

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 и физико-химические методы анализа

для студентов направления подготовки

27.03.01 – Стандартизация и метрология,
направленность (профиль)
Стандартизация, метрология и
управление качеством

Ставрополь
2026

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум по качественному анализу неорганических веществ составлен в соответствии с программой по аналитической химии на основе кислотно-основной системы анализа катионов. Эта система, внедрённая С.Д. Бесковым и О.А. Слизковской 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 Li^+ , Na^+ и NH_4^+ . Катион аммония по ионному радиусу занимает промежуточное положение между Li^+ и Na^+ и вступает в реакции с реагентами на Li^+ и Na^+ .

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 с сферической симметрией, которая обуславливает их устойчивость, отсутствие окраски и слабую поляризуемость.

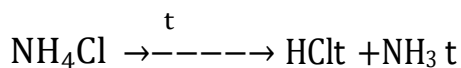
Катионы Li^+ и Na^+ имеют законченные восьмиэлектронные внешние энергетические уровни: $3s^2 3p^6$ и $2s^2 2p^6$ соответственно.

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 и перманганате калия 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 Li^+ , Na^+ и NH_4^+ . К таким соединениям относятся гидротартрат

калия HC_4H_4 , гексанитрокобальтат (III) калия – натрия N C N и гексагидроксостибиат (V) натрия N H .

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 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 K и Na .
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 K и Na ?
6. Какие из солей гидролизуются: Cl , N_3 , NH_4Cl , N C_3 , $\text{CH}_3\text{C NH}_4$? 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 кислотнo-щелочная. Их положительные стороны и недостатки. Классификация ионов по кислотнo-щелочной системе. Групповые реагенты. Частные и специфические реакции.

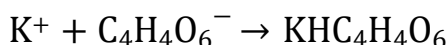
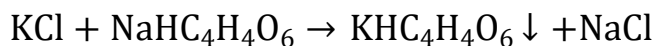
10. Систематический и дробный ход анализа.

11. Чувствительность аналитических реакций: открываемый минимум, предельная концентрация, предельное разбавление, минимальный объем.

12. Соотношение между классификацией катионов в кислотнo-щелочной системе и периодической системе Д. И. Менделеева.

Реакции катиона калия +

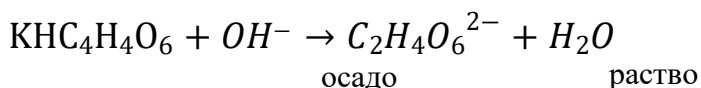
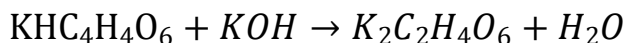
1. *Гидротартрат натрия* $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ даёт с растворами солей калия (KCl, KNO_3 , K_2O_4 и др.) белый кристаллический осадок:



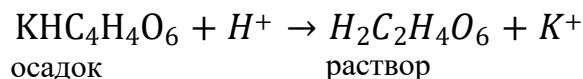
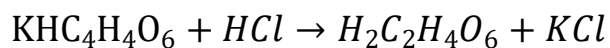
Опыт. К 4-5 каплям раствора соли калия прибавьте столько же капель раствора гидротартрата натрия. Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой - выпадает белый кристаллический осадок.

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:

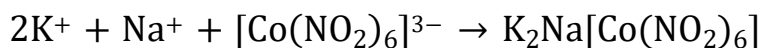
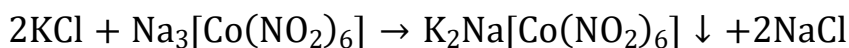


В присутствии сильной кислоты выделяется винная кислота ($\text{K}^1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$) $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ растворимая в воде:



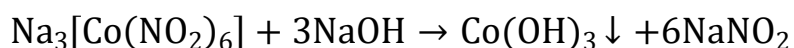
К третьей пробе прибавьте 3-5 капель дистиллированной воды и, перемешивая стеклянной палочкой, нагрейте ее на водяной бане. Осадок растворится. Он также растворится при добавлении холодной воды. Таким образом, для открытия катиона K^+ гидротартра-том натрия необходимо соблюдать следующие условия: нейтральная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

2. Гексанитрокобальтат (III) натрия $3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ образует с катионами калия в растворах желтый кристаллический осадок двойной соли калия и натрия:

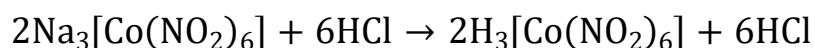


Для проведения опыта необходим свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия, так как при хранении реактив разлагается с выделением ионов, имеющих розовую окраску. Окрашенный раствор реактива не пригоден к употреблению.

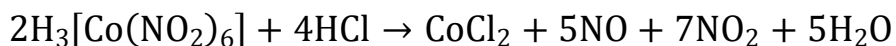
Опыт. К 3-5 каплям раствора соли калия прибавьте столько же реактива и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает желтый кристаллический (но не аморфный) осадок. Реакция достаточно чувствительна, предельная концентрация для нее 1: 13 000. Можно выполнять ее на часовом или предметном стекле.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



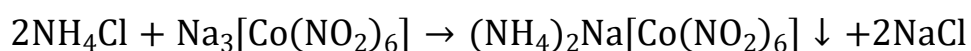
В сильноокислой среде образуется нестойкая кислота $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



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 постепенно продолжительного 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.

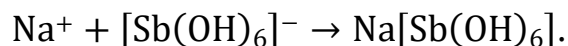
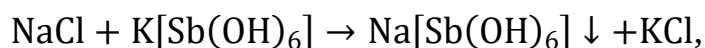
Предел обнаружения калия этой реакцией - 20 мкг. Его можно понизить до 4 мкг при выполнении реакции капельным методом.

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 +

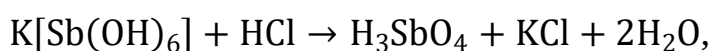
1. *Гексагидроксостибиат (V) калия* $\text{K}[(\text{OH})_6]$ образует с катионами натрия Na^+ в растворах белый кристаллический осадок гексагидроксостибиат (V) натрия:



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 :



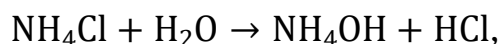
Поэтому, наблюдая выпадение белого аморфного осадка, нельзя делать вывод о присутствии ионов Na^+ .

В сильнощелочной среде осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 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).

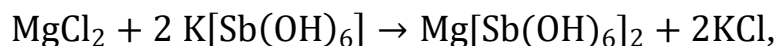
Обнаружению иона Na^+ мешают катионы NH_4^+ , так как соли аммония, образованные сильными кислотами, гидролизуются и сообщают раствору кислую реакцию ($\text{pH} < 7$):



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

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

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



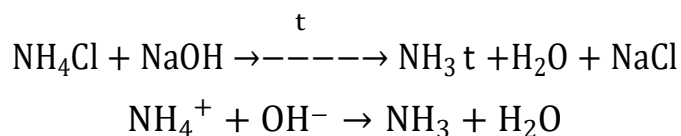
который можно ошибочно принять за $Na[Sb(OH)_6]$.

