы шестой группы и  $\text{Zn}^{2+}$ ;

- если анализируемый раствор обработать при нагревании раствором карбоната калия или натрия в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то все катионы при этом перейдут в осадок, за исключением хрома, который окажется в растворе в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$ ;

- при обработке раствора избытком едкой щелочи в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе останутся только катионы четвертой группы;

- если обработку раствора производить едкой щелочью без пероксида водорода, то при совместимом присутствии в растворе катионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  он и в эквивалентном соотношении перейдут в осадок (соосаждение), а раствор будет содержать только  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{SnO}_2^{2-}$ ,  $\text{SbO}_2^-$ , и избыточную часть  $\text{CrO}_4^{2-}$  или соответственно  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ;

- если анализируемый раствор разбавить в 3-4 раза водой, то из него частично выпадут в осадок гидроксиды олова, сурьмы и висмута (гидролиз); аналогичная же обработка раствора в азотнокислой среде осаждает из него только гидроксид сурьмы и т. д.

Следовательно, в зависимости от той или иной обработки анализируемого раствора аммиаком, карбонатом натрия или калия, едкой щелочью и водой можно по-разному ставить и схему систематического хода анализа, т.е. схему последовательного их выделения и открытия.

В целях дальнейшего упрощения анализа из раствора (не освобождая его от осадка, если такой имеется) предварительно открывают катионы сурьмы и двухвалентного железа, так как первые из них при разделении катионов на аналитические группы могут оказаться и в четвертой, и в пятой группе, а катионы двухвалентного железа будут окисляться при этом в трехвалентное железо.

### **Открытие катионов сурьмы**

К небольшой порции (0,5-1,0 мл) анализируемого раствора (не освобожденного от осадка) приливают  $\text{HNO}_3$ , кипятят и разбавляют 3-4 раза водой (реакция гидролиза). Полученный раствор с осадком фильтруют.

Отфильтрованный после реакции гидролиза осадок промывают, затем растворяют в небольшом количестве концентрированной  $\text{HCl}$ , после разбавления этого раствора 2-3 раза водой открывают из него сурьму восстановлением или другой характерной реакцией.

### Открытие катионов двухвалентного железа

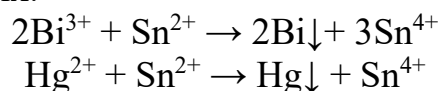
Для открытия  $\text{Fe}^{3+}$  раствор следует освободить от других катионов и, прежде всего от катионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Для этого к небольшой порции анализируемого раствора (не освобожденного от осадка) приливают 2-3-кратный объем концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , полученный при этом осадок отфильтровывают и промывают.

Затем к этому осадку на фильтре приливают разбавленный раствор  $\text{HCl}$  и из полученного солянокислого фильтрата открывают  $\text{Fe}^{2+}$  при помощи: а)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и б) диметилглиоксима.

**Примечание:** Данный для анализа раствор может содержать осадок. При этом следует иметь в виду следующее:

Если осадок не черного цвета, то он может состоять из гидроксидов олова, висмута и сурьмы, получающихся в результате гидролиза солей этих металлов. В таком случае к анализируемому раствору приливают небольшое количество азотной кислоты и в течении 2-3 мин нагревают до кипения. При этом все гидроксиды, за исключением гидроксида сурьмы и незначительной части гидроксида олова, переходят в раствор. Если осадок при этом полностью не растворяется, его отфильтровывают, тщательно промывают разбавленной  $\text{HNO}_3$  и проверяют на катионы сурьмы характерной реакцией.

Если в данном для анализа растворе после добавления; к нему  $\text{HNO}_3$  и последующего 2-3 минутного нагревания остается черный или темно-серый осадок, это означает, что кроме возможной  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  осадок содержит восстановленные висмут или ртуть, или то и другое вместе; раствор же при этом будет содержать ионы четырехвалентного олова. Другими словами, в данный раствор были добавлены; двухвалентное олово, с одной стороны, и соли висмута или ртути – с другой, в результате чего произошло восстановление последних:



Восстановление  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  хлоридом олова (II) проводится обычно в щелочной среде. Однако этот процесс (восстановление), хотя и медленнее, протекает и в кислой среде.

В этом случае после обработки анализируемого раствора азотной кислотой (при нагревании) оставшийся темный осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Полученный при этом азотнокислый раствор анализируют отдельно от общего раствора, открывая в нем катионы сурьмы, висмута и двухвалентной ртути.

Для этого раствор, после предварительного выделения из него сурьмы (путем разбавления водой), нейтрализуют едкой щелочью (до появления слабой мути), приливают несколько капель  $\text{HCl}$  и нагревают (для растворения мути). Из полученного раствора открывают  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  соответствующими характерными реакциями.

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

## Анионы

### Классификация анионов. Особенности обнаружения анионов.

Общепринятой классификацией анионов не существует. В настоящем пособии принято разделение анионов на три аналитические группы по растворимости солей бария и серебра. Как видно из таб. 2, групповыми реагентами при такой классификации служат хлорид бария и нитрат серебра.

Обнаружение большинства анионов основано на применении тех реакций, какие использовались для обнаружения катионов. Так, если катион  $Ba^{2+}$  можно обнаруживать с помощью иона  $SO_4^{2-}$ , то в ходе анализа смеси анионов ион  $SO_4^{2-}$  обнаруживают действием катиона  $Ba^{2+}$ .

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в отдельных порциях испытуемого раствора. К систематическому ходу анализа прибегают лишь в наиболее сложных случаях, например, при наличии в растворе анионов-восстановителей или окислителей.

Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе смеси анионов они используются лишь для предварительного обнаружения той или иной группы. Это значительно облегчает работу, так как отсутствие в растворе хотя бы одной из групп позволяет не проводить реакции на относящиеся к ней анионы.

### Первая аналитическая группа анионов

К первой аналитической группе анионов относят сульфат-ион  $SO_4^{2-}$ , карбонат-ион  $CO_3^{2-}$ , фосфат-ион  $PO_4^{3-}$ , силикат-ион  $SiO_3^{2-}$ , борат-ионы  $BO_2^-$  или  $B_4O_7^{2-}$ , сульфит-ион  $SO_3^{2-}$ . С катионом  $Ba^{2+}$  они образуют соли, малорастворимые в воде, но легко растворяющиеся в разбавленных минеральных кислотах (за исключением сульфата бария). Поэтому групповой реагент-хлорид бария  $BaCl_2$ , осаждает ионы первой группы только в нейтральной (или слабощелочной) среде.

Соли серебра анионов первой группы растворяются в разбавленной азотной кислоте, а некоторые – даже в воде ( $Ag_2CO_3$ ).

### Классификация анионов

| Аналитическая группа | Анионы, составляющие группу                                                                                                          | Характеристика группы                                            | Групповой реагент                                |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1                    | Сульфат-ион $SO_4^{2-}$<br>Сульфит-ион $SO_3^{2-}$<br>Карбонат-ион $CO_3^{2-}$<br>Фосфат-ион $PO_4^{3-}$<br>Силикат-ион $SiO_3^{2-}$ | Соли бария малорастворимы в воде, но растворяются в разбавленных | $BaCl_2$ в нейтральной (или слабощелочной) среде |

|   |                                                                                                                                          |                                                         |                                                  |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
|   |                                                                                                                                          | кислотах (за исключением BaSO <sub>4</sub> )            |                                                  |
| 2 | Хлорид-ион Cl <sup>-</sup><br>Бромид-ион Br <sup>-</sup><br>Иодид-ион I <sup>-</sup><br>Сульфит-ион S <sup>2-</sup>                      | Соли серебра малорастворимы в воде и в HNO <sub>3</sub> | AgNO <sub>3</sub> в присутствии HNO <sub>3</sub> |
| 3 | Нитрат-ион NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>Нитрит-ион NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>Ацетат-ион CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup> и др. | Соли бария и серебра растворимы в воде                  | Группового реагента нет                          |

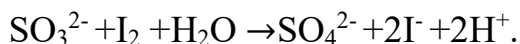
### Реакции сульфат-ион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

1. Обесцвечивание родизоната бария в присутствии сульфат ионов.

Опыт. Нанесите на фильтровальную бумагу последовательно 1 каплю раствора хлорида бария и 1 каплю родизоната натрия (или родизоновой кислоты). Обратите внимание на красный цвет образовавшегося родизоната бария. Красное пятно этого соединения смочите 1-2 каплями раствора, исследуемого на содержание сульфат - иона. В присутствии иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> красная окраска родизоната бария тотчас обесцвечивается вследствие образования белого сульфата бария. Реакция селективна для сульфат - иона.

### Реакции сульфат – иона SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

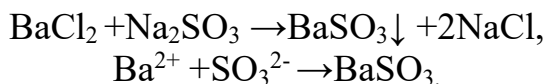
1. Йодная или бромная вода при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:



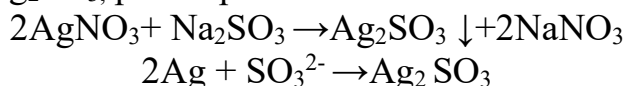
Опыт. Налейте в пробирку 4-5 капель раствора сульфита натрия, добавьте 5 капель раствора серной кислоты и 2-3 капли раствора йода. Раствор йода обесцвечивается.

Реакцию можно проводить как в нейтральных, так и кислых средах. Она протекает полнее pH < 7. Ион-восстановители и ионы-окислители мешают проведению реакции.

2. Хлорид бария BaCl<sub>2</sub>, образует с анионами SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> белый осадок сульфита бария BaSO<sub>3</sub>, растворимый в кислотах:



3. Нитрат серебра AgNO<sub>3</sub> образует с анионом SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, белый осадок сульфита серебра Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, растворимый в азотной кислоте:



Кислоты разлагают все сульфиты с выделением оксида серы (IV)



Для обнаружения оксида серы (IV) используется его способность обесцвечивать растворы йода или перманганата калия:





Опыт. В пробирку налейте несколько капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 2-3 капли соляной кислоты. В ушко нихромовой проволоки, вставленной в пробирку, поместите каплю разбавленного раствора йода, которая имеет прорез, и нагрейте содержимое. При этом капля через некоторое время обесцвечивается. Открытию аниона  $\text{SO}_3^{2-}$  таким способом мешает анион  $\text{S}^{2-}$ , так как при действии кислот на сульфиды выделяется сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ , который тоже обесцвечивает растворы йода и перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ .

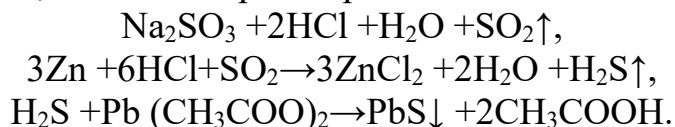
Раствор сульфита натрия должен быть достаточно концентрированным (10 - 15 %) и свежеприготовленным.

Обнаруживая сульфит – ион мешает наличие восстановителей.

#### 4. Восстановление сульфит-ион до сероводорода.

Опыт. К раствору сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  прибавьте избыток 2М раствора хлороводородной кислоты и кусочек металлического цинка.

При этом выделяется сероводород, который узнается по запаху, по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца:



Реакция протекает при  $\text{pH}=4$ .

Испытуемый раствор не должен содержать других восстановителей. Для проведения опыта может быть использован только химически чистый цинк.

5. Обесцвечивание красителя. Сульфиты обладают способностью обесцвечивать некоторые красители, и это может использоваться для обнаружения аниона  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Опыт. Поместите каплю фуксина в углубление капельной пластинки и туда же прибавьте каплю нейтрального исследуемого раствора. В присутствии аниона  $\text{SO}_3^{2-}$  происходит обесцвечивание раствора.

Реакцию проводят при  $\text{pH}=7-8$ .

Кислые растворы предварительно нейтрализуют гидрокарбонатом натрия  $\text{NaHCO}_3$ .

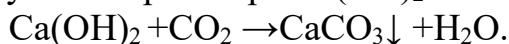
Анион  $\text{S}^{2-}$  мешает обнаружению  $\text{SO}_3^{2-}$ , так как тоже обесцвечивает указанный краситель.

### **Реакции карбонат-ион $\text{CO}_3^{2-}$**

1. Кислоты ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) разлагают карбонаты с выделением оксида углерода (IV)  $\text{CO}_2$ :



вызывающего помутнение раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



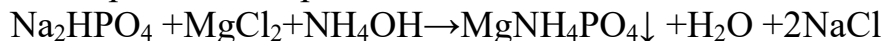
Муть может, однако, быстро исчезнуть вследствие образования в воде кислой соли:



Иногда вместо  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  применяют раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Проведите этот опыт.

### Реакции фосфат - иона $\text{PO}_4^{3-}$

1. Магнезиальная смесь ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) выделяет из раствора гидрофосфата натрия белый кристаллический осадок:



или



Осадок растворим в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

Опыт. К 2-3 каплям раствора хлорида магния прибавьте столько же раствора аммиака и выпавший осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворите в хлориде аммония, прибавляя его по каплям. Полученную магнезиальную смесь нагрейте на водяной бане и приливайте раствор гидрофосфата натрия до появления осадка фосфата магния-аммония  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Испытайте отношение его к кислотам.

2. Молибденовая жидкость, т.е. раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в азотной кислоте, образует с фосфат - ионами желтый кристаллический осадок 12 -молибдофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$

Опыт. Выполняя реакцию, действуют избытком реактива, так как осадок растворяется в гидрофосфате натрия. К 5-6 каплям молибденовой жидкости, предварительно нагретой на бане, прибавьте 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия и дайте постоять. Полезно прибавить несколько кристаллов нитрата аммония, так как одноименный ион  $\text{NH}_4^+$  понижает растворимость осадка.

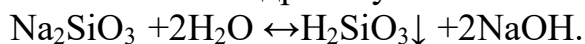
### Реакции силикат - иона $\text{SiO}_3^{2-}$

1. Разбавленные кислоты вытесняют из силикатов гель (студень) кремниевых кислот:

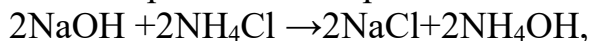


Опыт. К 5-6 каплям раствора силиката натрия прибавьте 3-4 капли хлороводородной кислоты. При действии избытком кислоты на разбавленный раствор силиката получается золь, т.е. коллоидный раствор кремниевых кислот, и осадок не выпадает. Полное выделение кремниевых кислот достигается многократным выпариванием раствора с концентрированной  $\text{HCl}$ . При этом они переходят в нерастворимое состояние и легко могут быть удалены.

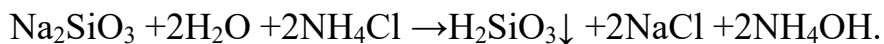
2. Соли аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  выделяют из растворов силикатов хлопьевидный осадок кремниевой кислоты. Известно, что в водных растворах силикаты легко гидролизуются:



Прибавляемая соль аммония, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , взаимодействует с одним из продуктов гидролиза – гидроксидом натрия:



поэтому равновесие гидролиза сдвигается в сторону накопления кремниевой кислоты, достаточного для образования осадка. Суммарное уравнение реакции:



Опыт. К 6-8 каплям раствора силиката натрия прибавьте столько же капель раствора хлорида аммония и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте появление студня кремниевых кислот. Полное осаждение иона  $\text{SiO}_3^{2-}$  солями аммония невозможно.

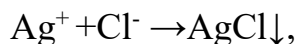
### **Вторая аналитическая группа анионов**

Вторая группа объединяет хлорид – ион  $\text{Cl}^-$ , бромид – ион  $\text{Br}^-$ , иодид – ион  $\text{I}^-$  сульфид – ион  $\text{S}^{2-}$  и некоторые другие анионы, серебряные соли которых не растворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте.

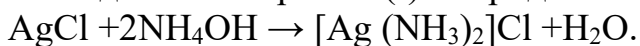
Реагент на вторую группу анионов – нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  в присутствии разбавленной азотной кислоты. Бариевые соли этих анионов растворимы в воде.