Следовательно, катион Na^+ можно обнаруживать действием $K[Sb(OH)_6]$ в нейтральной среде (pH 7), в охлажденных растворах, в условиях отсутствия катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , S^{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 +

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



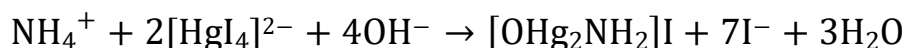
Опыт. К 3-4 каплям раствора соли аммония прибавьте 5-6 капель щелочи и слегка нагрейте. Обратите внимание на запах аммиака. Лучше обнаружить аммиак индикаторной бумагой. Для этого полоски влажной лакмусовой (или фенолфталеиновой) бумаги подержите в парах над пробиркой, но не касайтесь внутренней поверхности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

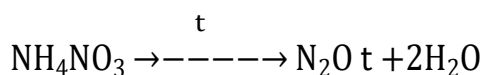
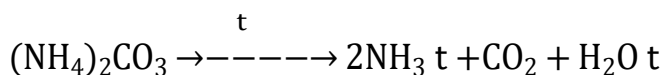
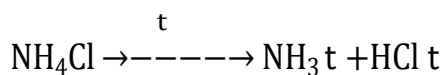
2. *Реактив Несслера*, т. е. смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH выделяет из растворов солей аммония красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:



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 NH_4^+ . Катионы калия и натрия не мешают открытию NH_4^+ реактивом Несслера, они не взаимодействуют с этим реактивом. В присутствии катионов других групп обнаруживать катионы 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 NH_4^+ мешает открытию ионов Na^+ и K^+ . Следовательно, если в анализируемом растворе обнаружен ион NH_4^+ , то его нужно удалить, прежде чем приступить к обнаружению катионов Na^+ и 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 NH_4Cl .

Соли аммония, образованные нелетучими кислотами (H_2SO_4 , H_3O_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 NH_4^+ могут быть удалены из раствора выпариванием и прокаливанием. Катион K^+ можно обнаруживать в присутствии натрия. Обнаружению ионов 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 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 NH_4^+ лакмусовая бумага синееет, 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 Na^+ и 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 K^+ .

4. *Обнаружение иона натрия.*

К 2-3 каплям анализируемого раствора (после удаления из него ионов 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 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 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 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 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 NH_4^+ мешает открытию Na^+ ? Какие еще катионы мешают?

8. Назовите качественные реакции на NH_4^+ . Напишите уравнения реакций. Какая реакция является специфической? Условия проведения реакции NH_4^+ с реактивом Несслера.

9. Особенности солей аммония.

10. Задача. Определить открываемый минимум NH_4^+ реактивом Несслера, если для определения требуется 5 мл раствора, а предельное разбавление иона 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^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ 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 $[\text{Hg}_2]^{2+}$ и двухзарядного свинца Pb^{2+} .

Низкозарядные катионы с законченными 18-электронными оболочками (Ag^+) или с (18+2) электронами ($[\text{Hg}_2]^{2+}$ 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 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 отдельного открытия их катионов.

Групповой реагент второй группы – разбавленная хлороводородная кислота, которая осаждает катионы этой группы в виде хлоридов AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 , представляющих собой ковалентные малорастворимые соединения.

Анализ катионов второй группы ведется систематическим методом.

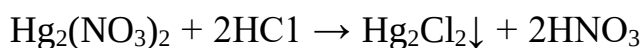
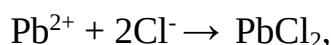
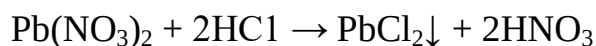
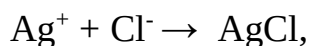
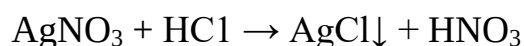
Контрольные вопросы

1. Какие катионы относятся ко второй аналитической группе?
2. Сравнительная характеристика ионов 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

PbCl₂, AgCl и Hg₂Cl₂

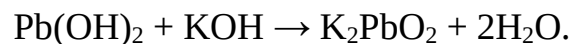
Разбавленная хлороводородная кислота со всеми катионами второй группы образует белые осадки хлоридов, из которых хлорид свинца – кристаллический второй группы образует белые осадки хлоридов, из которых хлорид свинца - кристаллический, а хлориды серебра и ртути -аморфные:



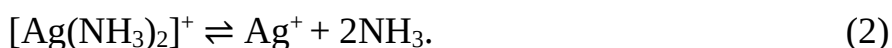
Опыт. В три пробирки возьмите отдельно по 10 капель растворов солей серебра, свинца (II) и ртути (I). В каждую из пробирок добавьте по 5-6 капель разбавленного раствора HCl. Образуются белые осадки AgCl, PbCl₂, Hg₂Cl₂.

Работа с осадком PbCl₂. Полученный осадок PbCl₂ 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 PbCl₂ 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 Hg₂Cl₂) при таком же повышении температуры практически не изменяется (для AgCl – от 0,0018 до 0,0022 и для Hg₂Cl₂ – от 0,0002 до 0,0016 г/л).

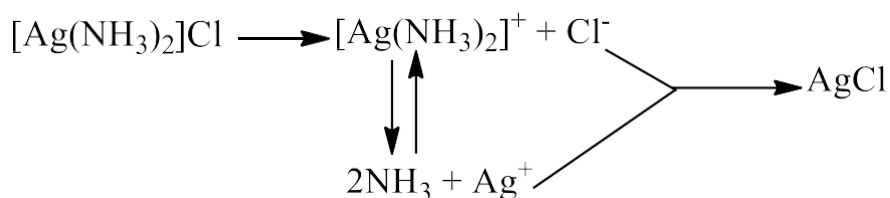
Это свойство хлорида свинца используется в анализе для отделения его от хлоридов серебра и ртути (I). К другой части осадка PbCl₂ добавьте избыток раствора щелочи (NaOH или KOH). Осадок растворится, так как образующийся при этом гидроксид свинца Pb(OH)₂ обладает амфотерными свойствами и под действием едких щелочей переходит в растворимые п्लомбаты:


$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

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 AgCl :


$$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+.$$

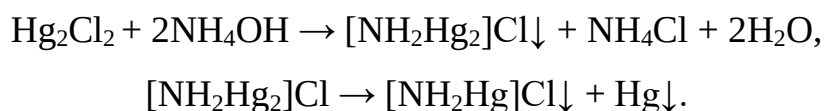
К аммиачному раствору хлорида серебра прибавьте несколько капель 2М раствора HNO_3 . Образуется осадок AgCl .

Катионы серебра из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ можно осадить и другим реактивом, например иодидом калия KI , способным вступать в реакцию с Ag^+ -ионами с образованием менее растворимого осадка, чем 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 AgCl в NH_4OH используется в анализе для отделения катионов серебра от катионов свинца (II) и ртути (I).

Работа с осадком Hg_2Cl_2 . Хлорид ртути (I) растворяется только в концентрированной азотной кислоте и царской водке (смесь из 1 объема HNO_3 и 3-4 объемов HCl), окисляясь при этом в нитрат или хлорид ртути (II).

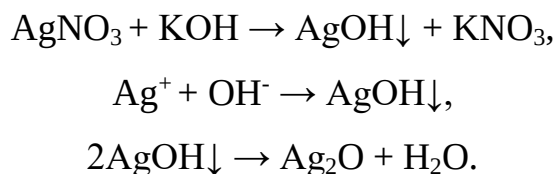
С водным раствором аммиака Hg_2Cl_2 взаимодействует с образованием хлорида димеркураммония, который вследствие чрезвычайной неустойчивости разлагается на труднорастворимый хлорид меркураммония и высокодисперсную металлическую ртуть черного цвета:



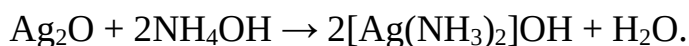
К полученному осадку Hg_2Cl_2 белого цвета прилейте несколько капель раствора NH_4OH . Осадок приобретает черную окраску. Эта реакция является характерной на катионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения.