#### **Реакции хлорид – иона $\text{Cl}^-$**

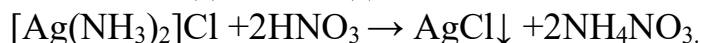
Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  образует с ионом  $\text{Cl}^-$  белый творожистый осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$ :



постепенно темнеющий на свету из-за выделения свободного серебра. Осадок хлорида серебра не растворим в кислотах, но легко растворяется в аммиаке с образованием диаминоаргенто(І)-хлорида:



При подкислении раствора азотной кислотой комплексный ион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  разрушается вследствие образования более прочного катиона  $\text{NH}_4^+$ , и хлорид серебра вновь выпадает в осадок:



Опыт. 4-5 каплям хлорида натрия прибавьте 2-3 капли нитрата серебра. К осадку хлорида серебра прибавляйте по каплям раствор аммиака до полного растворения. Разрушите  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  добавлением азотной кислоты. Наблюдайте появление муты хлорида серебра.

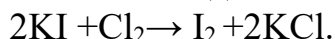
Если помимо хлорида серебра в осадке присутствуют иодид серебра практически не растворяется, так как имеет очень небольшую величину ПР ( $1,5 \cdot 10^{-16}$ ). У бромида серебра  $\text{AgBr}$  произведение растворимости несколько выше ( $7,7 \cdot 10^{-13}$ ), и он заметно растворим в  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Однако растворимость его можно понизить, если вместо  $\text{NH}_4\text{OH}$  воспользоваться раствором карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , и последний, гидролизуясь, создает соль небольшую концентрацию аммиака, что бромид серебра почти не растворяется. Таким образом, фильтрованием удастся отделить растворимый  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  от осадка  $\text{AgI}$  и  $\text{AgBr}$ . Поскольку ион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  не очень прочный, концентрация катионов  $\text{Ag}^+$  в фильтрате оказывается достаточной, чтобы при введении ионов  $\text{Br}^-$  произведение растворимости бромида серебра было превышено. Поэтому при добавлении к прозрачному фильтрату

несколько капель раствора бромида калия KBr появляется обильная желто-белая муть бромида серебра AgBr. Это также указывает на присутствие в растворе иона Cl<sup>-</sup>.

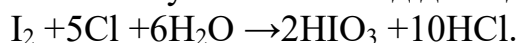
### Реакции иодид – иона I<sup>-</sup>

Окислители. Анион I<sup>-</sup> гораздо легче окисляется, чем хлорид - и бромид - ионы. Даже такие слабые окислители, как Fe<sup>3+</sup> или Cu<sup>2+</sup>, выделяют свободный йод из иодидов. Особенно часто в аналитической практике используют действие на иодиды хлорной воды и нитритов.

Хлорная вода легко вытесняет свободный йод из иодида:



Опыт. К 5-10 каплям раствора KI добавить 1 каплю раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3-4 капли хлорной воды. Хлорную воду прибавляют к раствору осторожно, по каплям: избыток ее окисляет получившийся йод до йодноватой кислоты:



Если при этом к раствору прилить бензол (или очищенный бензин) и встряхнуть смесь, то органический растворитель окрашивается йодом в фиолетовый цвет. Ничтожно малые количества выделившегося йода обнаруживают чувствительной реакцией с крахмальным клейстером.

Реакцию проводят в растворе, подкисленном 1М серной кислотой, так как в щелочной среде окраска йода исчезает:



При одновременном присутствии ионов I<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> хлорная вода сначала окисляет I<sup>-</sup>. Дальнейшее прибавление хлорной воды приводит к потере фиолетовой окраски бензольного слоя, так как йод окисляется до йодноватой кислоты HIO<sub>3</sub>. После этого начинается выделение брома, окрашивающего бензольный слой в красно-бурый цвет. Реакция служит для обнаружения ионов I<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> при их совместном присутствии.

### Третья аналитическая группа анионов

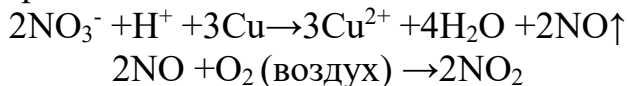
К третьей группе анионов относят нитрат-ион NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, нитрит-ион NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и др. Соли этих анионов, в том числе бария и серебра, хорошо растворимы в воде. Группового реагента на анионы третьей группы нет.

#### Реакции нитрат - иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

1. Дифенилами (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH окисляется ионом NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, до продукта, имеющего темно-синюю окраску.

Опыт. К 3-4 каплям раствора дифениламина (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH в концентрированной серной кислоте (на чистом часовом стекле) прибавьте палочкой немного раствора нитрата натрия. Так же окрашивают дифениламин ионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

2. Металлическая медь в концентрированной серной кислоте восстанавливает нитрат-ион NO<sub>3</sub><sup>-</sup> до оксида азота:



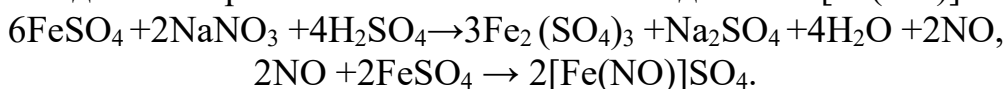
Опыт. К 2-3 каплям раствора нитрата калия прилейте несколько капель концентрированной серной кислоты, положите кусочек металлической меди и нагрейте. Выделяется оксид азота (IV) (белый экран).

Медные стружки берутся обезжиренные и свободные от загрязнений.

При наличии нитрит - ионов их предварительно удаляют нагреванием с хлоридом аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , так как они мешают проведению реакции.

3. Сульфат железа (II) с нитрат - ионом  $\text{NO}_3^-$  образует в концентрированном растворе серной кислоты комплексную соль бурого цвета  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ :

Опыт. Поместите на часовом стекле каплю раствора нитрата, туда же внесите маленький кристаллик сульфата железа  $\text{FeSO}_4$  и прибавьте каплю концентрированной серной кислоты. Вокруг кристалла появляется бурое кольцо вследствие образования комплексного соединения  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$



Анионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  образуют сходные по окраске кольца. Анион  $\text{NO}_2^-$  дает эту реакцию с более разбавленными кислотами.

4. Металлический алюминий в сильнощелочной среде восстанавливает нитраты до аммиака:



Опыт. Поместите в пробирку 4 капли раствора нитрата калия и добавьте 6 капель 6М раствора гидроксида алюминия. Отверстие пробирки закройте влажной красной лакмусовой бумажкой. Наблюдайте ее посинение.

Восстановление ведут в умеренно щелочной среде во избежание слишком интенсивного протекания процесса.

Пробирку рекомендуется закрыть кусочком ваты (тампоном) для того, чтобы задержать брызги раствора щелочи, которые захватываются выделяющимся газом.

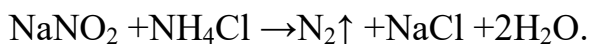
Обнаружению аниона  $\text{NO}_3^-$  также мешает открытию аниона  $\text{NO}_3^-$ .

### Реакции нитрит - иона $\text{NO}_2^-$

1. Сульфаниловая кислота и  $\alpha$ - нафтиламин с нитрит – ионами  $\text{NO}_2^-$  образуют соединение красного цвета.

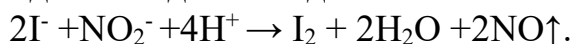
Опыт. К капле нейтрального (или уксуснокислого) раствора нитрита на часовом стекле прибавьте 1-2 капли смеси сульфаниловой кислоты  $\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$  и  $\alpha$ - нафтиламина  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ , называемой реактивом Грисса-Илосвая. Появится красное окрашивание. Ион  $\text{NO}_3^-$  не дает этой реакции.

2. Удаление нитрит – иона. Анион  $\text{NO}_2^-$  имеет много общих реакций с ионом  $\text{NO}_3^-$ . Поэтому нередко ионы  $\text{NO}_2^-$  удаляют перед обнаружением ионов  $\text{NO}_3^-$ . Достигается это нагреванием раствора нитрита с твердым хлоридом или сульфатом аммония:



Опыт. К 3-4 каплям раствора нитрита прибавьте твердый хлорид аммония до насыщения, в течение 5-6 мин нагревайте на водяной бане. Полноту удаления иона  $\text{NO}_2^-$  проверьте реакцией с перманганатом калия.

3. Иодид калия KI в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется нитратами до свободного йода:



Опыт. К 4-5 каплям подкисленного серной кислотой раствора нитритов прибавьте столько же раствора иодида калия. Выделяется свободный йод, который узнается по посинению крахмальной бумажки.

### **Реакции ацетат – ионов $\text{CH}_3\text{COO}^-$**

1. Серная кислота, взаимодействуя с ацетатами, вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая, улетучиваясь при нагревании, придает раствору специфический запах уксуса.

Опыт. В пробирку поместите 5-6 капель раствора ацетата натрия и добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте. Обнаружьте уксусную кислоту по запаху.

2. Хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$  при взаимодействии с растворами ацетатов образует ацетат железа красно – бурого цвета, который при разбавлении и нагревании легко подвергается гидролизу с образованием осадка основной соли ацетата железа (III);



Опыт. К 6 каплям испытуемого раствора прибавьте столько же хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$ . При этом образуется красно – бурый осадок ацетата железа. При разбавлении раствора водой в 2-3 раза и нагревании выпадает осадок основной соли ацетата железа (III)  $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}]$ . Открывать ацетат – ионы этой реакцией нельзя в присутствии анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Их необходимо осадить хлоридом бария и нитратом серебра. Реакция протекает при pH 5-8.

### **Контрольная задача**

#### **Анализ смеси анионов первой, второй и третьей групп**

Для анализа возьмите около 30 капель (1,5 мл) испытуемого раствора (в котором присутствуют только соли щелочных металлов). Остальную часть раствора сохраните до окончания исследования и сдачи результатов работы.

#### **Предварительные испытания**

**Проба на анионы первой группы.** К 4-5 каплям нейтрального или слабощелочного раствора (pH 7-9) прибавьте столько же раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов первой группы. В таком случае проделайте частные реакции на каждый анион первой группы.

**Проба на анионы второй группы.** К 4-5 каплям исследуемого раствора прибавьте несколько капель азотной кислоты и 4-5 капель раствора нитрата серебра. Если осадок образуется, значит, присутствуют анионы второй группы. В отдельной порции раствора откройте анионы второй группы.

**Испытание раствора на универсальную бумагу.** Если реакция показала, кислую среду рН 2, в растворе не могут присутствовать анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

**Проба на анионы – окислители.** К 5-6 каплям исследуемого раствора, подкисленного 1М раствором серной кислоты, прибавьте 2-3 капли раствора иодида калия KI и несколько капель крахмального клейстера. При наличии аниона – окислителя  $\text{NO}_2^-$  раствор окрашивается в синий цвет.

**Испытание на анионы – восстановители.** К 5-6 каплям исследуемого раствора прибавьте 2 капли 1М раствора серной кислоты и 2-3 капли разбавленного раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Если при этом перманганат калия обесцвечивается, то в растворе могут присутствовать анионы – восстановители  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , возможно, и  $\text{Cl}^-$ .

**Проба на выделение газов.** К 3-4 каплям исследуемого раствора прилейте 3 капли 2М раствора серной кислоты и слегка встряхните раствор. Выделение пузырьков газа указывает на возможное присутствие анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . По свойствам газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$  (запах, цвет) установите их возможный состав. На основании предварительных испытаний сделайте вывод о том, какие анионы могут находиться в растворе. После этого приступите к их обнаружению.

### **Обнаружение отдельных анионов**

**Сульфат – ион  $\text{SO}_4^{2-}$**  открывают дробным путем из отдельной пробы раствора действием хлорида бария  $\text{BaCl}_2$  в подкисленной (азотной или хлороводородной кислотой) среде.

**Сульфит – ион  $\text{SO}_3^{2-}$**  открывают из отдельной порции раствора разложением серной кислоты (при нагревании). Выделяющийся оксид серы (IV) пропускают через раствор перманганата калия.

Если в растворе присутствуют анионы  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{S}^{2-}$ , то от них необходимо освободиться, т.к. они мешают открытию аниона  $\text{SO}_3^{2-}$ . К каплям исследуемого раствора прибавьте 4 капли раствора хлорида бария. Полученный осадок отделите фильтрованием, промойте его водой и обработайте 2-3 каплями 2М хлороводородной кислоты.

**Карбонат – ион  $\text{CO}_3^{2-}$**  открывают из отдельной порции раствора частной реакцией. Если в растворе присутствует ион  $\text{SO}_3^{2-}$ , то его предварительно надо окислить в анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , т.к. он будет мешать обнаружению аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ . Для этого к исследуемому раствору добавьте 8% раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагрейте на водяной бане. После этого испытайте раствор на анион  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**Силикат – ион  $\text{SiO}_3^{2-}$**  обнаруживают из отдельной пробы испытуемого раствора путем обработки его хлоридом аммония или хлороводородной кислотой.

**Фосфат – ион  $\text{PO}_4^{3-}$**  открывают из отдельной пробы раствора магниевой смесью или молибденовой жидкостью.

**Сульфид – ион  $\text{S}^{2-}$**  открывают из отдельной пробы ацетатом свинца или окислением до свободной серы.

Ионы  $S^{2-}$  могут мешать открытию ионов хлора, брома и йода, поэтому их рекомендуется удалять. Для этого к 5-6 каплям нейтрального или слабощелочного раствора ( $pH=7-9$ ) добавляют раствор  $ZnSO_4$  и нагревают. Образовавшийся сульфид цинка  $ZnS$  отделяют фильтрованием и в фильтрате определяют хлорид-, бромид-, и иодид – ионы.

**Обнаружение хлорид – ионов.** Если в испытуемом растворе отсутствуют бромид – ионы, то хлорид – ионы открывают нитратом серебра  $AgNO_3$ . Если же в растворе присутствуют бромид – ионы  $Br^-$ , то определить хлориды следует так же, но после осаждения солей серебра, осадок следует обработать не аммиаком, а карбонатом аммония  $(NH_4)_2CO_3$  (лучше реактивом Фаургольта).

**Обнаружение бромид – ионов.** Открытие бромид ионов  $Br^-$  осуществляют окислением их хлорной водой до свободного брома в присутствии бензола. Если присутствуют анионы восстановители  $S^{2-}, SO_3^{2-}$ , то их вначале окисляют раствором перманганата калия в кислой среде.

К 5-6 каплям испытуемого раствора добавьте 2 капли 1М серной кислоты и прибавьте по каплям, помешивая, перманганат калия  $KMnO_4$  до бледно – розовой окраски. В полученном растворе откройте бромид – ионы.

**Обнаружение иодид – ионов  $I^-$ .** К 5 каплям испытуемого раствора добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты  $H_2SO_4$  ( $c=1,84$ ). Выделившийся свободный йод  $I_2$  обнаружите влажной крахмальной бумажкой. При наличии в растворе ионов – восстановителей следует поступать так же, как поступают при открытии ионов  $Br^-$ .

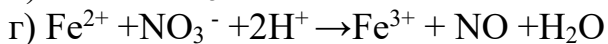
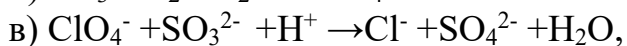
**Обнаружение нитрат – ионов  $NO_3^-$ .** Если по предварительным испытаниям отсутствуют ионы  $NO_2^-$ , то анионы  $NO_3^-$  открывают с дифениламином. Если же в растворе присутствуют анионы  $NO_2^-$ , то их следует предварительно удалить при помощи хлорида аммония или мочевины.

**Обнаружение нитрит – ионов  $NO_2^-$ .** Анионы  $NO_2^-$  открывают из отдельной пробы или действием минеральных кислот (выделение бурого газа), или иодидом калия, сульфаниловой кислотой и  $\beta$ -нафтиламином.