Реакции катиона серебра Ag^+

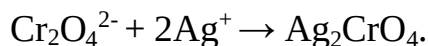
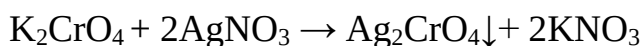
1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH образуют с катионом Ag^+ бурый осадок оксида серебра Ag_2O :



Оксид серебра (I) растворяется в растворе NH_3 :



2. Хромат калия K_2CrO_4 , дает с катионом Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета:

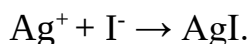
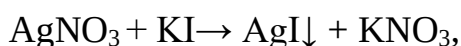
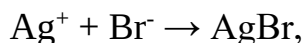
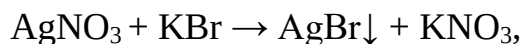


Опыт. Возьмите в пробирку 2-3 капли раствора нитрата серебра и добавьте 3-4 капли дистиллированной воды и 1-2 капли хромата калия.

Обратите внимание на цвет осадка.

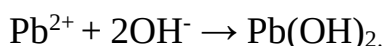
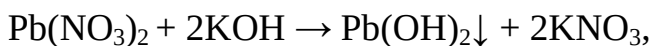
Реакцию следует проводить при pH 6,5-7,5. В аммиачной и сильноокислой среде осадок не образуется. Катионы (Ba^{2+} , Pb^{2+} и другие), образующие с хромат-ионами осадки, мешают этой реакции.

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

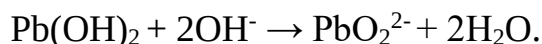
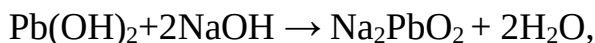


Реакции катиона свинца Pb^{2+}

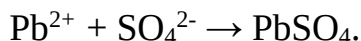
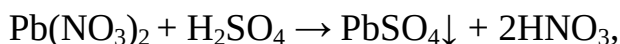
1. Гидроксиды KOH и NaOH образуют с катионом Pb^{2+} белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах и щелочах:



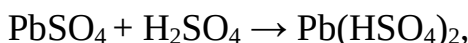
При действии избытка раствора щелочи образуется плумбит натрия:

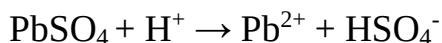


2. Серная кислота и ее растворимые соли осаждают катион Pb^{2+} в виде белого осадка PbSO_4 :



В избытке H_2SO_4 осадок PbSO_4 растворяется вследствие того, что образуется гидросульфат свинца

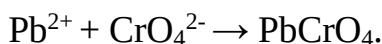




Сульфат свинца растворяется в щелочах (при нагревании) и в 30%-ном растворе ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:

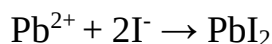


3. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуют с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца PbCrO_4 желтого цвета:



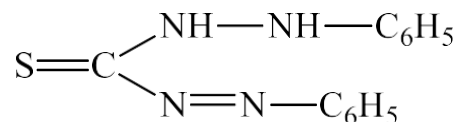
Хромат свинца PbCrO_4 растворим в щелочах и уксусной кислоте.

4. Иодид калия KI образуют с катионом Pb^{2+} желтый осадок PbI_2 :



Опыт. Получите осадок PbI_2 , возьмите часть его и прибавьте несколько капель воды и 2М раствора уксусной кислоты, нагрейте. Осадок растворится. При охлаждении горячих растворов PbI_2 , при концентрации их более 0,6 г/л, иодид свинца снова выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов. Это свойство PbI_2 широко используется для обнаружения ионов Pb^{2+} . Реакцию проводят при pH 3-5 и при отсутствии избытка реактива KI . В избытке KI осадок PbI_2 растворяется вследствие образования комплексного соединения $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$.

5. Дифенилтиокарбазон (дитизон)



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

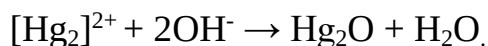
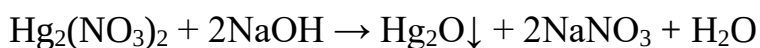
Реакции катиона ртути $[\text{Hg}_2]^{2+}$

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 $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

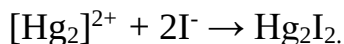
СОЛИ РТУТИ ЯДОВИТЫ!

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



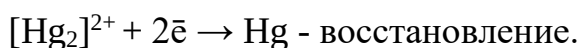
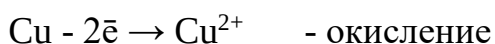
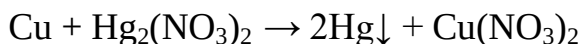
2. Хромат калия K_2CrO_4 , дает с катионом $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осадок Hg_2CrO_4 красного цвета. Хромат ртути (I) не растворяется в щелочах и в разбавленной азотной кислоте.

3. Иодид калия KI образуют с катионом $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осадок Hg_2I_2 зеленого цвета



Следовательно, при достаточно высокой концентрации ионов ртути (I) в растворе их можно открыть иодидом калия KI в присутствии ионов Ag^+ и Pb^{2+} , так как зеленый осадок Hg_2I_2 на фоне желтых осадков PbI_2 и 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 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 Hg^{2+} и в больших концентрациях 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 HNO_3 и каплю дитизона. Обратите внимание на появление фиолетового или синего окрашивания. Реакции мешают катионы Hg^{2+} и анионы CrO_4^{2-} . В нейтральных и уксуснокислых растворах катионы Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , 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 Ag^+ , 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 PbCl_2 в горячей воде и б) свойство AgCl и Hg_2Cl_2 образовывать с раствором аммиака комплексные соли, из которых аммиакат

серебра хорошо растворим в воде, но разрушается при действии на него растворами HNO_3 или KI , а комплекс ртути является неустойчивым и уже в момент образования разлагается с выделением черного осадка ртути 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 HCl ; фильтрат и промывные воды отбрасывают. Затем осадок на фильтре обрабатывают два-три раза горячей (доведенной до кипения) водой. При этом PbCl_2 из осадка переходит в раствор, а в оставшемся на фильтре осадке открывают Ag^+ и $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

Открытие Pb^{2+} . Фильтрат (раствор хлорида свинца) делят на три части и к одной из них приливают раствор иодида калия – образуется желтый осадок PbI_2 , который при нагревании растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов; к другой части фильтрата приливают раствор K_2CrO_4 – образуется желтый осадок PbCrO_4 ; к третьей части приливают раствор H_2SO_4 – образуется белый осадок 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 NH_4OH переходит в раствор (фильтрат) в виде комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Открытие Ag^+ . Фильтрат, содержащий комплексную соль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, делят на две части и к одной из них приливают раствор 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 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 Ag^+ , 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 Ca^{2+} , Sr^{2+} , 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 Ca^{2+} , Sr^{2+} , 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.

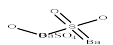
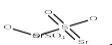
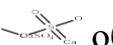
Гидроксиды катионов третьей группы относятся к сильным щелочам.

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: , , . Сульфат бария, стронция и

кальция не растворяются в соляной, азотной и уксусной кислотах. Осадки

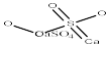
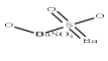
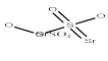
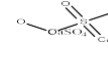
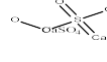
, ,  обладают различной растворимостью в воде, а

именно: растворимость  = 0,0025 г/л,  = 0,097 г/л,  = 2,0 г/л.

Следовательно, при действии SO_4^{2-} — ионов на катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} первые два из них осаждаются в виде сульфатов практически полностью, а катионы 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 Ba^{2+} .

После осаждения катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} из их смеси разбавленной серной кислотой необходимо проводить проверочную реакцию на полноту

осаждения , чтобы «не потерять» ионы кальция. К раствору над осадками ,  и  добавляют смесь серной кислоты с этанолом. При этом растворимость  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 Be^{2+} и Mg^{2+} вследствие малых размеров ионных радиусов (Be^{2+} – 0,034 нм и 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 Be^{2+} и 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?

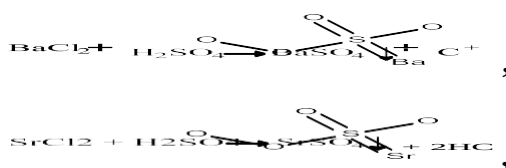
Общеаналитические реакции катионов третьей аналитической группы

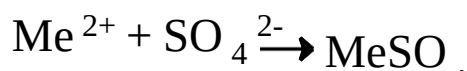
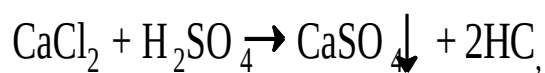
Специфических реакций на каждый катион группы серной кислоты нет за исключением окрашивания пламени горелки солями стронция. Поэтому обнаружение катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} проводится, как правило, при помощи общеаналитических реакций.

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.

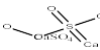
Со всеми минеральными кислотами за исключением азотной и галогеноводородных кислот катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} образуют малорастворимые или практически нерастворимые соли; из концентрированных растворов они осаждаются едкими щелочами в виде гидроксидов $\text{Me}(\text{OH})$.

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

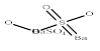
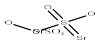


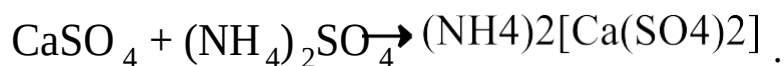


Опыт. Возьмите три пробирки, прибавьте по 3-5 капель растворов солей: в первую – хлорида бария, во вторую – хлорида стронция, в третью – хлорида кальция, прилейте в каждую из них по 3 капли раствора серной кислоты, нагрейте на водяной бане и наблюдайте за образованием осадков.

С повышением температуры растворимость солей ,  и  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 Ca^{2+} в анализируемой смеси Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} после удаления из раствора катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} .

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

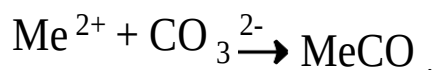


Эту реакцию используют в анализе смеси катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} для разделения катионов и после предварительного удаления Ba^{2+} .

Следует отметить, что сульфат-ионы образуют осадки только с ионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Pb^{2+} с катионами других аналитических групп в пределах тех концентраций, с которыми обычно приходится иметь дело в практических работах по аналитической химии, SO_4^{2-} -ионы осадков не образуют. Поэтому разбавленная серная кислота является типичным групповым реагентом на катионы бария, стронция и кальция, а также свинца.

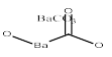
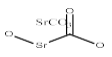
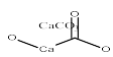
2. Карбонаты натрия, калия и аммония (Na, K и (NH₄)₂CO₃)

осаждают катионы бария, стронция и кальция в виде белых кристаллических (малохарактерных по внешнему виду) осадков:



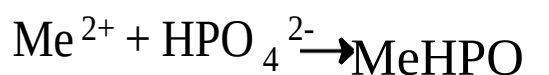
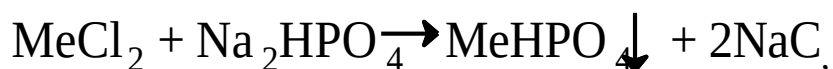
Все эти осадки практически в воде нерастворимы, но легко растворяются в соляной, азотной и уксусной кислотах:



Опыт. В каждой из трех пробирок получите осадки ,  и . Проверьте растворимость этих осадков в **Cl**, **HNO₃** и **CH₃COOH**.

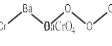
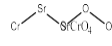
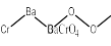
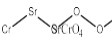
Карбонат-ионы образуют осадки со всеми катионами и остальных аналитических групп (кроме первой).

3. Гидрофосфат натрия Na₂HPO₄ образует с катионами **Ba²⁺**, **Sr²⁺** и **Ca²⁺** 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 K₂CrO₄ с катионами бария и стронция образует желтые кристаллические осадки  и , которые в воде практически нерастворимы (растворимость  = 1,55*10⁻⁵, а  = 4,0*10⁻⁴ моль/л), но легко переходят в раствор под действием растворов **Cl** и **HNO₃**:



Выполните следующие опыты: получите осадки BaCrO_4 и SrCrO_4 капельным методом, испытайте растворимость полученных осадков в HCl и HNO_3 .

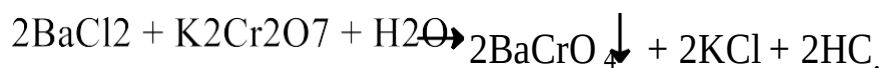
Катионы кальция Ca^{2+} с хроматом калия осадка не образуют (растворимость $\text{CaCrO}_4 = 1,15$ моль/л).

Отличительной способностью SrCrO_4 в сравнении с BaCrO_4 является то, что хромат стронция растворяется не только в HCl и HNO_3 , но и в уксусной кислоте, в то время как BaCrO_4 в этой кислоте не растворяется.

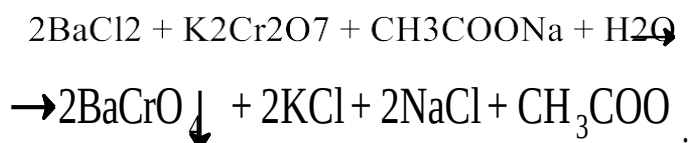
Следовательно, если на смесь катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} подействовать хроматом калия K_2CrO_4 в присутствии уксусной кислоты, то только катионы бария выпадут в осадок в виде BaCrO_4 , а ионы Sr^{2+} и Ca^{2+} останутся в растворе. Это свойство катионов используется для отделения бария от стронция 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

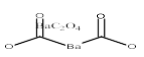
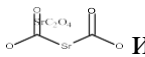
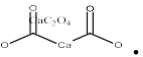


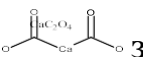
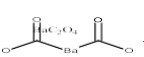
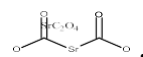
В этой реакции выделяется кислота (HCl). Поэтому осаждение бария будет неполным. Если же осаждение проводить в присутствии ацетата натрия CH_3COONa , который будет нейтрализовать выделяющуюся соляную кислоту ($\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$), то катионы бария перейдут в осадок полностью, а катионы стронция Sr^{2+} практически осаждаться не будут, т. к. в уксусной кислоте SrCrO_4 легко растворяется:



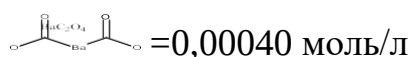
5. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с катионами бария, стронция и кальция образует белые кристаллические осадки (оксалаты):



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

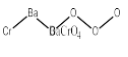


Все эти осадки хорошо растворяются в соляной и азотной кислотах. В уксусной кислоте оксалат кальция практически нерастворим, а оксалаты бария и стронция растворяются заметно.

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

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

Реакции катиона бария

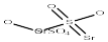
Специфических и особо характерных реакций на катионы бария нет. Из общепроаналитических реакций наиболее характерной является взаимодействие иона Ba^{2+} с хроматом калия K_2CrO_4 в уксуснокислой среде, при этом образуется практически нерастворимый желтый осадок . Этой реакцией и пользуются для обнаружения в анализируемых растворах.

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

1. Окрашивание 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 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 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 общеполитические реакции. Так, при отсутствии катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} можно обнаружить, действуя

на него раствором оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. При этом выпадает белый кристаллический осадок CaC_2O_4 . Допускается колебание pH смеси от 5 до 8.