**Обнаружение ацетат – ионов  $CH_3COO^-$ .** Анионы  $CH_3COO^-$  открывают из отдельных проб испытуемого раствора действием концентрированной серной кислоты или при помощи раствора хлорида железа (III).

### ***Контрольные вопросы***

1. Какими способами можно разделить анионы  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  ? Написать уравнение химических реакций.
2. Как определяется нитрат – ион в присутствии нитрит – аниона? Написать уравнение химических реакций.
3. Как можно открыть хлорид -, бромид - и иодид – ионы в присутствии сульфид – иона.
4. Какими способами лучше открыть иодид – ион, содержащийся в количестве  $6,0 \cdot 10^{-10}$  моль/л?
5. Составить молекулярные уравнения следующих реакций:



6. Если pH исследуемого раствора солей меньше 2, то почему не могут присутствовать анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ?

7. Можно ли обнаружить фосфат – ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  в 0,005 М растворе ортофосфорной кислоты при добавлении равного объема 0,001 М раствора  $\text{AgNO}_3$ , зная, что  $\text{PP}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-18}$ . Ответ подтвердите расчетами.

8. Составьте схему анализа смесей:

а)  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

б)  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11

### Анализ твердого вещества

Для анализа твердого вещества его берут 0,1-0,3 г. Прежде чем приступить к анализу, вещество необходимо измельчить в фарфоровой ступке. Измельченный материал делят на три части. Первая пойдет для анализа катионов, вторая - для анализа анионов и третья для проверки или повторения опытов.

Анализ начинают с испытания на растворимость вещества в различных растворителях сначала на холоде, а затем, если нужно и при нагревании. Для этого несколько крупинок вещества обрабатывают 10-12 каплями дистиллированной воды, перемешивая стеклянной палочкой. Если вещество в горячей воде не растворилось, то пробуют растворить сначала в 2М растворе уксусной, затем в 2М растворе хлороводородной кислот. При отрицательном результате растворение проводят в концентрированных кислотах (хлороводородной, азотной), в царской водке, в растворе гидроксида аммония.

В зависимости от растворимости исследуемого вещества применяют различные варианты анализа.

### Анализ вещества, растворимого в воде

Берут около 0,5-0,1 г полученного для анализа вещества и растворяют в 4-5 мл дистиллированной воды. По таблице растворимости делают заключение, какие соли могут присутствовать в растворе.

Прежде чем приступить к анализу, обращают внимание на окраску и реакцию раствора. По окраске раствора можно сделать предварительное заключение о наличии или отсутствии тех или иных ионов, например:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и др. Щелочная реакция раствора свидетельствует о присутствии в растворе гидроксидов или солей сильных оснований и слабых кислот ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и т.п.). Кислая реакция указывает на присутствие в растворе свободных кислот, кислых солей или

солей сильных кислот и слабых оснований ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , и т.п.). Нейтральная реакция указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований ( $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) или соли слабых кислот и слабых оснований, подобных  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ .

После предварительного испытания раствора анализируемого вещества приступайте к открытию катионов и анионов.

### **Обнаружение катионов**

Из отдельных проб раствора при помощи групповых реагентов определите, катионы каких аналитических групп присутствуют в растворе.

**Испытание на катионы первой группы.** К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавьте 2-3 капли раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Если осадок не выпадает, то в растворе могут присутствовать только катионы первой группы. В отдельной пробе открывают катионы первой группы.

**Испытание на катионы второй группы.** Если при действии карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на испытуемый раствор выпадает осадок, то берут новую пробу этого раствора (10-12 капель) и прибавляют 2-3 капли 2М раствора хлороводородной кислоты. В случае появления осадка добавляют хлороводородной кислоты до полного оседания. Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием, промывают водой и обнаруживают в нем катионы второй группы.

**Испытание на катионы третьей группы.** К 2-3 каплям раствора прибавляют столько же 1М раствора серной кислоты и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов третьей группы, которые открываются характерными для них реакциями.

**Испытание на катионы четвертой группы.** Если при действии хлороводородной и серной кислот не образуется осадок, то к 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют избыток гидроксида натрия (5-6 капель). Растворение первоначально выпавшего осадка свидетельствует о присутствии катионов четвертой группы.

**Испытание на катионы пятой группы.** Если при действии избытка раствора гидроксида натрия осадок не растворяется, это указывает на наличие катионов пятой группы.

**Испытание на катионы шестой группы.** Если при действии на испытуемый раствор избытком раствора аммиака осадок растворяется, то это признак присутствия катионов шестой группы. После этого приступают к обнаружению катионов по отдельным группам.

### **Обнаружение анионов**

Установление присутствия тех или иных катионов в исследуемом растворе значительно облегчает обнаружение анионов. Пользуясь таблицей растворимости, можно заранее предсказать наличие в исследуемом растворе отдельных анионов. Например, если соль хорошо растворяется в воде и в нейтральном водном растворе обнаружен катион  $\text{Ba}^{2+}$ , то этот раствор не может содержать анионы первой группы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и др.)

Определив предварительно присутствие отдельных групп анионов, обнаруживают их соответствующими групповыми и характерными для них реакциями. В зависимости от присутствия тех или иных анионов и катионов схемы анализа могут быть самыми различными. Например, водный раствор исследуемого вещества имеет нейтральную реакцию. При действии на отдельную пробу его раствором хлороводородной кислоты образуется осадок, который растворяется в горячей воде. Это позволяет сделать вывод, что в растворе присутствует катион  $Pb^{2+}$ . Проверяют катион  $Pb^{2+}$  частной реакцией с иодидом калия KI. Далее обнаруживают анионы. Ими могут быть только анионы третьей группы, так как только они образуют с катионом  $Pb^{2+}$  растворимые в воде соли.

**Испытание на анионы первой группы.** Взять 2-3 капли нейтрального или слабощелочного исследуемого раствора, добавить 2 капли раствора хлорида бария. Если осадок выпадет, то присутствуют анионы первой группы.

**Испытание на анионы второй группы.** 2 капли подкисляют 2 каплями 2М раствора азотной кислоты и добавляют каплю нитрата серебра. Выпадение осадка указывает на присутствие анионов второй группы.

**Испытание на анионы третьей группы.** Если при испытании на анионы первой и второй групп осадки не выпали, то, возможно, присутствуют анионы третьей группы.

### **Анализ вещества, нерастворимого в воде**

По таблице растворимости делают вывод, что анализируемое вещество не может содержать катионов первой группы, так как образуемые ими соли в воде растворимы.

К крупинке вещества в пробирке добавляют 2М раствор хлороводородной кислоты и нагревают. Если вещество не растворяется в ней, то пробуют растворить его в 2М растворе азотной или серной кислоты. Новые порции вещества обрабатывают концентрированной азотной кислотой при нагревании в вытяжном шкафу. Если вещество при этом растворяется, то полученный раствор осторожно выпаривают до удаления избытка кислот. Остаток растворяют при нагревании в небольшом количестве воды, подкисленной хлороводородной кислотой. При растворении веществ в кислотах обращают внимание на возможное выделение газов ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ), по которым можно судить о наличии анионов  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ .

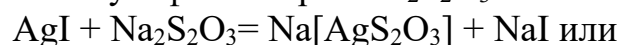
Подобрав подходящий растворитель, приступают к анализу по схеме, описанной при анализе веществ, растворимых в воде. Следует иметь в виду, что полученные кислые растворы предварительно необходимо нейтрализовать. Если вещество растворяется в соляной кислоте, то в растворе отсутствуют катионы  $Pb^{2+}$ ,  $[Hg_2]^{2+}$  и  $Ag^+$ , а растворение вещества в серной кислоте - признак отсутствия катионов третьей группы. Выделение пузырьков газа при растворении вещества в кислотах указывает, что вещество является солью летучих кислот.

Если вещество не растворилось в воде, кислотах и в царской водке, то оно может быть галогенидом серебра:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ , сульфатом:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ .

**Растворение сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$ .** К пробе вещества добавляют избыток гидроксида натрия. В полученном растворе обнаруживают катион  $\text{Pb}^{2+}$  характерными реакциями.

**Растворение хлорида и бромида серебра  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ .** К пробе вещества добавляют избыток раствора аммиака. В полученном растворе обнаруживают катион  $\text{Ag}^+$ .

**Растворение иодида серебра  $\text{AgI}$ .** Пробу вещества подвергают обработке раствором тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



В полученном растворе обнаруживают анион  $\text{I}^-$  характерными реакциями.

**Растворение сульфатов  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ .** Сульфаты переводят в карбонаты, растворяют в уксусной кислоте и в полученном растворе обнаруживают катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  характерными реакциями.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

#### Проверка емкости (калибровка) мерной посуды

При фабричном калибровании мерной посуды возможны погрешности, поэтому рекомендуется проверять емкость посуды перед работой. При особо точной работе такая проверка обязательна. Для проверки емкости мерной посуды определяют массу воды, которую она вмещает или которая из нее выливается. При этом вводят ряд поправок. Прежде всего следует учитывать температуру, которая влияет на объем, занимаемый данной массой воды, и на объем самой посуды. Далее объем, который занимает взвешиваемая вода, гораздо больше объема разновесок, то есть они по закону Архимеда теряют в своей массе меньше, чем вода. Поэтому необходима поправка на взвешивание в воздухе. В таблице 1 учтены все поправки и ею следует пользоваться при расчетах емкости мерной посуды.

| Температура $t$ , °C | Объем, мл                |                     |
|----------------------|--------------------------|---------------------|
|                      | при температуре $t$ , °C | приведенной к 20 °C |
| 15                   | 1,0019                   | 1,0020              |
| 16                   | 1,0021                   | 1,0022              |
| 17                   | 1,0022                   | 1,0023              |
| 18                   | 1,0024                   | 1,0025              |
| 19                   | 1,0026                   | 1,0026              |
| 20                   | 1,0028                   | 1,0028              |
| 21                   | 1,0030                   | 1,0030              |
| 22                   | 1,0033                   | 1,0032              |

|    |        |        |
|----|--------|--------|
| 23 | 1,0035 | 1,0034 |
| 24 | 1,0037 | 1,0036 |
| 25 | 1,0040 | 1,0037 |

Если при проверке емкости колбы на 250 мл масса влитой в нее воды при 24 °С оказалась равной 249,55 г, то емкость этой колбы при 24 °С будет  $249,55 \cdot 1,0037$ , а ее емкость при 20 °С равна  $249,55 \cdot 1,0036$  мл.

Вода, применяемая для проверки емкости посуды, должна иметь температуру весовой комнаты; поэтому перед проведением проверки мерной посуды стакан с дистиллированной водой помещают в весовую комнату не менее чем за 1 – 2 часа до взвешивания воды. Температуру воды измеряют перед наполнением ею проверяемой посуды. Если проверяют посуду емкостью 50 мл и меньше, то взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Если емкость проверяемой посуды 100 мл и более, то взвешивание проводят на технических весах.

#### ***Проверка емкости мерной колбы на 50 мл***

Мерную колбу тщательно моют и высушивают струей теплого воздуха. Взвешивают колбу с пробкой на аналитических весах с точностью до 0,001 г, затем наполняют ее водой, доводя объем до метки. Если над меткой на горле колбы образуются капли воды, их осторожно снимают жгутиком фильтровальной бумаги. Закрывают колбу пробкой и взвешивают. Взвешивание пустой и наполненной водой колбы нужно провести не менее трех раз, результаты должны отличаться друг от друга не более чем на  $\pm 0,05$  г.

#### ***Проверка емкости мерной колбы на 200 (250) мл***

Проверка емкости этих колб проводится аналогично предыдущему, только взвешивание нужно проводить на технических весах с точностью до 0,01 г. Результаты трех взвешиваний воды должны отличаться друг от друга не более чем на  $\pm 0,1$  г.

#### ***Проверка емкости пипетки (на 10 – 25 мл)***

Тщательно моют пипетку так, чтобы на ее внутренних стенках после выливания воды не оставалось капель. Взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г сухой бюкс, закрытый крышкой. Ополаскивают пипетку дважды дистиллированной водой, находящейся в весовой комнате, затем заполняют этой водой пипетку до метки и переносят воду во взвешенный бюкс, который закрывают крышкой и взвешивают. Взвешивание пустого бюкса и бюкса с водой нужно повторять до тех пор (но не менее трех раз), пока результаты взвешивания воды будут отличаться друг от друга не более чем на  $\pm 0,005$  г.

#### ***Проверка емкости бюретки***

Тщательно моют бюретку, чтобы на ее внутренней поверхности после выливания воды не оставалось капель, и ополаскивают ее дважды дистиллированной водой, находящейся в весовой комнате. Взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г сухой бюкс, затем

последовательно выливают в него воду из бюретки в интервалах 0 – 5, 0 – 10, 0 – 15 мл и т. д., каждый раз взвешивая воду с бюксом. Операцию взвешиваний повторяют не менее трех раз. Из найденных масс воды рассчитывают объемы и, если нужно, составляют таблицу поправок.

### **Определение объема капли бюретки**

Чистую бюретку наполняют дистиллированной водой до нулевой отметки. Выпускают из бюретки 100 капель (вода должна капать равномерно со скоростью 2 – 3 капли/с) и замечают на бюретке объем, отсчет которого производят не ранее чем через 30 с после выливания воды. Полученный объем делят на 100. Операцию повторяют не менее трех раз, каждый раз вычисляя объем капли с точностью до 0,01 мл. Расхождение между тремя измерениями не должно превышать  $\pm 0,01$  мл.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ**

**1) Приготовление первичного стандарта  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л в колбе объемом 100 мл.**

| Исходные вещества        | Грубая навеска, г |       | Точная навеска, г |       |       | Концентрация |
|--------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------|--------------|
|                          | $m_1$             | $m_2$ | $m_3$             | $m_4$ | $m_5$ |              |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ |                   |       |                   |       |       |              |

$m_1$ — масса лодочки;

$m_2$ — масса лодочки с навеской;

$m_3$ — масса лодочки с навеской на аналитических весах;

$m_4$ — масса лодочки после сбрасывания навески на аналитических весах;

$m_5$ — масса навески.

### **Расчеты:**

а) расчет величины навески.

б) расчет точной концентрации раствора.

**2) Приготовление вторичного стандарта  $\text{HCl}$  с концентрацией  $\approx 0,1$  моль/л из концентрированного раствора соляной кислоты.**

### **Расчеты:**

**3) Стандартизация  $\text{HCl}$  по первичному стандарту –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .**

| №  | Определяемый раствор | Стандартный раствор | $V_{\text{al}}$ | $V_{\text{титранта}}$ | Индикатор | $C(\frac{1}{z} A)$ ,<br>моль/л |
|----|----------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|-----------|--------------------------------|
| 1. |                      |                     |                 |                       |           |                                |

**4) Приготовление первичного стандарта  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л в колбе объемом 100 мл.**

| Исходные вещества                                          | Грубая навеска, г |       | Точная навеска, г |       |       | Концентрация |
|------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------|--------------|
|                                                            | $m_1$             | $m_2$ | $m_3$             | $m_4$ | $m_5$ |              |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |                   |       |                   |       |       |              |

$m_1$ — масса лодочки;

$m_2$ — масса лодочки с навеской;

$m_3$ — масса лодочки с навеской на аналитических весах;

$m_4$ — масса лодочки после сбрасывания навески на аналитических весах;

$m_5$ — масса навески.

#### **Расчеты:**

а) расчет величины навески.

б) расчет точной концентрации раствора.

**5) Стандартизация NaOH по первичному стандарту – щавелевой кислоте  $H_2C_2O_4$ .**

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ**

**1) Приготовление первичного стандарта  $H_2SO_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л из фиксанала.**

Посуда – мерная колба объемом 1 литр, воронка, бойки, фиксанал 0,1 М ( $1/2 H_2SO_4$ ).