Если в смеси присутствуют катионы Sr^{2+} и Ca^{2+} , то, действуя на смесь раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, осаждают стронций в виде 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. Микрокристаллоскопическая реакция

Опыт. К капле раствора соли кальция на предметном стекле прибавьте каплю 1М раствора H_2SO_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).

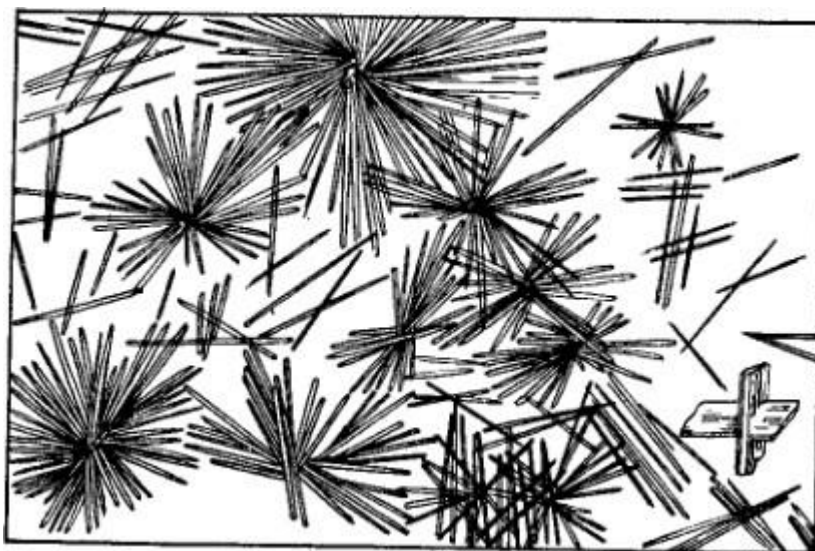


Рис. 1. Кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующиеся из разбавленных растворов

1. Мурексид. Органический краситель мурексид $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ в щелочной среде образует с ионами 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 Sr^{2+} и Ba^{2+} мурексид дает фиолетовое окрашивание.

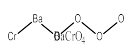
2. Окрашивание пламени. Пламя горелки окрашивается летучими солями кальция в кирпично-красный цвет.

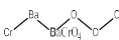
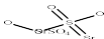
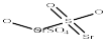
Контрольная задача

Анализ смеси катионов третьей аналитической группы.

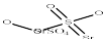
Систематический ход анализа

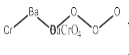
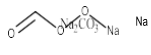
К 1-0,5 мл полученного для анализа раствора приливают 1-0,5 раствора уксусной кислоты и 1-0,6 мл K_2CrO_4 . Образование при этом осадка указывает на наличие в растворе катионов бария. После этого таким же путем осаждают катионы бария из 3-4 мл анализируемого раствора, и осадок



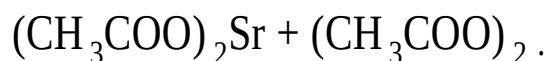
отфильтровывают. Затем фильтрат от  нагревают до 60-70°C, пробуют на полноту осаждения ионов Ba^{2+} из отдельной порции его (1-2 мл) открывают $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ водой. При этом следует учесть, что осадок  от действия гипсовой воды выпадает очень медленно и при нагревании. Поэтому наблюдение за выпадением осадка  необходимо вести в течение 20-30 мин.

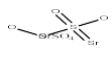
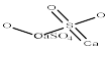
Если в растворе ионов Ba^{2+} обнаружено, то Sr^{2+} открывается гипсовой водой непосредственно из анализируемого раствора.

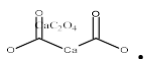
Полученный в том и другом случае осадок  проверяют на окрашивание пламени горелки. Для этого осадок  тщательно промывают разбавленной соляной кислотой, берут небольшое количество его на ушко платиновой проволоки и вносят его на пламя горелки. Карминово-красное окрашивание пламени будет указывать на наличие 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 Ca^{2+} спиртом или ацетоном, а в другой – оксалатом аммония. При наличии в фильтрате Ca^{2+} в обоих случаях выпадают осадки:  или соответственно



Контрольные вопросы

1. Назовите общеполитические 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 Ca^{2+} из растворов в виде сульфата?

4. Можно ли разделить катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} ?

5. Назовите реакции открытия катионов Ba^{2+} и Sr^{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 BaSO_4 , если в 1 л насыщенного раствора содержится 0,0025 г BaSO_4 .
Ответ: $1,1 \cdot 10^{-10}$.

9. Задача. Вычислить растворимость CaSO_4 в чистой воде и в 0,1 М раствора 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 Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ из их хлоридов. Для этого осадок I промывают горячей водой и в

фильтрате открывают Pb^{2+} иодидом калия; затем этот же осадок на фильтрате обрабатывают раствором аммиака и из аммиачного фильтрата открывают Ag^+ разрушением комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ растворами KI или 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 0,5М раствора Na_2CO_3 или K_2CO_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 Na_2CO_3 или K_2CO_3 , кипятят 5-7 мин, осадок промывают теплой водой до полного удаления из него сульфат-ионов SO_4^{2-} (проба промывной воды с BaCl). 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 Pb^{2+}), осадок фильтруют, а из фильтрата открывают Ba^{2+} хроматом калия, Sr^{2+} - гипсовой водой (после удаления из фильтрата ионов Ba^{2+} при помощи K_2CrO_4) и Ca^{2+} - оксалатом аммония (после удаления из фильтрата Ba^{2+} и 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 NH_4^+ кипячением с NaOH	Приливают HCl и фильтруют.

Осадок: PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2 анализируют по схеме анализа второй группы

Фильтрат (солянокислый): NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} .	
Из отдельной порции открывают Pb^{2+} иодидом калия	Приливают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фильтруют.

Осадок CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 . PbSO_4 – переводят в карбонаты (см. Работа с осадком II), из уксуснокислого раствора открывают:
а) Ba^{2+} - хроматом калия,
б) Sr^{2+} (после осаждения Ba^{2+} в виде BaCrO_4) – гипсовой водой и на окрашивание пламени горелки

Фильтрат. K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} . Открытие Ca^{2+} : к отдельной порции фильтрата (доосаждение CaSO_4) приливают спирт или ацетон.
Открытие Na^+ : к отдельной порции фильтрата приливают раствор K_2CO_3 (для нейтрализации и осаждения Ca^{2+} в виде CaCO_3), фильтруют, из фильтрата открывают Na^+ действием $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Если фильтрат получился разбавленный, его концентрируют.
Открытие K^+ : отдельную порцию фильтрата выпаривают в фарфоровой чашке и сухой остаток слегка прокаливают до полного удаления NH_3 (проба на реактив Несслера).
Растворяют этот осадок в небольшом объеме горячей воды, приливают раствор Na_2CO_3 (для осаждения Ca^{2+} в виде CaCO_3), фильтруют, к фильтрату приливают CH_3COOH до слабокислой реакции и открывают из него 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 Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и ионы As^{+3} , As^{+5} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , гидроксиды которых обладают амфотерностью. Амфотерностью, как правило, обладают элементы, атомы которых имеют вакантные p- или d-электронные орбитали, способные заполняться электронами. Заполнение вакантных p-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 p-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 NaCrO_2 или гидроксо-ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

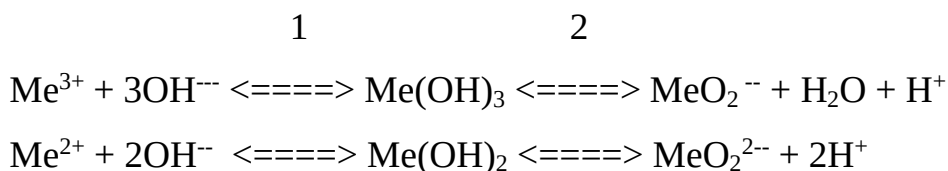
Из щелочных растворов этих ионов можно выделить кристаллические соединения состава $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ или $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

Гидратированный гидроксид хрома по своим свойствам близок к гидратированному гидроксиду алюминия и вместе с ним отделяется от

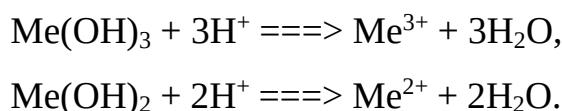
катионов пятой и шестой аналитических групп. На этом основании хром отнесен к четвертой группе.

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

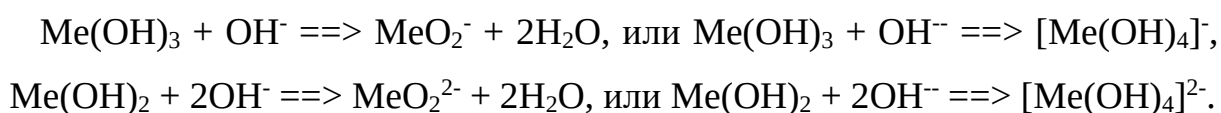
Алюминий и цинк обладают постоянной, а остальные элементы переменной степенью окисления. Щелочи (NaOH или KOH) образуют с катионами четвертой группы нерастворимые в воде гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, но растворимые в 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

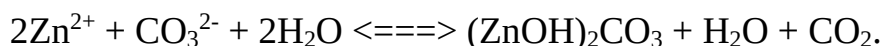
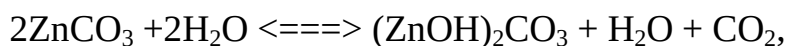
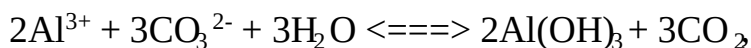
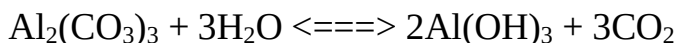


Комплексы $[\text{Me}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Me}(\text{OH})_4]^{2-}$ можно рассматривать как гидратированные анионы MeO_2^- и MeO_2^{2-}

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 Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{3+} , 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):



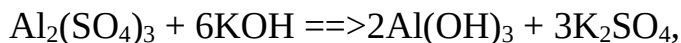
Контрольные вопросы

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 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, ZnCO_3 , AlCl_3 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

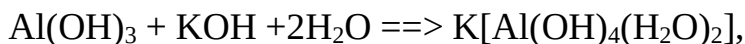
Общеаналитические и групповые реакции катионов четвертой аналитической группы

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

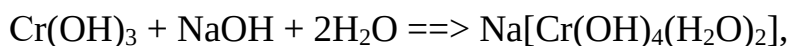
1. Гидроксиды NaOH или KOH со всеми катионами четвертой группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих солей хромитов, алюминатов, цинкатов, станнитов и станнатов:



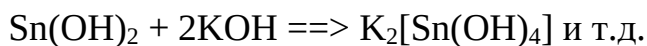
И далее (в избытке щелочи):



алюминат калия



хромит натрия



станнит калия

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.

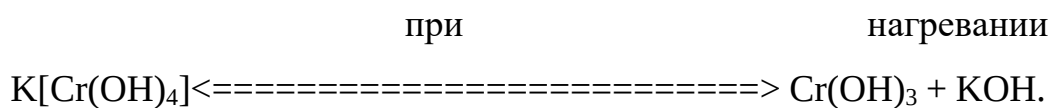
Гидроксиды алюминия, цинка и олова (II) белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску.

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 AlO_2^- несколько сильнее, чем CrO_2^- . Поэтому алюминаты устойчивее хромитов и при нагревании полностью гидролизуются только в присутствии солей аммония:

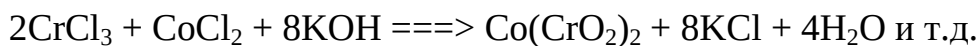
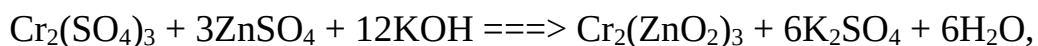


Цинкаты и в особенности станниты более устойчивые, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов при нагревании осадков не образуют.

Опыт. Возьмите пробирку со щелочным раствором алюмината и нагрейте без добавления соли аммония. Осадок не образуется. Добавьте в эту же пробирку несколько кристаллов NH_4Cl ; 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:

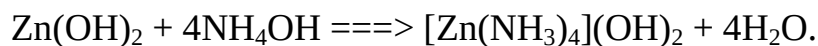
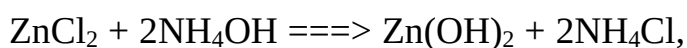


Отмеченные особенности амфотерных гидроксидов нередко используют в анализе.

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 NH_4OH с катионами Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и Sn^{2+} образует, как и растворы щелочей NaOH и KOH , осадки гидроксидов, из которых гидроксид цинка в отличие от других гидроксидов этой группы легко растворяется в избытке NH_4OH с образованием комплексной соли – аммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:

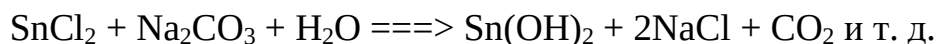
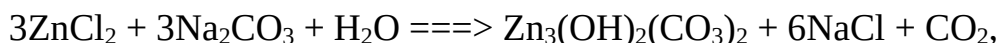
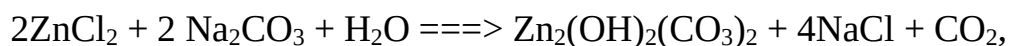
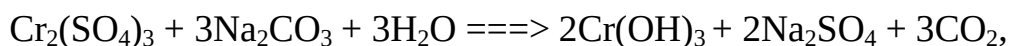
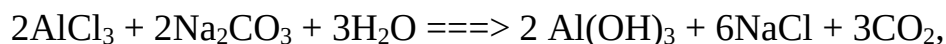


Опыт. Возьмите четыре пробирки. В первую пробирку прилейте 10 – 20 капель раствора соли алюминия, во вторую – хрома, в третью цинка, в четвертую – олова (II); в каждую из них добавьте несколько капель раствора NH_4OH и наблюдайте образование осадков гидроксидов.

В пробирку с гидроксидом цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ добавьте избыток NH_4OH . Наблюдайте растворение осадка.

Таким образом, если на смесь катионов четвертой группы действовать избытком аммиака, то катионы Cr^{3+} , Al^{3+} , 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 (Na_2CO_3 и K_2CO_3) осаждают катионы Al^{3+} , Cr^{3+} и Sn^{2+} в виде гидроксидов, а катионы цинка – в виде основных солей переменного состава:

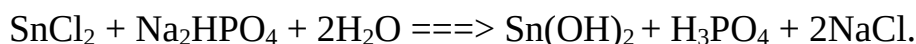


Опыт. Возьмите четыре пробирки. В каждую из них поместите отдельно по 5 – 10 капель растворов солей алюминия, цинка, хрома и олова (II).

Добавьте к ним по столько же капель раствора Na_2CO_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 NH_4Cl).