**2) Стандартизация NaOH (вторичный стандарт) по серной кислоте.**

В бюретке титрант – раствор NaOH.

В колбе для титрования  $V_{al}(H_2SO_4) = 10$  мл (пипеткой),  $V(H_2O) = 20$  мл (цилиндром), индикатор метиловый оранжевый – 1 капля.

**3) Определение концентрации ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$ .**

**4) Определение концентрации уксусной кислоты.**

Титрант – раствор щелочи NaOH. Рассчитать pH раствора ацетата натрия, самостоятельно подобрать индикатор и методику определения.

**5) Приготовление первичного стандарта HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л из фиксанала.**

Посуда – мерная колба объемом 1 литр, воронка, бойки, фиксанал 0,1 М HCl.

**6) Определение соды  $Na_2CO_3$  и щелочи NaOH при совместном присутствии.**

В бюретке титрант – раствор HCl.

а) В колбе для титрования  $V_{al}$ (смесь  $Na_2CO_3$  и NaOH) = 10 мл (пипеткой),  $V(H_2O) = 20$  мл (цилиндром), индикатор фенолфталеин – 2-3 капли.

б) В колбе для титрования  $V_{\text{ал}}(\text{смесь } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ и } \text{NaOH}) = 10 \text{ мл}$  (пипеткой),  $V(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ мл}$  (цилиндром), индикатор метиловый оранжевый – 1 капля.

в) В колбе для титрования  $V_{\text{ал}}(\text{смесь } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ и } \text{NaOH}) = 10 \text{ мл}$  (пипеткой),  $V(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ мл}$  (цилиндром), индикатор фенолфталеин – 2-3 капли, титруем соляной кислотой до обесцвечивания раствора, затем добавляем индикатор метиловый оранжевый – 1 каплю и продолжаем титровать до розового цвета.

Отмечаем объем титранта –  $V^{\Phi\Phi}$  и суммарный объем титранта –  $V^{\text{МО}}$ .

$$n(\text{NaOH}) + \frac{1}{2}n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = n_1(\text{HCl})$$

$$n(\text{NaOH}) + n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = n_2(\text{HCl})$$

$$\frac{1}{2}n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = n_2(\text{HCl}) - n_1(\text{HCl}) = C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}^{\text{МО}} - C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}^{\Phi\Phi}$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = 2C_{\text{HCl}}(V_{\text{HCl}}^{\text{МО}} - V_{\text{HCl}}^{\Phi\Phi})$$

$$n(\text{NaOH}) = n_2(\text{HCl}) - n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)$$

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### ВАРИАНТ №1

1. Приготовить ~ 50 мл ~ 1,0 М раствора HCl из HCl 1:1 – раствор А.
2. Из раствора А приготовить 100 мл ~ 0,1 М HCl – раствор Б.
3. Установить точную концентрацию раствора Б с помощью первичного стандарта.
4. Вторичным стандартом – раствором Б – оттитровать раствор №1 (получить у преподавателя), установить его точную концентрацию.

### ВАРИАНТ №2

1. Приготовить ~ 100 мл ~ 0,1 М КОН по грубой навеске.
2. Установить точную концентрацию с помощью первичного стандарта – раствор А<sub>2</sub>.
3. Из раствора А (Вариант №1) приготовить 100 мл ~ 0,1 М HCl и установить его точную концентрацию с помощью раствора А<sub>2</sub> – раствор Б<sub>2</sub>.
4. Точную навеску смеси  $\text{CaCO}_3 + \text{KNO}_3$ , массой ~ 0,15 г внести в коническую колбу для титрования. Туда же по бюретке отмерить 25 мл раствора Б<sub>2</sub>. После полного растворения навески проверить pH и оттитровать избыток кислоты раствором А<sub>2</sub>. Вычислить массовую долю  $\text{CaCO}_3$  в смеси.

### ВАРИАНТ №3

1. Приготовить ~ 50 мл ~ 2,0 М раствора HCl из HCl 1:1 – раствор А.

2. Из раствора А приготовить 100 мл  $\sim 0,1$  М HCl и установить его точную концентрацию по первичному стандарту – раствор Б.
3. Стандартизовать с помощью раствора Б раствор  $\sim 0,1$  М NaOH – раствор С.
4. Точную навеску смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$ , массой  $\sim 0,15$  г внести в коническую колбу для титрования. Туда же по бюретке отмерить 35 мл раствора Б. После полного растворения навески проверить рН. Избыток раствора Б оттитровать раствором С. Вычислить массовую долю  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси.

#### **ВАРИАНТ №4**

1.  $\sim 10$  мл раствора HCl 1:1 развести в колбе на 100 мл – раствор А, раствор развести в 5 раз – раствор Б.
2. Раствор Б оттитровать первичным стандартом  $\sim 0,1$  М ( $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и определить его точную концентрацию и титр.
3. Вторичным стандартом (раствор Б) установить концентрацию раствора №2, содержащего NaOH или NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
4. Приготовить 50 мл  $\sim 0,1$  М NaOH из твердого вещества и установить его точную концентрацию с помощью вторичного стандарта Б, или вновь приготовленного первичного стандарта.

#### **ВАРИАНТ №5**

1. Приготовить  $\sim 50$  мл  $\sim 1,0$  М раствора HCl из HCl 1:1 – раствор А.
2. Из раствора А приготовить 100 мл  $\sim 0,1$  М HCl – раствор Б.
3. Стандартизовать раствор Б по первичному стандарту (в бюретке первичный стандарт).
4. Вторичным стандартом Б оттитровать раствор №4 (получить у преподавателя), установить его состав (NaOH, или смесь NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Определить точную концентрацию компонентов.

#### **ВАРИАНТ №6**

1. Приготовить  $\sim 50$  мл  $\sim 2,0$  М раствора HCl из HCl 1:1 – раствор А.
2. Из раствора А приготовить 100 мл  $\sim 0,05$  М HCl и установить его точную концентрацию по первичному стандарту – раствор Б.
3. Стандартизовать с помощью раствора Б раствор  $\sim 0,1$  М NaOH – раствор С.
4. Точную навеску смеси  $\text{CaCO}_3 + \text{KNO}_3$ , массой  $\sim 0,15$  г внести в коническую колбу для титрования. Туда же по бюретке отмерить 25 мл раствора Б. После полного растворения навески проверить рН и оттитровать избыток раствора Б раствором С. Рассчитать массовую долю  $\text{CaCO}_3$  в смеси.

#### **ВАРИАНТ №7**

1. Приготовить  $\sim 100$  мл  $\sim 0,1$  М KOH по грубой навеске из твердого KOH.
2. Установить точную концентрацию этого раствора с помощью первичного стандарта –  $\text{A}_2$ .

3. Из раствора А (Вариант №3) приготовить 100 мл ~ 0,1 М раствора HCl и установить его точную концентрацию вторичным стандартом А<sub>2</sub> – раствор С.
4. Точную навеску смеси Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaCl, массой ~ 0,15 г внести в коническую колбу для титрования. Туда же по бюретке отмерить 35 мл раствора С. После полного растворения навески проверить pH. Избыток раствора С оттитровать раствором А<sub>2</sub>. Вычислить массовую долю NaCl в смеси.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

### Окислительно-восстановительное титрование

#### Перманганатометрия

1) Приготовление первичного стандарта – раствора щавелевой кислоты  $C(1/2H_2C_2O_4) = 0,05$  моль/л по точной навеске из кристаллогидрата  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .

2) Стандартизация раствора перманганата калия  $C(1/5KMnO_4) \approx 0,05$  моль/л по щавелевой кислоте (прямое титрование).

**Методика:** в коническую колбу для титрования – 10 мл 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (цилиндром), 10 мл раствора  $C(1/2 H_2C_2O_4) = 0,05$  моль/л (пипеткой). Содержимое колбы нагреть до 80-90°C и оттитровать раствором KMnO<sub>4</sub> очень медленно.

По результатам титрования рассчитать  $C(1/5KMnO_4)$ , записать уравнение окислительно-восстановительной реакции процесса.

3) Определение  $\omega(NaNO_2)$  в техническом NaNO<sub>2</sub> (обратное титрование).

**Методика:**

а) приготовить раствор NaNO<sub>2</sub> приблизительно с той же молярной концентрацией эквивалента, что и раствор перманганата калия KMnO<sub>4</sub>, в мерной колбе на 100 мл по точной навеске.

б) в одной бюретке – раствор KMnO<sub>4</sub>, во второй бюретке – раствор H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

в) в колбу для титрования объемом 200 мл – 20 мл раствора KMnO<sub>4</sub> (по бюретке), 20 мл 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (цилиндром), 10 мл раствора NaNO<sub>2</sub> (пипеткой). Полученную смесь осторожно перемешать и отстаивать 10 минут, после чего смесь нагреть до 70-80°C и оттитровать щавелевой кислотой H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

По результатам титрования рассчитать  $\omega(NaNO_2)$  в техническом NaNO<sub>2</sub>, записать уравнение окислительно-восстановительной реакции процесса.

4) Определение содержания железа Fe(II) в соли Мора  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ .

**Методика:**

а) приготовить раствор соли Мора по точной навеске массой  $\approx 0,3$  г в мерной колбе на 100 мл. При растворении добавить 1-2 капли концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

б) в колбу для титрования – 10 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (цилиндром), 10 мл раствора соли Мора (пипеткой). Полученную смесь осторожно перемешать и оттитровать раствором  $\text{KMnO}_4$  очень медленно до появления бледно-розовой окраски устойчивой в течение 30 с.

По результатам титрования рассчитать  $\omega(\text{Fe}^{2+})$  в соли Мора, записать уравнение окислительно-восстановительной реакции процесса.

#### Результаты анализа:

| №  | Операция                                | Стандартный раствор                                 | $V_{\text{ал}}$ , мл | $V_t$ , мл | $V_{t \text{ ср}}$ , мл | $C$ , моль/л<br>$\omega$ , % |
|----|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------|------------|-------------------------|------------------------------|
| 1. | Стандартизация раствора $\text{KMnO}_4$ | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$                    | 10<br>10<br>10       |            |                         |                              |
| 2. | Определение $\omega(\text{NaNO}_2)$     | $\text{KMnO}_4$<br>$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 10<br>10<br>10       |            |                         |                              |
| 3. | Определение $\omega(\text{Fe}^{2+})$    | $\text{KMnO}_4$                                     | 10<br>10<br>10       |            |                         |                              |

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

#### Окислительно-восстановительное титрование Перманганатометрия и хроматометрия.

1) Приготовление первичного стандарта – раствора щавелевой кислоты  $C(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05$  моль/л по точной навеске из кристаллогидрата  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

2) Стандартизация раствора перманганата калия  $C(1/5\text{KMnO}_4) \approx 0,05$  моль/л по щавелевой кислоте (прямое титрование).

**Методика:** в коническую колбу для титрования – 20 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (цилиндром) нагреть до 80-90°C, затем внести в горячий раствор серной кислоты 10 мл раствора щавелевой кислоты  $C(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05$  моль/л (пипеткой) и оттитровать раствором  $\text{KMnO}_4$  очень медленно.

По результатам титрования рассчитать  $C(1/5\text{KMnO}_4)$ , записать уравнение окислительно-восстановительной реакции процесса.

3) Определение содержания кальция в растворе (заместительное титрование).

#### Методика:

а) 10 мл исследуемого раствора соли  $\text{Ca}^{2+}$  пипеткой вносят в стакан, затем добавляют 5-6 мл раствора щавелевой кислоты  $C(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1$  моль/л и нагревают до кипения.

б) В горячий раствор с осадком вносят 2-3 капли индикатора метилового оранжевого (красная окраска) и медленно, капая из пипетки, нейтрализуют раствор 1М  $\text{NH}_3$  до желтой окраски.

в) Содержимое стакана отстаивают до осветления раствора, затем фильтруют на воронке сначала прозрачный раствор, а затем переносят осадок на фильтр, одновременно промывая его и стакан. На фильтре осадок промыть 5 раз дистиллированной водой.

г) В стакан, в котором проводили осаждение смыть осадок с фильтра. Воронку с фильтратом вставить в стакан и пропустить через фильтр 5-7 мл горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрацией 1:4. Фильтрат собрать в стакан с осадком. Содержимое стакана перемешать и греть до полного растворения.

д) Горячий раствор перенести в колбу для титрования (ополоснуть стакан) и титровать раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Эксперимент выполняется 1 раз, по результатам титрования рассчитать концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе.

4) Определение молярной концентрации эквивалента раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (обратное титрование).

#### **Методика:**

а) приготовление 0,05 М раствора соли Мора по точной навеске в мерной колбе на 100 мл. При растворении добавить 1-2 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

б) Стандартизация, приготовленного раствора соли Мора, по раствору перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ .

В колбу для титрования – 10 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (цилиндром), 10 мл раствора соли Мора (пипеткой). Полученную смесь осторожно перемешать и оттитровать раствором  $\text{KMnO}_4$  очень медленно до появления бледно-розовой окраски устойчивой в течение 30 с.

в) в колбу для титрования – 10 мл исследуемого раствора дихромата калия  $\text{C}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \approx 0,05$  моль/л, 10 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (цилиндром), 20 мл раствора соли Мора (по бюретке). Разбавляем полученную смесь до 150 мл дистиллированной водой (цилиндром) и оттитровать раствором  $\text{KMnO}_4$  до серой окраски.

По результатам титрования рассчитать  $\text{C}(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ .

#### **Результаты анализа:**

| №  | Операция                                                   | Стандартный раствор                                      | $V_{\text{ал}}$ , мл | $V_{\text{т}}$ , мл | $V_{\text{т ср}}$ , мл | $C$ , моль/л |
|----|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|------------------------|--------------|
| 1. | Стандартизация раствора $\text{KMnO}_4$                    | $\text{C}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$<br>=<br>10 | 10<br>10<br>10       |                     |                        |              |
| 2. | Определение содержания $\text{Ca}^{2+}$ в растворе         | $\text{C}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$<br>=<br>10 | 10                   |                     |                        |              |
| 3. | Стандартизация соли Мора                                   | $\text{C}(1/5\text{KMnO}_4)$<br>=<br>10                  | 10<br>10             |                     |                        |              |
| 4. | Определение концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $\text{C}(1/5\text{KMnO}_4)$<br>=<br>10                  | 10<br>10             |                     |                        |              |

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7**  
**Окислительно-восстановительное титрование (3)**  
**Иодометрия.**

1) Приготовление стандартного раствора дихромата калия  $C(1/6K_2Cr_2O_7) \approx 0,05$  моль/л в мерной колбе на 100 мл.

2) Стандартизация раствора тиосульфата  $Na_2S_2O_3$  натрия по дихромату калия  $K_2Cr_2O_7$ .

**Методика:**

В бюретку наливают раствор тиосульфата. В коническую колбу для титрования емкостью 200-250 мл вносят с помощью мерного цилиндра 10 мл  $H_2SO_4$ , 10 мл раствора иодида калия (раствор должен оставаться бесцветным) и пипеткой – 10 мл раствора дихромата. Оставляют стоять 3-5 мин в темном месте, прикрыв колбу часовым стеклом. Затем в колбу добавляют 100 мл воды и быстро титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски раствора, добавляют 1-2 мл раствора крахмала и продолжают титровать медленно при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора.

3) Приготовить раствор  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  на 100 мл. Навеска  $\approx 1,25$  г.

4) Определение содержания меди в растворе (Практикум с. 133, п. 12.1).  
Рассчитать  $\omega(Cu^{2+})$  в растворе.

**Методика:**

Заполняют бюретку раствором тиосульфата. В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10 мл раствора соли меди (II), 2 мл  $H_2SO_4$ , 40 мл 5%-ного раствора иодида калия и титруют тиосульфатом до желтой окраски суспензии. Затем добавляют 1-2 мл раствора крахмала и продолжают титрование медленно, при перемешивании, до тех пор, пока суспензия не станет совершенно белой.

5) Определение свободного хлора в воде (Практикум с.134, п. 12.3).

**Методика:**

Отмерьте пипеткой 20 мл водопроводной воды в коническую колбу, прибавьте 10-15 мл раствора с массовой доли иодида калия 10%, титруйте выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. Добавьте 1 мл крахмала и синий раствор дотитуйте до обесцвечивания от одной избыточной капли тиосульфата натрия. Титрование повторите несколько раз и возьмите среднее из сходящихся отсчетов. Содержание хлора (в г на 1 л воды) вычислите по формуле:

$$m = T_{Na_2S_2O_3/Cl_2} \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot 50,$$

где  $T_{Na_2S_2O_3/Cl_2}$  – титр раствора тиосульфата натрия по хлору;

$V(Na_2S_2O_3)$  -объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл;

50 - коэффициент для пересчета на 1 л воды.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

### Осадительное титрование

### Аргентометрия

1) Приготовление первичного стандарта – 100 мл раствора хлорида натрия  $C(\text{NaCl}) \sim 0,02$  моль/л по точной навеске.

| Исходные вещества | Грубая навеска, г |       | Точная навеска, г |       |       | Концентрация |
|-------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------|--------------|
|                   | $m_1$             | $m_2$ | $m_3$             | $m_4$ | $m_5$ |              |
| NaCl              |                   |       |                   |       |       |              |

$m_1$ – масса лодочки;

$m_2$ – масса лодочки с навеской;

$m_3$ – масса лодочки с навеской на аналитических весах;

$m_4$ – масса лодочки после сбрасывания навески на аналитических весах;

$m_5$ – масса навески.

#### Расчеты:

а) расчет величины навески.

б) расчет точной концентрации раствора NaCl.

2) Стандартизация раствора нитрата серебра  $c(\text{AgNO}_3) \sim 0,02$  М по методу Мора.

#### Методика:

Бюретку наполняют раствором нитрата серебра. Отбирают пипеткой 10 мл 0,02 М раствора хлорида натрия (первичный стандарт) и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 10 капель индикатора (5%-ный раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) и медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором нитрата серебра до устойчивого изменения цвета суспензии.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию раствора  $\text{AgNO}_3$ .

3) Стандартизация раствора роданида калия KSCN по нитрату серебра  $\text{AgNO}_3$  методом Фольгарда.

#### Методика:

Одну бюретку заполняют раствором нитрата серебра, вторую раствором роданида калия  $c(\text{KSCN}) \sim 0,02$  М. Отбирают пипеткой 10 мл 0,02 М раствора хлорида натрия (первичный стандарт) и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 200 мл, добавляют 40 мл воды, 3 мл 6 М раствора  $\text{HNO}_3$ , 25 мл 0,02 М раствора  $\text{AgNO}_3$  (по бюретке), 2,5-3 мл раствора индикатора (сульфат железа (III) и аммония  $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и 3 мл нитробензола. Содержимое колбы энергично перемешивают, после чего оттитровывают избыток нитрата серебра раствором роданида калия до появления красно-бурой окраски  $\text{FeSCN}^{2+}$ , не исчезающей в течение 1 мин.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию раствора KSCN.

Индикатор. Насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов (~ 40%). Водный насыщенный на холоде раствор  $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  фильтруют и к мутному раствору прибавляют по каплям концентрированную азотную кислоту до тех пор, пока её прибавление перестанет вызывать дальнейшее осветление раствора. Большого избытка кислоты следует избегать.

4) Определение содержания  $\text{NaCl}$  в техническом хлориде натрия методом Фаянса.

**Методика:**

Бюретку наполняют раствором нитрата серебра. Отбирают пипеткой 10 мл 0,02 М раствора технического хлорида натрия и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 5 капель индикатора флуоресцеина (0,2%-ный спиртовой раствор) и медленно, при непрерывном перемешивании титруют раствором нитрата серебра до тех пор, пока осадок не окрасится в розовый цвет.

По результатам титрования рассчитать  $\omega(\text{NaCl})$  в техническом образце.

**Результаты анализа:**

| №  | Операция                                                   | Стандартный раствор              | $V_{\text{ал}}$ , мл | $V_t$ , мл | $V_{t \text{ ср}}$ , мл | $C$ , моль/л<br>$\omega$ , % |
|----|------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------|-------------------------|------------------------------|
| 1. | Стандартизация раствора $\text{AgNO}_3$                    | $\text{NaCl}$                    | 10<br>10<br>10       |            |                         |                              |
| 2. | Стандартизация раствора $\text{KSCN}$                      | $\text{NaCl}$<br>$\text{AgNO}_3$ | 10<br>10<br>10       |            |                         |                              |
| 3. | Определение содержания $\text{NaCl}$ в техническом образце | $\text{AgNO}_3$                  | 10<br>10<br>10       |            |                         |                              |

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9**  
**Осадительное титрование (2)**  
**Аргентометрия**

1) Приготовление первичного стандарта – 100 мл раствора хлорида натрия  $C(\text{NaCl}) \sim 0,02$  моль/л по точной навеске.

| Исходные вещества | Грубая навеска, г |       | Точная навеска, г |       |       | Концентрация |
|-------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------|--------------|
|                   | $m_1$             | $m_2$ | $m_3$             | $m_4$ | $m_5$ |              |
| $\text{NaCl}$     |                   |       |                   |       |       |              |

$m_1$  – масса лодочки;

$m_2$  – масса лодочки с навеской;

$m_3$ — масса лодочки с навеской на аналитических весах;  
 $m_4$ — масса лодочки после сбрасывания навески на аналитических весах;  
 $m_5$ — масса навески.

#### **Расчеты:**

- а) расчет величины навески.
- б) расчет точной концентрации раствора NaCl.

**2) Стандартизация раствора нитрата серебра  $c(\text{AgNO}_3) \sim 0,02 \text{ M}$  по методу Мора.**

#### **Методика:**

Бюретку наполняют раствором нитрата серебра. Отбирают пипеткой 10 мл 0,02 M раствора хлорида натрия (первичный стандарт) и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 10 капель индикатора (5%-ный раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) и медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором нитрата серебра до устойчивого изменения цвета суспензии.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию раствора  $\text{AgNO}_3$ .

**3) Определение содержания хлорид-иона в водопроводной воде.**

#### **Методика:**

Бюретку наполняют раствором нитрата серебра. В коническую колбу для титрования 50 мл водопроводной воды цилиндром, 1 мл 6 M раствора  $\text{HNO}_3$ , добавляют 5 капель индикатора флуоресцеина (0,2%-ный спиртовой раствор) и медленно, при непрерывном перемешивании титруют раствором нитрата серебра до тех пор, пока осадок не окрасится в розовый цвет.

**4) Анализ смеси хлоридов.**

#### **Методика:**

Бюретку наполняют раствором нитрата серебра. Навеску хлоридов массой  $\sim 0,15\text{-}0,17 \text{ г}$ , растворить в мерной колбе на 100 мл, отобрать пипеткой 10 мл полученного раствора и медленно, при непрерывном перемешивании оттитровать раствором нитрата серебра по выбранной методике.

По результатам титрования рассчитать  $\omega(\text{NaCl})$  и  $\omega(\text{KCl})$  в образце.

#### **Результаты анализа:**

| №  | Операция                                | Стандартный раствор | $V_{\text{ал}}$ , мл | $V_{\text{т}}$ , мл | $V_{\text{т ср}}$ , мл | $C$ , моль/л<br>$\omega$ , % |
|----|-----------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|
| 1. | Стандартизация раствора $\text{AgNO}_3$ | NaCl                | 10<br>10<br>10       |                     |                        |                              |
| 2. | Определение $\text{Cl}^-$ - иона в      | $\text{AgNO}_3$     | 10<br>10             |                     |                        |                              |

|    |                          |                   |                |  |  |  |
|----|--------------------------|-------------------|----------------|--|--|--|
|    | водопроводной<br>воде    |                   | 10             |  |  |  |
| 3. | Анализ смеси<br>хлоридов | AgNO <sub>3</sub> | 10<br>10<br>10 |  |  |  |

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

### Комплексонометрическое титрование

1) Приготовление первичного стандарта 0,025 М раствора MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O из фиксанала.

2) Стандартизация раствора трилона Б по сульфату магния MgSO<sub>4</sub>.

**Методика:**

Бюретку наполняют раствором трилона Б. Отбирают пипеткой 10 мл 0,025 М раствора MgSO<sub>4</sub> (первичный стандарт) и переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (цилиндром), 20 мл дистиллированной воды (цилиндром) и прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг эриохромового черного Т, перемешивают до полного растворения индикатора. Нагревают смесь до ~ 60°C и медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию раствора трилона Б.

3) Определение кальция и магния при совместном присутствии (определение общей жесткости воды).

**Методика:**

а) Бюретку наполняют раствором трилона Б. В коническую колбу для титрования 50 мл водопроводной воды (цилиндром), затем добавляют 3-5 мл аммиачного буферного раствора (цилиндром) и прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг эриохромового черного Т, перемешивают до полного растворения индикатора. Медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

б) Бюретку наполняют раствором трилона Б. В коническую колбу для титрования 50 мл водопроводной воды (цилиндром), затем добавляют 2-3 мл 2М NaOH и прибавляют индикатор мурексид до розового цвета, перемешивают до полного растворения индикатора. Медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из розовой в сине-фиолетовую.

По результатам титрования рассчитать C(Ca<sup>2+</sup>) и C(Mg<sup>2+</sup>).

4) Определение ω(Zn<sup>2+</sup>) в кристаллогидрате ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

**Методика:**

**а)** Приготовить раствор  $c(\text{ZnSO}_4) \sim 0,02 \text{ М}$  в мерной колбе на 100 мл по грубой навеске.

**б)** Бюретку наполняют раствором трилона Б. В коническую колбу для титрования отбирают 10 мл  $\text{ZnSO}_4$  (пипеткой), затем добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (цилиндром) и прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг эриохромового черного Т, перемешивают до полного растворения индикатора. Медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором трилона Б до изменения окраски.

По результатам титрования рассчитать  $\omega(\text{Zn}^{2+})$ .

#### Результаты анализа:

| №  | Операция                             | Стандартный раствор | $V_{\text{ал}}$ , мл | $V_t$ , мл | $V_{t \text{ ср}}$ , мл | $C$ , моль/л<br>$\omega$ , % |
|----|--------------------------------------|---------------------|----------------------|------------|-------------------------|------------------------------|
| 1. | Стандартизация раствора трилона Б    |                     | 10<br>10<br>10       |            |                         |                              |
| 2. | Определение общей жесткости воды     |                     | 10<br>10<br>10<br>10 |            |                         |                              |
| 3. | Определение $\omega(\text{Zn}^{2+})$ |                     | 10<br>10<br>10       |            |                         |                              |

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11 Комплексонометрическое титрование

**1)** Приготовление 200-250 мл  $\sim 0,025$  моль/л раствора трилона Б по грубой навеске.

Навеску растворить в 20-30 мл дистиллированной воды, если раствор будет мутным, то профильтровать и разбавить в мерной колбе до 100 мл.

**2)** Приготовление первичного стандарта 0,025 М раствора  $\text{MgSO}_4$  из фиксанала.

**3)** Стандартизация раствора трилона Б по сульфату магния  $\text{MgSO}_4$ .

#### Методика:

Бюретку наполняют раствором трилона Б. Отбирают пипеткой 10 мл 0,025 М раствора  $\text{MgSO}_4$  (первичный стандарт) и переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (цилиндром), 20 мл дистиллированной воды (цилиндром) и прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг эриохромового черного Т, перемешивают до полного растворения индикатора. Нагревают смесь до  $\sim 60^\circ\text{C}$  и медленно,

при хорошем перемешивании титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию раствора трилона Б.

#### 4) Определение концентрации $\text{Fe}^{3+}$ в растворе.

##### **Методика:**

Бюретку наполняют раствором трилона Б. Отбирают пипеткой 10 мл 0,025 М раствора соли  $\text{Fe}^{3+}$  и переносят в коническую колбу для титрования, затем добавляют 4 мл 4М HCl (цилиндром) и 10 мл дистиллированной воды (цилиндром). Смесь нагревают до теплого состояния, добавляют 4 капли раствора сульфосалициловой кислоты. Титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из красно-фиолетовой в светло-желтую или бесцветную.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию раствора соли  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 5) Определение $\omega(\text{Al}^{3+})$ в кристаллогидрате $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

##### **Методика:**

а) Приготовить 50 мл 0,01 М раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  по точной навеске.

б) Приготовить 100 мл 0,025 М раствора по точной навеске.

в) одну бюретку наполняют раствором трилона Б, вторую раствором  $\text{ZnSO}_4$ . Отбирают пипеткой 10 мл 0,01 М раствора соли  $\text{Al}^{3+}$  и переносят в коническую колбу для титрования, затем добавляют 20 мл раствора трилона Б по бюретке и 10 мл ацетатного буфера (цилиндром), затем добавляют индикатор ксиленоловый оранжевый на кончике шпателя, перемешивают до полного его растворения. Нагревают смесь до теплого состояния и медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором  $\text{ZnSO}_4$ .

По результатам титрования рассчитать  $\omega(\text{Al}^{3+})$  в кристаллогидрате  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

#### **Результаты анализа:**

| №  | Операция                                  | Стандартный раствор | $V_{\text{ал}}$ , мл | $V_{\text{т}}$ , мл | $V_{\text{т ср}}$ , мл | С, моль/л<br>$\omega$ , % |
|----|-------------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|------------------------|---------------------------|
| 1. | Стандартизация раствора трилона Б         |                     | 10<br>10<br>10       |                     |                        |                           |
| 2. | Определение концентрации $\text{Fe}^{3+}$ |                     | 10<br>10<br>10       |                     |                        |                           |
| 3. | Определение $\omega(\text{Al}^{3+})$      |                     | 10<br>10             |                     |                        |                           |

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12

### Комплексонометрическое титрование

1) Приготовление 200-250 мл  $\sim 0,025$  моль/л раствора трилона Б по грубой навеске.

Навеску растворить в 20-30 мл дистиллированной воды, если раствор будет мутным, то профильтровать и разбавить в мерной колбе до 100 мл.

2) Приготовление первичного стандарта 0,025 М раствора  $\text{MgSO}_4$  из фиксанала.

3) Стандартизация раствора трилона Б по сульфату магния  $\text{MgSO}_4$ .

#### **Методика:**

Бюретку наполняют раствором трилона Б. Отбирают пипеткой 10 мл 0,025 М раствора  $\text{MgSO}_4$  (первичный стандарт) и переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (цилиндром), 20 мл дистиллированной воды (цилиндром) и прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг эриохромового черного Т, перемешивают до полного растворения индикатора. Нагревают смесь до  $\sim 60^\circ\text{C}$  и медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию раствора трилона Б.

4) Определение содержания  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  при совместном присутствии в растворе.

#### **Методика:**

а) Бюретку наполняют раствором трилона Б. Отбирают пипеткой 10 мл смеси и переносят в коническую колбу для титрования, затем добавляют 4 мл 4М  $\text{HCl}$  (цилиндром) и 10 мл дистиллированной воды (цилиндром). Смесь нагревают до теплого состояния, добавляют 4 капли раствора сульфосалициловой кислоты. Титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из красно-фиолетовой в светло-желтую или бесцветную.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе.

б) Бюретку наполняют раствором трилона Б. Отбирают пипеткой 10 мл смеси и переносят в коническую колбу для титрования, затем добавляют 10 мл аммиачного буфера (цилиндром) и 10 мл дистиллированной воды (цилиндром). Смесь отстаивают 10 минут, фильтруют, собирая фильтрат в колбу для титрования, осадок промывают 2-3 раза дистиллированной водой. В фильтрат добавляют на кончике шпателя 20-30 мг эриохромового черного Т, перемешивают до полного растворения индикатора. Нагревают смесь до  $\sim 60^\circ\text{C}$  и медленно, при хорошем перемешивании титруют раствором трилона Б.