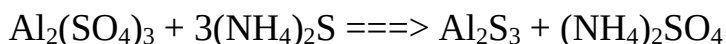
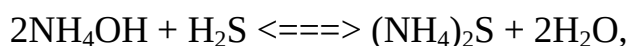
4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 осаждает катионы Al^{3+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} в виде фосфатов, а Sn^{2+} - в виде гидроксида:



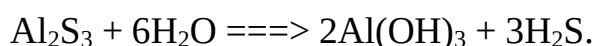
Образующиеся осадки легко растворяются в минеральных кислотах и щелочах, а фосфаты алюминия и хрома, кроме того, переходят в раствор под действием уксусной кислоты. Выполните эти опыты.

5. Сероводород (или сероводородная вода) H_2S осаждает из аммиачных растворов катионы Al^{3+} и Cr^{3+} , а также частично цинка; из уксуснокислых растворов H_2S осаждает только катионы Zn^{2+} , а из солянокислых – олова.

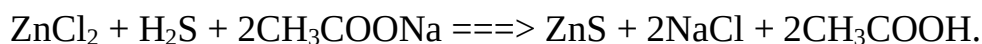
Из аммиачных растворов:



и далее идет полный гидролиз Al_2S_3 :

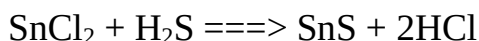


В уксуснокислой среде (нейтральный раствор в присутствии ацетата натрия CH_3COONa):



Осадок ZnS белого цвета, легко растворяется в кислотах HCl , HNO_3 , H_2SO_4 .

Из солянокислых растворов (лучше при нагревании):



Осадок SnS бурого цвета.

Опыты.

1. К 3 – 5 каплям раствора соли алюминия добавьте аммиачный раствор H_2S (предварительно приготовьте смесь равных объемов, по 5 – 10 капель растворов H_2S и NH_4OH). Наблюдайте образование белого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2. Налейте в пробирку 3 – 4 капли раствора ZnCl_2 , добавьте 2 – 3 капли раствора ацетата натрия CH_3COONa и 5 – 7 капель сероводородной воды. Наблюдайте за образованием осадка. Проверьте pH раствора универсальной индикаторной бумажкой. При каком значении pH ZnS будет растворяться?

3. К 3 – 5 каплям солянокислого раствора SnCl_2 или $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ прилейте столько же капель сероводородной воды. Наблюдайте образование осадков: бурого SnS или буровато – желтого SnS_2 .

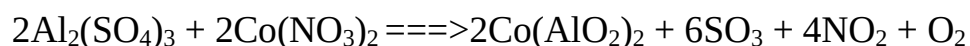
Реакции катиона алюминия Al^{3+}

1. Ализарин в аммиачной среде образует с катионом 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 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 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 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 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 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ дает с катионом Al^{3+} алюминат кобальта $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, 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 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), и соли хромовой и дихромовой кислот (хроматы типа Na_2CrO_4 и дихроматы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Растворы, содержащие катионы Cr^{3+} , имеют синюю окраску, хромат-ионы – CrO_4^{2-} желтую, дихромат-ионы Cr_2O_7 – оранжевую.

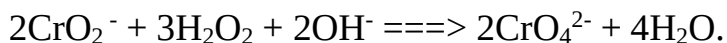
Из общеполитических реакций наиболее характерными являются, во-первых, соосаждение гидроксидов хрома и цинка в форме цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ и, во-вторых, реакция почти полного гидролиза хромитов при нагревании.

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 Cr^{3+} до окрашенных соединений, таких как хроматы, дихроматы, пероксид хрома CrO_5 и др.

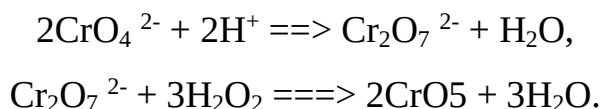
1. Окисление пероксидом водорода H_2O_2

Опыт. К 10 каплям раствора соли хрома прилейте небольшой избыток раствора щелочи (NaOH или 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 CrO_4^{2-} .

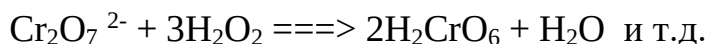


После этого к охлажденному фильтрату добавьте 2 – 3 капли H_2O_2 и избыток HCl или HNO_3 , до перехода желтого цвета раствора в синий (цвет пероксида хрома CrO_5). Синяя окраска быстро исчезает, так как CrO_5 в

кислых растворах неустойчив* и вновь восстанавливается до Cr^{3+} . Все указанные реакции можно выразить схемами:



Последняя реакция может идти до образования надхромовых кислот:

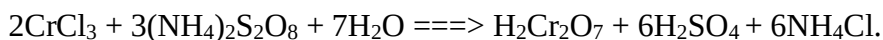


***Примечание:** чтобы пероксид CrO_5 был устойчивым, к фильтрату добавляют после H_2O_2 10 капель эфира, раствор энергично встряхивают и, не давая ему отстояться, приливают избыток HCl или HNO_3 . После отстаивания эфирное кольцо окрашивается в интенсивно синий цвет за счет образовавшегося CrO_5 .

2. Окисление перманганатом калия 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 KMnO_4 (до интенсивной малиновой окраски), несколько капель HCl или HNO_3 и кипятите раствор до перехода малиновой окраски раствора в желтую (CrO_4^{2-}) или оранжевую ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)*. К охлажденному раствору прилейте H_2O_2 , который окисляет $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в CrO_5 . Раствор окрашивается в синий цвет.

***Примечание:** В этой реакции малиновая окраска может исчезнуть и появится бурый осадок гидроксида марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$ или марганцевой кислоты H_2MnO_3 . Причина: взят избыток KMnO_4 . Вместо 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 Cr^{3+} окислением их до надхромовых кислот равна 20 мг/л.

Реакции катиона цинка Zn^{2+}

Из общепроаналитических реакций наиболее характерной, но не специфической, реакцией Zn^{2+} на является взаимодействие катионов цинка с сероводородом в уксуснокислой среде. Эта реакция является характерной,

во-первых, потому, что ZnS практически нерастворим в кислоте и, во-вторых, дает возможность открывать следы катионов цинка.

Кроме того, на катионы 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 $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ (микрористаллоскопическая реакция) и 4) с гексацианоферратом (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

1. Раствор дифенилтиокарбазона (дитизона) в хлороформе или в четыреххлористом углероде дает с катионом 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 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 $Co(NO_3)_2$, затем сжигают. При наличии катионов Zn^{2+} образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно – зеленую окраску («римановая зелень»), которая обусловливается образованием цинката кобальта $CoZnO_2$, обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы Cr^{3+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} маскирующие своей окраской

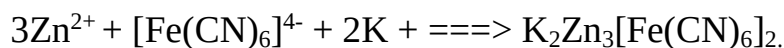
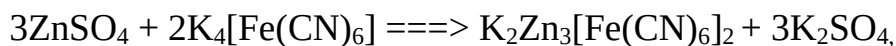
цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысока – не менее 100 мг/л цинка.

3. Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуратом (II) аммония.

Опыт. На предметное стекло поместите каплю исследуемого раствора, подкисленного уксусной кислотой CH_3COOH , 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 Zn^{2+} белый осадок двойной соли:



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

Реакции ионов Sn^{2+} и Sn(IV)

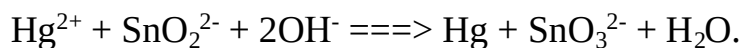
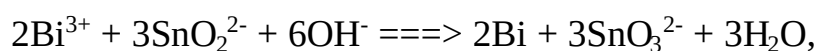
Из общепроаналитических реакций практически ни одна не применяется для открытия ионов олова из его растворов. Открытие их производится специфическими реакциями, при этом используются восстановительные свойства катионов Sn^{2+} , а также их реакция с анилином и высокая гидролизоспособность солей четырехвалентного олова. Если анализ основан на восстановительной способности 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 $\text{Sn(IV)}/\text{Sn}^{2+}$: $E^\circ \text{Sn(IV)}/\text{SnO}_2^{2-} = -0,93 \text{ В}$;

$E^\circ \text{Sn(IV)/Sn}^{2+} = +0,15 \text{ В}$. Следовательно, станнит-ион SnO_2^{2-} является более сильным восстановителем, чем катион Sn^{2+} .