По результатам титрования рассчитать точную концентрацию  $Mg^{2+}$  в растворе.

**5) Определение концентрации раствора  $Na_2SO_4$ .**

**Методика:**

а) Приготовить 50 мл 0,025 М раствора  $Pb(NO_3)_2$  по точной навеске. При растворении навески добавить в колбу 5 мл 2 М  $HNO_3$  для предотвращения гидролиза.

б) одну бюретку наполняют раствором  $Pb(NO_3)_2$ , вторую стандартным раствором  $MgSO_4$ , третью раствором трилона Б. Отбирают пипеткой 10 мл 0,025 М раствора  $Na_2SO_4$  и переносят в коническую колбу для титрования, затем добавляют 20 мл раствора  $Pb(NO_3)_2$  по бюретке и 10 мл дистиллированной воды (цилиндром). Осадок фильтруют в колбу для титрования. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до отсутствия реакции с иодидом калия KI. Затем в фильтрат добавляют 15 мл раствора трилона Б по бюретке, 10 мл аммиачного буфера (цилиндром) и прибавляют на кончике шпателя 20-30 мг эриохромового черного Т, перемешивают до полного растворения индикатора. Нагревают смесь до теплого состояния и медленно, при хорошем перемешивании титруют стандартным раствором  $MgSO_4$ .

По результатам титрования рассчитать  $c(Na_2SO_4)$ .

**Результаты анализа:**

| №  | Операция                                       | Стандартный раствор | $V_{al}$ , мл        | $V_t$ , мл | $V_{t\text{ ср}}$ , мл | $C$ , моль/л<br>$\omega$ , % |
|----|------------------------------------------------|---------------------|----------------------|------------|------------------------|------------------------------|
| 1. | Стандартизация раствора трилона Б              |                     | 10<br>10<br>10       |            |                        |                              |
| 2. | Определение концентрации $Fe^{3+}$ и $Mg^{2+}$ |                     | 10<br>10<br>10<br>10 |            |                        |                              |
| 3. | Определение $c(Na_2SO_4)$ .                    |                     | 10                   |            |                        |                              |

**ЛИТЕРАТУРА**

**Основная литература**

1. Основы аналитической химии : Практическое руководство : учеб. пособие для вузов / [Ю. А. Барбалат, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. - М. : Высшая школа, 2001. - 463с. : ил. - ISBN 5-06-003833-5
2. Основы аналитической химии : учебник для вузов : в 2 т. / [Н. В. Алов, Ю. А. Барбалат, А. Г. Борзенко и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова, Т.2. - 5-е изд., стер. - Москва : Академия, 2012. - 416 с. : ил. - (Высшее

профессиональное образование. Естественные науки). - Предм. указ.: с. 401-404. - ISBN 978-5-7695-9125-9

3. Основы аналитической химии : учебник для вузов : в 2 т. / [Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова, Т.1. - 5-е изд., стер. - Москва : Академия, 2012. - 384 с. : ил. - (Высшее профессиональное образование. Естественные науки). - Предм. указ.: с. 377-380. - ISBN 978-5-7695-9124-2

4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы : [учеб. пособие] / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др. ; под ред. Ю.А. Золотова. - М. : Высшая школа, 2002. - 412 с. : ил. - На учебнике гриф: Доп.МО. - ISBN 50-06-004029-1

#### **Дополнительная литература**

1. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. - Изд. 6-е перераб. и доп. - М. : Химия, 1989. - 448 с. : ил. - Предм. указ.: с. 436-447. - ISBN 5-7245-0000-0

2. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : учебник : В 2 кн. / Ю.Я. Харитонов, Кн. 1., Общие теоретические основы. Качественный анализ. - 4-е изд., стер. - М. : Высшая школа, 2008. - 615 с. : ил. - На учебнике гриф: Рек.МО. - Библиогр.: с. 593-594. - ISBN 978-5-06-003835-4

3. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : учебник : В 2 кн. / Ю.Я. Харитонов, Кн. 2., Качественный анализ. Физико-химические(инструментальные) методы анализа. - 4-е изд., стер. - М. : Высшая школа, 2008. - 559 с. : ил. - На учебнике гриф: Рек.МО. - Прил.: с. 518-530. - Библиогр.: с. 516-517. - ISBN 978-5-06-003965-8

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

## **Методические указания**

*по организации самостоятельной работы  
по дисциплине*

*Аналитическая химия*  
для студентов специальности  
33.05.01 Фармация

## **ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Самостоятельная работа как важнейшая форма учебного процесса
2. Цели и основные задачи СРС
3. Виды самостоятельной работы
4. Организация СРС
5. Общие рекомендации по организации самостоятельной работы
6. Самостоятельная работа студента – необходимое звено становления исследователя и специалиста
7. Методические рекомендации для студентов по отдельным формам самостоятельной работы
8. Методические рекомендации для студентов по изучению дисциплины
9. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

# **1. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА КАК ВАЖНЕЙШАЯ ФОРМА УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА**

Самостоятельная работа - планируемая учебная, учебно-исследовательская, научно-исследовательская работа студентов, выполняемая во внеаудиторное (аудиторное) время по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия (при частичном непосредственном участии преподавателя, оставляющем ведущую роль за работой студентов).

Самостоятельная работа студентов в ВУЗе является важным видом учебной и научной деятельности студента. Самостоятельная работа студентов играет значительную роль в рейтинговой технологии обучения. Государственным стандартом предусматривается, как правило, 50% часов из общей трудоемкости дисциплины на самостоятельную работу студентов (далее СРС). В связи с этим, обучение в ВУЗе включает в себя две, практически одинаковые по объему и взаимовлиянию части – процесса обучения и процесса самообучения. Поэтому СРС должна стать эффективной и целенаправленной работой студента.

Концепцией модернизации российского образования определены основные задачи профессионального образования - "подготовка квалифицированного работника соответствующего уровня и профиля, конкурентоспособного на рынке труда, компетентного, ответственного, свободно владеющего своей профессией и ориентированного в смежных областях деятельности, способного к эффективной работе по специальности на уровне мировых стандартов, готового к постоянному профессиональному росту, социальной и профессиональной мобильности".

Решение этих задач невозможно без повышения роли самостоятельной работы студентов над учебным материалом, усиления ответственности преподавателей за развитие навыков самостоятельной работы, за стимулирование профессионального роста студентов, воспитание творческой активности и инициативы.

К современному специалисту общество предъявляет достаточно широкий перечень требований, среди которых немаловажное значение имеет наличие у выпускников определенных способностей и умения самостоятельно добывать знания из различных источников, систематизировать полученную информацию, давать оценку конкретной финансовой ситуации. Формирование такого умения происходит в течение всего периода обучения через участие студентов в практических занятиях, выполнение контрольных заданий и тестов, написание курсовых и выпускных квалификационных работ. При этом самостоятельная работа студентов играет решающую роль в ходе всего учебного процесса.

Формы самостоятельной работы студентов разнообразны. Они включают в себя:

- изучение и систематизацию официальных государственных документов - законов, постановлений, указов, нормативно-

инструкционных и справочных материалов с использованием информационно-поисковых систем "Консультант-плюс", "Гарант", глобальной сети "Интернет";

- изучение учебной, научной и методической литературы, материалов периодических изданий с привлечением электронных средств официальной, статистической, периодической и научной информации;
- подготовку докладов и рефератов, написание курсовых и выпускных квалификационных работ;
- участие в работе студенческих конференций, комплексных научных исследованиях.

Самостоятельная работа приобщает студентов к научному творчеству, поиску и решению актуальных современных проблем.

## **2. ЦЕЛИ И ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ СРС**

Ведущая цель организации и осуществления СРС должна совпадать с целью обучения студента – подготовкой специалиста и бакалавра с высшим образованием. При организации СРС важным и необходимым условием становятся формирование умения самостоятельной работы для приобретения знаний, навыков и возможности организации учебной и научной деятельности.

Целью самостоятельной работы студентов является овладение фундаментальными знаниями, профессиональными умениями и навыками деятельности по профилю, опытом творческой, исследовательской деятельности. Самостоятельная работа студентов способствует развитию самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня.

Задачами СРС являются:

- систематизация и закрепление полученных теоретических знаний и практических умений студентов;
- углубление и расширение теоретических знаний;
- формирование умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развитие познавательных способностей и активности студентов: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирование самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации;
- развитие исследовательских умений;
- использование материала, собранного и полученного в ходе самостоятельных занятий на семинарах, на практических и лабораторных занятиях, при написании курсовых и выпускной квалификационной работ, для эффективной подготовки к итоговым зачетам и экзаменам.

## **3. ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

В образовательном процессе высшего профессионального образовательного учреждения выделяется два вида самостоятельной работы – аудиторная, под руководством преподавателя, и внеаудиторная. Тесная взаимосвязь этих видов работ предусматривает дифференциацию и эффективность результатов ее выполнения и зависит от организации, содержания, логики учебного процесса (межпредметных связей, перспективных знаний и др.):

Аудиторная самостоятельная работа по дисциплине выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Внеаудиторная самостоятельная работа выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Основными видами самостоятельной работы студентов без участия преподавателей являются:

- формирование и усвоение содержания конспекта лекций на базе рекомендованной лектором учебной литературы, включая информационные образовательные ресурсы (электронные учебники, электронные библиотеки и др.);
- написание рефератов;
- подготовка к семинарам и лабораторным работам, их оформление;
- составление аннотированного списка статей из соответствующих журналов по отраслям знаний (педагогических, психологических, методических и др.);
- подготовка рецензий на статью, пособие;
- выполнение микроисследований;
- подготовка практических разработок;
- выполнение домашних заданий в виде решения отдельных задач, проведения типовых расчетов, расчетно-компьютерных и индивидуальных работ по отдельным разделам содержания дисциплин и т.д.;
- компьютерный текущий самоконтроль и контроль успеваемости на базе электронных обучающих и аттестующих тестов.

(В зависимости от особенностей факультета перечисленные виды работ могут быть расширены, заменены на специфические).

Основными видами самостоятельной работы студентов с участием преподавателей являются:

- текущие консультации;
- коллоквиум как форма контроля освоения теоретического содержания дисциплин: (в часы консультаций, предусмотренных учебным планом);
- прием и разбор домашних заданий (в часы практических занятий);
- прием и защита лабораторных работ (во время проведения л/р);
- выполнение курсовых работ (проектов) в рамках дисциплин (руководство, консультирование и защита курсовых работ (в часы, предусмотренные учебным планом);
- выполнение учебно-исследовательской работы (руководство, консультирование и защита УИРС);

- прохождение и оформление результатов практик (руководство и оценка уровня сформированности профессиональных умений и навыков);
- выполнение выпускной квалификационной работы (руководство, консультирование и защита выпускных квалификационных работ) и др.

#### **4. ОРГАНИЗАЦИЯ СРС**

Методика организации самостоятельной работы студентов зависит от структуры, характера и особенностей изучаемой дисциплины, объема часов на ее изучение, вида заданий для самостоятельной работы студентов, индивидуальных качеств студентов и условий учебной деятельности.

Процесс организации самостоятельной работы студентов включает в себя следующие этапы:

- подготовительный (определение целей, составление программы, подготовка методического обеспечения, подготовка оборудования);
- основной (реализация программы, использование приемов поиска информации, усвоения, переработки, применения, передачи знаний, фиксирование результатов, самоорганизация процесса работы);
- заключительный (оценка значимости и анализ результатов, их систематизация, оценка эффективности программы и приемов работы, выводы о направлениях оптимизации труда).

Организацию самостоятельной работы студентов обеспечивают: факультет, кафедра, учебный и методический отделы, преподаватель, библиотека, ТСО, ИВТ, издательство и др.

**Деятельность студентов по формированию и развитию навыков учебной самостоятельной работы.**

В процессе самостоятельной работы студент приобретает навыки самоорганизации, самоконтроля, самоуправления, саморефлексии и становится активным самостоятельным субъектом учебной деятельности.

*Выполняя самостоятельную работу под контролем преподавателя студент должен:*

- освоить минимум содержания, выносимый на самостоятельную работу студентов и предложенный преподавателем в соответствии с Федеральными государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) по данной дисциплине.
- планировать самостоятельную работу в соответствии с графиком самостоятельной работы, предложенным преподавателем.

- самостоятельную работу студент должен осуществлять в организационных формах, предусмотренных учебным планом и рабочей программой преподавателя.
- выполнять самостоятельную работу и отчитываться по ее результатам в соответствии с графиком представления результатов, видами и сроками отчетности по самостоятельной работе студентов.

*студент может:*

сверх предложенного преподавателем (при обосновании и согласовании с ним) и минимума обязательного содержания, определяемого ГОС ВПО/ГОС СПО по данной дисциплине:

- самостоятельно определять уровень (глубину) проработки содержания материала;
- предлагать дополнительные темы и вопросы для самостоятельной проработки;
- в рамках общего графика выполнения самостоятельной работы предлагать обоснованный индивидуальный график выполнения и отчетности по результатам самостоятельной работы;
- предлагать свои варианты организационных форм самостоятельной работы;
- использовать для самостоятельной работы методические пособия, учебные пособия, разработки сверх предложенного преподавателем перечня;
- использовать не только контроль, но и самоконтроль результатов самостоятельной работы в соответствии с методами самоконтроля, предложенными преподавателем или выбранными самостоятельно.

Самостоятельная работа студентов должна оказывать важное влияние на формирование личности будущего специалиста, она планируется студентом самостоятельно. Каждый студент самостоятельно определяет режим своей работы и меру труда, затрачиваемого на овладение учебным содержанием по каждой дисциплине. Он выполняет внеаудиторную работу по личному индивидуальному плану, в зависимости от его подготовки, времени и других условий.

## **5. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Основной формой самостоятельной работы студента является изучение конспекта лекций, их дополнение, рекомендованной литературы, активное участие на практических и семинарских занятиях. Но для успешной учебной деятельности, ее интенсификации, необходимо учитывать следующие субъективные факторы:

1. Знание школьного программного материала, наличие прочной системы знаний, необходимой для усвоения основных вузовских курсов. Это особенно важно для математических дисциплин. Необходимо отличать пробелы в знаниях, затрудняющие усвоение нового материала, от малых способностей. Затратив силы на преодоление этих пробелов, студент обеспечит себе нормальную успеваемость и поверит в свои способности.

2. Наличие умений, навыков умственного труда:

а) умение конспектировать на лекции и при работе с книгой;

б) владение логическими операциями: сравнение, анализ, синтез, обобщение, определение понятий, правила систематизации и классификации.

3. Специфика познавательных психических процессов: внимание, память, речь, наблюдательность, интеллект и мышление. Слабое развитие каждого из них становится серьезным препятствием в учебе.

4. Хорошая работоспособность, которая обеспечивается нормальным физическим состоянием. Ведь серьезное учение - это большой многосторонний и разнообразный труд. Результат обучения оценивается не количеством сообщаемой информации, а качеством ее усвоения, умением ее использовать и развитием у себя способности к дальнейшему самостоятельному образованию.

5. Соответствие избранной деятельности, профессии индивидуальным способностям. Необходимо выработать у себя умение саморегулировать свое эмоциональное состояние и устранять обстоятельства, нарушающие деловой настрой, мешающие намеченной работе.

6. Овладение оптимальным стилем работы, обеспечивающим успех в деятельности. Чередование труда и пауз в работе, периоды отдыха, индивидуально обоснованная норма продолжительности сна, предпочтение вечерних или утренних занятий, стрессоустойчивость на экзаменах и особенности подготовки к ним.

7. Уровень требований к себе, определяемый сложившейся самооценкой.

Адекватная оценка знаний, достоинств, недостатков - важная составляющая самоорганизации человека, без нее невозможна успешная работа по управлению своим поведением, деятельностью.

Одна из основных особенностей обучения в высшей школе заключается в том, что постоянный внешний контроль заменяется самоконтролем, активная роль в обучении принадлежит уже не столько преподавателю, сколько студенту.

Зная основные методы научной организации умственного труда, можно при наименьших затратах времени, средств и трудовых усилий достичь наилучших результатов.

Эффективность усвоения поступающей информации зависит от работоспособности человека в тот или иной момент его деятельности.

*Работоспособность* - способность человека к труду с высокой степенью напряженности в течение определенного времени. Различают внутренние и внешние факторы работоспособности.

К внутренним факторам работоспособности относятся интеллектуальные особенности, воля, состояние здоровья.

К внешним:

- организация рабочего места, режим труда и отдыха;
- уровень организации труда - умение получить справку и пользоваться информацией;
- величина умственной нагрузки.

Выдающийся русский физиолог Н. Е. Введенский выделил следующие условия продуктивности умственной деятельности:

- во всякий труд нужно входить постепенно;
- мерность и ритм работы. Разным людям присущ более или менее разный темп работы;
- привычная последовательность и систематичность деятельности;
- правильное чередование труда и отдыха.

Отдых не предполагает обязательного полного бездействия со стороны человека, он может быть достигнут простой переменой дела. В течение дня работоспособность изменяется. Наиболее плодотворным является *утреннее время (с 8 до 14 часов)*, причем максимальная работоспособность приходится на период с 10 до 13 часов, затем *послеобеденное* - (с 16 до 19 часов) и *вечернее* (с 20 до 24 часов). Очень трудный для понимания материал лучше изучать в начале каждого отрезка времени (лучше всего утреннего) после хорошего отдыха. Через 1-1,5 часа нужны перерывы по 10 - 15 мин, через 3 - 4 часа работы отдых должен быть продолжительным - около часа.

Составной частью научной организации умственного труда является овладение техникой умственного труда.

Физически здоровый молодой человек, обладающий хорошей подготовкой и нормальными способностями, должен, будучи студентом, отдавать *учению 9-10 часов в день* (из них 6 часов в вузе и 3 - 4 часа дома). Любой предмет нельзя изучить за несколько дней перед экзаменом. Если студент в году работает систематически, то он быстро все вспомнит, восстановит забытое. Если же подготовка шла аврально, то у студента не будет даже общего представления о предмете, он забудет все сданное.

Следует взять за правило: *учиться ежедневно, начиная с первого дня семестра.*

Время, которым располагает студент для выполнения учебного плана, складывается из двух составляющих: одна из них - это аудиторная работа в вузе по расписанию занятий, другая - внеаудиторная самостоятельная работа. Задания и материалы для самостоятельной работы выдаются во время учебных занятий по расписанию, на этих же занятиях преподаватель осуществляет контроль за самостоятельной работой, а также оказывает помощь студентам по правильной организации работы.

Чтобы выполнить весь объем самостоятельной работы, необходимо заниматься по 3 - 5 часов ежедневно. Начинать самостоятельные внеаудиторные занятия следует с первых же дней семестра, пропущенные

дни будут потеряны безвозвратно, компенсировать их позднее усиленными занятиями без снижения качества работы и ее производительности невозможно. Первые дни семестра очень важны для того, чтобы включиться в работу, установить определенный порядок, равномерный ритм на весь семестр.

Ритм в работе - это ежедневные самостоятельные занятия, желательно в одни и те же часы, при целесообразном чередовании занятий с перерывами для отдыха. Вначале для того, чтобы организовать ритмичную работу, требуется сознательное напряжение воли. Как только человек втянулся в работу, принуждение снижается, возникает привычка, работа становится потребностью.

Если порядок в работе и ее ритм установлены правильно, то студент изо дня в день может работать, не снижая своей производительности и не перегружая себя. Правильная смена одного вида работы другим позволяет отдыхать, не прекращая работы.

Таким образом, первая задача организации внеаудиторной самостоятельной работы – это составление расписания, которое должно отражать время занятий, их характер (теоретический курс, практические занятия, графические работы, чтение), перерывы на обед, ужин, отдых, сон, проезд и т.д. Расписание не предопределяет содержания работы, ее содержание неизбежно будет изменяться в течение семестра. Порядок же следует закрепить на весь семестр и приложить все усилия, чтобы поддерживать его неизменным (кроме исправления ошибок в планировании, которые могут возникнуть из-за недооценки объема работы или переоценки своих сил).

При однообразной работе человек утомляется больше, чем при работе разного характера. Однако не всегда целесообразно заниматься многими учебными дисциплинами в один и тот же день, так как при каждом переходе нужно вновь сосредоточить внимание, что может привести к потере времени. Наиболее целесообразно ежедневно работать не более чем над двумя-тремя дисциплинами.

Начиная работу, не нужно стремиться делать вначале самую тяжелую ее часть, надо выбрать что-нибудь среднее по трудности, затем перейти к более трудной работе. И напоследок оставить легкую часть, требующую не столько больших интеллектуальных усилий, сколько определенных моторных действий (черчение, построение графиков и т.п.).

Самостоятельные занятия потребуют интенсивного умственного труда, который необходимо не только правильно организовать, но и стимулировать. При этом очень важно уметь поддерживать устойчивое внимание к изучаемому материалу. Выработка внимания требует значительных волевых усилий. Именно поэтому, если студент замечает, что он часто отвлекается во время самостоятельных занятий, ему надо заставить себя сосредоточиться. Подобную процедуру необходимо проделывать постоянно, так как это является тренировкой внимания. Устойчивое внимание появляется тогда, когда человек относится к делу с интересом.

Следует правильно организовать свои занятия по времени: 50 минут - работа, 5-10 минут - перерыв; после 3 часов работы перерыв - 20-25 минут. Иначе нарастающее утомление повлечет неустойчивость внимания. Очень существенным фактором, влияющим на повышение умственной работоспособности, являются систематические занятия физической культурой. Организация активного отдыха предусматривает чередование умственной и физической деятельности, что полностью восстанавливает работоспособность человека.

## **6. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТА - НЕОБХОДИМОЕ ЗВЕНО СТАНОВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЯ И СПЕЦИАЛИСТА**

Прогресс науки и техники, информационных технологий приводит к значительному увеличению научной информации, что предъявляет более высокие требования не только к моральным, нравственным свойствам человека, но и в особенности, постоянно возрастающие требования в области образования – обновление, модернизация общих и профессиональных знаний, умений специалиста.

Всякое образование должно выступать как динамический процесс, присущий человеку и продолжающийся всю его жизнь. Овладение научной мыслью и языком науки является необходимой составляющей в самоорганизации будущего специалиста исследователя. Под этим понимается не столько накопление знаний, сколько овладение научно обоснованными способами их приобретения. В этом, вообще говоря, состоит основная задача вуза.

Специфика вузовского учебного процесса, в организации которого самостоятельной работе студента отводятся все больше места, состоит в том, что он является как будто бы последним и самым адекватным звеном для реализации этой задачи. Ибо во время учебы в вузе происходит выработка стиля, навыков учебной (познавательной) деятельности, рациональный характер которых будет способствовать постоянному обновлению знаний высококвалифицированного выпускника вуза.

Однако до этого пути существуют определенные трудности, в частности, переход студента от синтетического процесса обучения в средней школе, к аналитическому в высшей. Это связано как с новым содержанием обучения (расширение общего образования и углубление профессиональной подготовки), так и с новыми, неизвестными до сих пор формами: обучения (лекции, семинары, лабораторные занятия и т.д.). Студент получает не только знания, предусмотренные программой и учебными пособиями, но он также должен познакомиться со способами приобретения знаний так, чтобы суметь оценить, что мы знаем, откуда мы это знаем и как этого знания мы достигли. Ко всему этому приходят через собственную самостоятельную работу.

Это и потому, что самостоятельно приобретенные знания являются более оперативными, они становятся личной собственностью, а также мотивом поведения, развивают интеллектуальные черты, внимание, наблюдательность, критичность, умение оценивать. Роль преподавателя в

основном заключается в руководстве накопления знаний (по отношению к первокурсникам), а в последующие годы учебы, на старших курсах, в совместном установлении проблем и заботе о самостоятельных поисках студента, а также контролирования за их деятельностью. Отметим, что нельзя ограничиваться только приобретением знаний предусмотренных программой изучаемой дисциплины, надо постоянно углублять полученные знания, сосредотачивая их на какой-нибудь узкой определенной области, соответствующей интересам студента. Углубленное изучение всех предметов, предусмотренных программой, на практике является возможным, и хорошая организация работы позволяет экономить время, что создает условия для глубокого, систематического, заинтересованного изучения самостоятельно выбранной студентом темы.

Конечно, все советы, примеры, рекомендации в этой области, даваемые преподавателем, или определенными публикациями, или другими источниками, не гарантируют никакого успеха без проявления собственной активности в этом деле, т.е. они не дают готовых рецептов, а должны способствовать анализу собственной работы, ее целей, организации в соответствии с индивидуальными особенностями. Учитывая личные возможности, существующие условия жизни и работы, навыки, на основе этих рекомендаций, возможно, выработать индивидуально обоснованную совокупность методов, способов, найти свой стиль или усовершенствовать его, чтобы изучив определенный материал, иметь время оценить его значимость, пригодность и возможности его применения, чтобы, в конечном счете, обеспечить успешность своей учебы с будущей профессиональной деятельности

## **7. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ОТДЕЛЬНЫМ ФОРМАМ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

С первых же сентябрьских дней на студента обрушивается громадный объем информации, которую необходимо усвоить. Нужный материал содержится не только в лекциях (запомнить его – это только малая часть задачи), но и в учебниках, книгах, статьях. Порой возникает необходимость привлекать информационные ресурсы Интернет.

Система вузовского обучения подразумевает значительно большую самостоятельность студентов в планировании и организации своей деятельности. Вчерашнему школьнику сделать это бывает весьма непросто: если в школе ежедневный контроль со стороны учителя заставлял постоянно и систематически готовиться к занятиям, то в вузе вопрос об уровне знаний вплотную встает перед студентом только в период сессии. Такая ситуация оборачивается для некоторых соблазном весь семестр посвятить свободному времяпрепровождению («когда будет нужно – выучу!»), а когда приходит пора экзаменов, материала, подлежащего усвоению, оказывается так много, что никакая память не способна с ним справиться в оставшийся промежуток времени.

## Работа с книгой

При работе с книгой необходимо подобрать литературу, научиться правильно ее читать, вести записи. Для подбора литературы в библиотеке используются алфавитный и систематический каталоги.

Важно помнить, что рациональные навыки работы с книгой - это всегда большая экономия времени и сил.

Правильный подбор учебников рекомендуется преподавателем, читающим лекционный курс. Необходимая литература может быть также указана в методических разработках по данному курсу.

Изучая материал по учебнику, следует переходить к следующему вопросу только после правильного уяснения предыдущего, описывая на бумаге все выкладки и вычисления (в том числе те, которые в учебнике опущены или на лекции даны для самостоятельного вывода).

При изучении любой дисциплины большую и важную роль играет самостоятельная индивидуальная работа.

Особое внимание следует обратить на определение основных понятий курса. Студент должен подробно разбирать примеры, которые поясняют такие определения, и уметь строить аналогичные примеры самостоятельно. Нужно добиваться точного представления о том, что изучаешь. Полезно составлять опорные конспекты. При изучении материала по учебнику полезно в тетради (на специально отведенных полях) дополнять конспект лекций. Там же следует отмечать вопросы, выделенные студентом для консультации с преподавателем.

Выводы, полученные в результате изучения, рекомендуется в конспекте выделять, чтобы они при перечитывании записей лучше запоминались.

Опыт показывает, что многим студентам помогает составление листа опорных сигналов, содержащего важнейшие и наиболее часто употребляемые формулы и понятия. Такой лист помогает запомнить формулы, основные положения лекции, а также может служить постоянным справочником для студента.

Различают два вида чтения; первичное и вторичное. *Первичное* - это внимательное, неторопливое чтение, при котором можно остановиться на трудных местах. После него не должно остаться ни одного непонятого олова. Содержание не всегда может быть понято после первичного чтения.

Задача *вторичного* чтения - полное усвоение смысла целого (по счету это чтение может быть и не вторым, а третьим или четвертым).

## Правила самостоятельной работы с литературой

Как уже отмечалось, самостоятельная работа с учебниками и книгами (а также самостоятельное теоретическое исследование проблем, обозначенных преподавателем на лекциях) – это важнейшее условие формирования у себя

научного способа познания. Основные советы здесь можно свести к следующим:

- Составить перечень книг, с которыми Вам следует познакомиться; «не старайтесь запомнить все, что вам в ближайшее время не понадобится, – советует студенту и молодому ученому Г. Селье, – запомните только, где это можно отыскать» (Селье, 1987. С. 325).
- Сам такой перечень должен быть систематизированным (что необходимо для семинаров, что для экзаменов, что пригодится для написания курсовых и дипломных работ, а что Вас интересует за рамками официальной учебной деятельности, то есть что может расширить Вашу общую культуру...).
- Обязательно выписывать все выходные данные по каждой книге (при написании курсовых и дипломных работ это позволит очень сэкономить время).
- Разобраться для себя, какие книги (или какие главы книг) следует прочитать более внимательно, а какие – просто просмотреть.
- При составлении перечней литературы следует посоветоваться с преподавателями и научными руководителями (или даже с более подготовленными и эрудированными сокурсниками), которые помогут Вам лучше сориентироваться, на что стоит обратить большее внимание, а на что вообще не стоит тратить время...
- Естественно, все прочитанные книги, учебники и статьи следует конспектировать, но это не означает, что надо конспектировать «все подряд»: можно выписывать кратко основные идеи автора и иногда приводить наиболее яркие и показательные цитаты (с указанием страниц).
- Если книга – Ваша собственная, то допускается делать на полях книги краткие пометки или же в конце книги, на пустых страницах просто сделать свой «предметный указатель», где отмечаются наиболее интересные для Вас мысли и обязательно указываются страницы в тексте автора (это очень хороший совет, позволяющий экономить время и быстро находить «избранные» места в самых разных книгах).
- Если Вы раньше мало работали с научной литературой, то следует выработать в себе способность «воспринимать» сложные тексты; для этого лучший прием – научиться «читать медленно», когда Вам понятно каждое прочитанное слово (а если слово незнакомое, то либо с помощью словаря, либо с помощью преподавателя обязательно его узнать), и это может занять немалое время (у кого-то – до нескольких недель и даже месяцев); опыт показывает, что после этого студент каким-то «чудом» начинает буквально заглатывать книги и чуть ли не видеть «сквозь обложку», стоящая это работа или нет...
- «Либо читайте, либо перелистывайте материал, но не пытайтесь читать быстро... Если текст меня интересует, то чтение, размышление и даже фантазирование по этому поводу сливаются в единый процесс, в то время как вынужденное скорочтение не только не способствует качеству чтения, но и не приносит чувства удовлетворения, которое мы получаем, размышляя о прочитанном», – советует Г. Селье (Селье, 1987. – С. 325-326).

• Есть еще один эффективный способ оптимизировать знакомство с научной литературой – следует увлечься какой-то идеей и все книги просматривать с точки зрения данной идеи. В этом случае студент (или молодой ученый) будет как бы искать аргументы «за» или «против» интересующей его идеи, и одновременно он будет как бы общаться с авторами этих книг по поводу своих идей и размышлений... Проблема лишь в том, как найти «свою» идею... Чтение научного текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации. От того на сколько осознанна читающим собственная внутренняя установка при обращении к печатному слову (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия.

*Выделяют четыре основные установки в чтении научного текста:*

1. информационно-поисковый (задача – найти, выделить искомую информацию)
2. усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить как сами сведения излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений)
3. аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему)
4. творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

С наличием различных установок обращения к научному тексту связано существование и нескольких **видов чтения**:

1. библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.;
2. просмотровое – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе;
3. ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц, цель – познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на рассмотрение, провести сортировку материала;
4. изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала;

5. аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач. Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым или в связи с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Из всех рассмотренных видов чтения основным для студентов является изучающее – именно оно позволяет в работе с учебной литературой накапливать знания в различных областях. Вот почему именно этот вид чтения в рамках учебной деятельности должен быть освоен в первую очередь. Кроме того, при овладении данным видом чтения формируются основные приемы, повышающие эффективность работы с научным текстом.

*Основные виды систематизированной записи прочитанного:*

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения;
2. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала;
3. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала;
4. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора;
5. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

Конспект – сложный способ изложения содержания книги или статьи в логической последовательности. Конспект аккумулирует в себе предыдущие виды записи, позволяет всесторонне охватить содержание книги, статьи. Поэтому умение составлять план, тезисы, делать выписки и другие записи определяет и технологию составления конспекта.

### **Методические рекомендации по составлению конспекта**

1. Внимательно прочитайте текст. Уточните в справочной литературе непонятные слова. При записи не забудьте вынести справочные данные на поля конспекта;
2. Выделите главное, составьте план;
3. Кратко сформулируйте основные положения текста, отметьте аргументацию автора;
4. Законспектируйте материал, четко следуя пунктам плана. При конспектировании старайтесь выразить мысль своими словами. Записи следует вести четко, ясно.
5. Грамотно записывайте цитаты. Цитируя, учитывайте лаконичность, значимость мысли.

В тексте конспекта желательно приводить не только тезисные положения, но и их доказательства. При оформлении конспекта необходимо стремиться к емкости каждого предложения. Мысли автора книги следует излагать кратко, заботясь о стиле и выразительности написанного. Число дополнительных элементов конспекта должно быть логически обоснованным, записи должны распределяться в определенной последовательности, отвечающей логической структуре произведения. Для уточнения и дополнения необходимо оставлять поля.

Овладение навыками конспектирования требует от студента целеустремленности, повседневной самостоятельной работы.

## **Практические занятия**

Для того чтобы практические занятия приносили максимальную пользу, необходимо помнить, что упражнение и решение задач проводятся по вычитанному на лекциях материалу и связаны, как правило, с детальным разбором отдельных вопросов лекционного курса. Следует подчеркнуть, что только после усвоения лекционного материала с определенной точки зрения (а именно с той, с которой он излагается на лекциях) он будет закрепляться на практических занятиях как в результате обсуждения и анализа лекционного материала, так и с помощью решения проблемных ситуаций, задач. При этих условиях студент не только хорошо усвоит материал, но и научится применять его на практике, а также получит дополнительный стимул (и это очень важно) для активной проработки лекции.

При самостоятельном решении задач нужно обосновывать каждый этап решения, исходя из теоретических положений курса. Если студент видит несколько путей решения проблемы (задачи), то нужно сравнить их и выбрать самый рациональный. Полезно до начала вычислений составить краткий план решения проблемы (задачи). Решение проблемных задач или примеров следует излагать подробно, вычисления располагать в строгом порядке, отделяя вспомогательные вычисления от основных. Решения при необходимости нужно сопровождать комментариями, схемами, чертежами и рисунками.

Следует помнить, что решение каждой учебной задачи должно доводиться до окончательного логического ответа, которого требует условие, и по возможности с выводом. Полученный ответ следует проверить способами, вытекающими из существа данной задачи. Полезно также (если возможно) решать несколькими способами и сравнить полученные результаты. Решение задач данного типа нужно продолжать до приобретения твердых навыков в их решении.

## **Самопроверка**

После изучения определенной темы по записям в конспекте и учебнику, а также решения достаточного количества соответствующих задач на

практических занятиях и самостоятельно студенту рекомендуется, используя лист опорных сигналов, воспроизвести по памяти определения, выводы формул, формулировки основных положений и доказательств.

В случае необходимости нужно еще раз внимательно разобраться в материале.

Иногда недостаточность усвоения того или иного вопроса выясняется только при изучении дальнейшего материала. В этом случае надо вернуться назад и повторить плохо усвоенный материал. Важный критерий усвоения теоретического материала - умение решать задачи или пройти тестирование по пройденному материалу. Однако следует помнить, что правильное решение задачи может получиться в результате применения механически заученных формул без понимания сущности теоретических положений.

## **Консультации**

Если в процессе самостоятельной работы над изучением теоретического материала или при решении задач у студента возникают вопросы, разрешить которые самостоятельно не удастся, необходимо обратиться к преподавателю для получения у него разъяснений или указаний. В своих вопросах студент должен четко выразить, в чем он испытывает затруднения, характер этого затруднения. За консультацией следует обращаться и в случае, если возникнут сомнения в правильности ответов на вопросы самопроверки.

## **Подготовка к экзаменам и зачетам**

Изучение многих общепрофессиональных и специальных дисциплин завершается экзаменом. Подготовка к экзамену способствует закреплению, углублению и обобщению знаний, получаемых, в процессе обучения, а также применению их к решению практических задач. Готовясь к экзамену, студент ликвидирует имеющиеся пробелы в знаниях, углубляет, систематизирует и упорядочивает свои знания. На экзамене студент демонстрирует то, что он приобрел в процессе обучения по конкретной учебной дисциплине.

Экзаменационная сессия - это серия экзаменов, установленных учебным планом. Между экзаменами интервал 3-4 дня. Не следует думать, что 3-4 дня достаточно для успешной подготовки к экзаменам.

В эти 3-4 дня нужно систематизировать уже имеющиеся знания. На консультации перед экзаменом студентов познакомят с основными требованиями, ответят на возникшие у них вопросы. Поэтому посещение консультаций обязательно.

Требования к организации подготовки к экзаменам те же, что и при занятиях в течение семестра, но соблюдаться они должны более строго. Во-первых, очень важно соблюдение режима дня; сон не менее 8 часов в сутки, занятия заканчиваются не позднее, чем за 2-3 часа до сна. Оптимальное время занятий, особенно по математике - утренние и дневные часы. В перерывах между занятиями рекомендуются прогулки на свежем воздухе,

неутомительные занятия спортом. Во-вторых, наличие хороших собственных конспектов лекций. Даже в том случае, если была пропущена какая-либо лекция, необходимо во время ее восстановить (переписать ее на кафедре), обдумать, снять возникшие вопросы для того, чтобы запоминание материала было осознанным. В-третьих, при подготовке к экзаменам у студента должен быть хороший учебник или конспект литературы, прочитанной по указанию преподавателя в течение семестра. Здесь можно эффективно использовать листы опорных сигналов.

Вначале следует просмотреть весь материал по сдаваемой дисциплине, отметить для себя трудные вопросы. Обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения, используя при этом листы опорных сигналов.

Систематическая подготовка к занятиям в течение семестра позволит использовать время экзаменационной сессии для систематизации знаний.

### **Правила подготовки к зачетам и экзаменам**

- Лучше сразу сориентироваться во всем материале и обязательно расположить весь материал согласно экзаменационным вопросам (или вопросам, обсуждаемым на семинарах), эта работа может занять много времени, но все остальное – это уже технические детали (главное – это ориентировка в материале!).
- Сама подготовка связана не только с «запоминанием». Подготовка также предполагает и переосмысление материала, и даже рассмотрение альтернативных идей.
- Готовить «шпаргалки» полезно, но пользоваться ими рискованно. Главный смысл подготовки «шпаргалок» – это систематизация и оптимизация знаний по данному предмету, что само по себе прекрасно – это очень сложная и важная для студента работа, более сложная и важная, чем простое поглощение массы учебной информации. Если студент самостоятельно подготовил такие «шпаргалки», то, скорее всего, он и экзамены сдавать будет более уверенно, так как у него уже сформирована общая ориентировка в сложном материале.
- Как это ни парадоксально, но использование «шпаргалок» часто позволяет отвечающему студенту лучше демонстрировать свои познания (точнее – ориентировку в знаниях, что намного важнее знания «запомненного» и «тут же забытого» после сдачи экзамена).
- Сначала студент должен продемонстрировать, что он «усвоил» все, что требуется по программе обучения (или по программе данного преподавателя), и лишь после этого он вправе высказать иные, желательно аргументированные точки зрения.

## 8. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

**Реферат** – раскрытие сущности исследуемой проблемы, включающее обращение к различным точкам зрения на вопрос, а также изложение собственных взглядов на нее.

### **Структура и содержание реферата**

Структура реферата включает в себя следующие элементы:

- титульный лист;
- оглавление;
- введение;
- основная часть;
- заключение;
- список литературы и источников;
- приложение.

*Титульный лист* – это информация о выходных данных вашей работы. Он является первой страницей научной работы и заполняется по строго определенным правилам. Титульный лист не нумеруется.

В *оглавлении* текста последовательно излагаются названия пунктов реферата с указанием страницы, с которой начинается каждый пункт. Заголовки оглавления должны точно повторять заголовки в тексте. Сокращать или давать их в другой формулировке, последовательности и соподчиненности по сравнению с заголовками в тексте нельзя. Заголовки одинаковых ступеней рубрикации необходимо располагать друг под другом. Заголовки каждой последующей ступени смещают на три–пять знаков вправо по отношению к заголовкам предыдущей ступени. Все заголовки начинают с прописной буквы без точки на конце. Последнее слово каждого заголовка соединяют отточием с соответствующим ему номером страницы в правом столбце оглавления.

*Введение к работе.* Здесь обычно обосновываются актуальность выбранной темы, цель и содержание поставленных задач, формулируются объект и предмет исследования, указывается избранный метод (или методы) исследования.

*Содержание глав основной части* должно точно соответствовать теме реферата и полностью её раскрывать. Эти главы должны показать умение автора сжато, логично и аргументировано излагать материал. Важно понимать, что каждая глава должна представлять собой законченное произведение. Её следует начинать постановкой рассматриваемой задачи, а завершать четкими, аргументированными выводами. Все приводимые в работе данные обязательно следует сопровождать подстрочной ссылкой на источник, описание которого должно приводиться в соответствии с требованиями библиографических стандартов. Как правило, основная часть реферата состоит из 2–3 глав, которые в случае необходимости разбиваются на параграфы.

Реферат заканчивается заключительной частью, которая так и называется «*заключение*». Этот синтез – последовательное, логически стройное изложение полученных итогов и их соотношение с общей целью и конкретными задачами, поставленными и сформулированными во введении. После заключения помещается *библиографический список использованной литературы*, куда включаются оригинальные тексты, монографические исследования, научные статьи, учебные пособия и др. Каждый включенный в такой список литературный источник должен иметь отражение в тексте реферата. Если автор реферата делает ссылку на какие-либо заимствованные факты или цитирует работы других авторов, то он должен обязательно указать в подстрочной ссылке, откуда взяты приведенные материалы. Список литературы должен включать не менее 5 источников.

**Объем реферата** должен составлять не менее 10 страниц машинописного текста. Объем приложений не ограничивается.

### **Общие требования к оформлению реферата**

Текст реферата должен быть напечатан на одной стороне стандартного листа белой односортной бумаги формата А4 (210х297 мм) через полтора интервала (размер шрифта – 14) с применением черных чернил с полями вокруг текста. Размер левого поля 30 мм, правого – 10 мм, верхнего – 20 мм, нижнего – 20 мм. При таких полях каждая страница должна содержать приблизительно 1800 знаков (30 строк, по 60 знаков в строке, считая каждый знак препинания и пробел между словами также за печатный знак).

Текст перепечатывается в строго последовательном порядке. Не допускаются разного рода текстовые вставки и дополнения, помещаемые на отдельных страницах или на оборотной стороне листа, и переносы кусков текста в другие места. Все сноски и подстрочные примечания перепечатываются (через один интервал) на той странице, к которой они относятся. Все страницы нумеруются, начиная с титульного листа. Цифру, обозначающую порядковый номер страницы, ставят в правом углу верхнего поля листа (на первой и второй странице цифру, обозначающую порядковый номер, не ставят).

Приложение для рефератов являются желательным, но необязательным элементом. В приложение обычно входят различные таблицы, графики, схемы, рисунки и т.п. Приложения помещают после списка использованных библиографических источников в порядке их упоминания в тексте. Каждое приложение следует начинать с нового листа. Приложение не входит в параметры минимального объема работы

### **Критерии оценки самостоятельной работы студентов**

Критерии оценивания результатов самостоятельной работы студентов разработаны с учетом требований ФГОС ВО. Задания, выносимые на самостоятельную работу студентов, оцениваются по шкале «отлично», «хорошо», «удовлетворительно» и «неудовлетворительно».

Оценка «**отлично**» выставляется студенту, если он глубоко и прочно усвоил программный материал, исчерпывающе, последовательно, четко и логически

стройно его излагает, умеет делать выводы, причем не затрудняется с ответом при прогнозировании важнейших реакций с участием химических соединений, показывает высокий уровень владения основными физико-химическими методами анализа в соответствии с программными требованиями, ответы на вопросы логически выстроены и убедительны.

Оценка «**хорошо**» выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу использует принципы качественного и количественного анализа, не допуская существенных неточностей, демонстрирует высокий уровень владения навыками установления качественного и количественного соединения на основе современных физико-химических методов.

Оценка «**удовлетворительно**» выставляется студенту, если он показывает достаточно небольшое количество ошибок, не препятствующих общему установлению качественного и количественного состава соединения, отвечает на вопросы в основном полно при слабой логической оформленности высказывания.

Оценка «**неудовлетворительно**» выставляется студенту, который не знает значительной части программного материала, допускает существенные аналитические ошибки, не может логически правильно передать информацию.

## **9. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **Основная литература**

1. Основы аналитической химии : Практическое руководство : учеб. пособие для вузов / [Ю. А. Барбалат, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. - М. : Высшая школа, 2001. - 463с. : ил. - ISBN 5-06-003833-5
2. Основы аналитической химии : учебник для вузов : в 2 т. / [Н. В. Алов, Ю. А. Барбалат, А. Г. Борзенко и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова, Т.2. - 5-е изд., стер. - Москва : Академия, 2012. - 416 с. : ил. - (Высшее профессиональное образование. Естественные науки). - Предм. указ.: с. 401-404. - ISBN 978-5-7695-9125-9
3. Основы аналитической химии : учебник для вузов : в 2 т. / [Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова, Т.1. - 5-е изд., стер. - Москва : Академия, 2012. - 384 с. : ил. - (Высшее профессиональное образование. Естественные науки). - Предм. указ.: с. 377-380. - ISBN 978-5-7695-9124-2
4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы : [учеб. пособие] / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др. ; под ред. Ю.А. Золотова. - М. : Высшая школа, 2002. - 412 с. : ил. - На учебнике гриф: Доп.МО. - ISBN 50-06-004029-1

### **Дополнительная литература**

1. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. - Изд. 6-е перераб. и доп. - М. : Химия, 1989. - 448 с. : ил. - Предм. указ.: с. 436-447. - ISBN 5-7245-0000-0
2. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : учебник : В 2 кн. / Ю.Я. Харитонов, Кн. 1., Общие теоретические основы. Качественный анализ. - 4-е изд., стер. - М. : Высшая школа, 2008. - 615 с. : ил. - На учебнике гриф: Рек.МО. - Библиогр.: с. 593-594. - ISBN 978-5-06-003835-4
3. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : учебник : В 2 кн. / Ю.Я. Харитонов, Кн. 2., Качественный анализ. Физико-химические(инструментальные) методы анализа. - 4-е изд., стер. - М. : Высшая школа, 2008. - 559 с. : ил. - На учебнике гриф: Рек.МО. - Прил.: с. 518-530. - Библиогр.: с. 516-517. - ISBN 978-5-06-003965-8