Если требуется окислить Sn^{2+} в Sn(IV) , то для этого достаточно к раствору прилить несколько капель H_2O_2 или хлорной воды и прогреть. При этом катионы Sn^{2+} немедленно окисляются до Sn(IV) .

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

Если к щелочному раствору соли Sn^{2+} прилить раствор нитрата висмута $\text{Bi(NO}_3)_3$ или хлорида ртути (II) HgCl_2 появляется черный бархатистый осадок металлического висмута или серый осадок ртути:

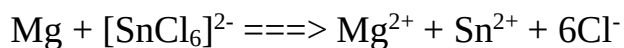
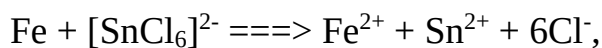


Опыт. В пробирку налейте 4-5 капель раствора, содержащего катионы Sn^{2+} , прибавьте 6-7 капель 2М раствора NaOH , отфильтруйте осадок, если он образуется. Возьмите 2-3 капли полученного щелочного раствора и добавьте 1-2 капли раствора $\text{Bi(NO}_3)_3$ или HgCl_2 . Наблюдайте образование осадков.

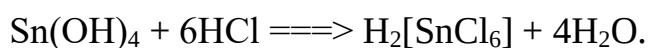
Этой реакции мешают ионы Sb(III) . Поэтому если в исследуемом растворе есть ионы Sb(III) , то открытие Sn^{2+} проводят в присутствии анилина.

Опыт. На полоску фильтровальной бумаги нанесите каплю раствора $\text{Bi(NO}_3)_3$, высушите, нанесите каплю исследуемого раствора и затем одну каплю анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. При наличии в растворе катиона Sn^{2+} через некоторое время на бумаге появится темное пятно. Открытие катиона 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 Sn(IV) до Sn^{2+} :

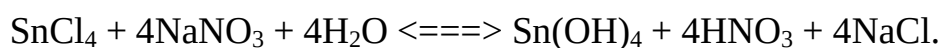


Комплекс $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ образуется в солянокислой среде:



Опыт. В пробирку налейте 4-5 капель раствора хлорида олова (IV) SnCl_4 , добавьте 2 капли конц. 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 Sn^{2+} прилить 5 капель соли (NaNO_3 , Na_2SO_4 или Na_2CO_3), добавить 5 капель H_2O_2 для окисления 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 Na_2CO_3 (до щелочной среды), 5-10 капель пероксида водорода и осторожно нагревать 3-5 мин. При этом хром окисляется до хромат-ионов 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 H_2O_2 и столько же капель HNO_3 или 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 HCl , к раствору прилить избыток NH_4OH (до щелочной реакции), добавить несколько кристаллов NH_4Cl 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 Zn^{2+} : а) дитизоном, б) тетрадономеркуратом (II) аммония (микрорекристаллоскопическая 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 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 Sn^{2+}) солями висмута или ртути (II), или другими характерными реакциями.

Контрольные вопросы

1. Назовите общеаналитические 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 Cr^{3+} к соосаждению. Ответ подтвердите уравнениями реакций. Как можно использовать это свойство Cr^{3+} в анализе?

5. Какой катион четвертой группы образует растворимое соединение с избытком NH_4OH ? 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 Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} и Sn(IV) . Какие из этих реакций можно считать реакциями "открытия", т.е. специфическими? Напишите уравнения реакций.

8. Подобрать несколько окислителей, которыми можно окислить катионы Cr^{3+} в CrO_4 или в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

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

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

11. Какова будет реакция растворов солей, формулы которых NH_4Cl , ZnCl_2 , $\text{Al(NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 ?

12. Вычислить степень гидролиза, константу гидролиза и pH 1M раствора CH_3COONa .

13. Вычислить константы и степени гидролиза по всем ступеням Na_3PO_4 в 0,1M растворе соли.

14. Составьте схемы анализа смеси катионов: а) Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} ; б) Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn(IV) .

15. Как разделить смесь катионов Na^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} ?

16. Как разделить катионы Zn^{2+} и Sn^{2+} ? Предложите несколько вариантов.

17. Используя два реактива Na_2HPO_4 и CH_3COOH , как отделить Al^{3+} и Cr^{3+} от 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: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , а также Mg^{2+} , Sb(III) , Sb(V) и Bi^{3+} , осаждаемые растворами щелочей NaOH или 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 (Bi , 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 Sb(III) , не обладают амфотерностью и не образуют растворимых комплексных аммиакатов.

Этим свойством нерастворимости гидроксидов в щелочах обладают только катионы пятой группы. Поэтому щелочь (NaOH или 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.

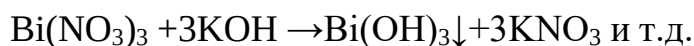
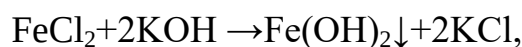
Реакции открытия катионов пятой группы основаны на реакциях окисления-восстановления (Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Sb(III)) или на реакциях комплексообразования (Fe^{2+} , Fe^{3+}), или же на реакциях гидролиза (Bi^{3+} , Sb(III) , Sb(V)).

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 Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Mn(OH)_2 и Mg(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 NaOH , KOH и NH_4OH 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 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} и Sb(III) , добавьте такой же объем раствора гидроксида NaOH или KOH . Наблюдайте образование осадков гидроксидов соответствующих металлов.

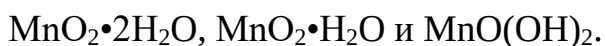
Опыт 2. Повторите опыт 1, но вместо NaOH и KOH возьмите раствор NH_4OH .

Получающиеся при этом гидроксиды обладают следующими свойствами.

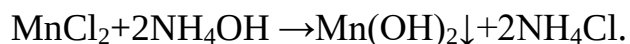
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ зеленоватого цвета, на воздухе и особенно при нагревании быстро окисляется до гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бурого цвета. Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ сравнительно легко растворяется в NH_4Cl и NH_4NO_3 . Отсюда следует, что катионы 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



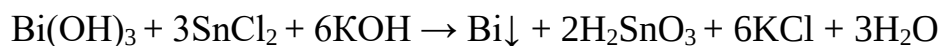
Гидроксид марганца (II) растворим в солях аммония, вследствие чего при взаимодействии Mn^{2+} с растворами аммиака осаждение марганца будет неполным:



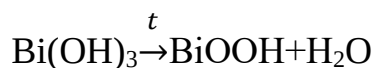
Если в ходе анализа смеси катионов образуется диоксид марганца MnO_2 , то использование его нерастворимости в азотной кислоте дает возможность отделить марганец от остальных катионов не только пятой, но и других аналитических групп.

Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ белого цвета, на воздухе не изменяется; при действии восстановителей Sn^{2+} , Fe^{2+} , SO_3^{2-} и др. чернеет, выделяя металлический висмут:

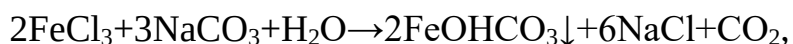
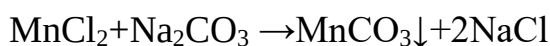


При нагревании гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$ переходит в нерастворимый гидроксид висмута (желтого цвета):



Гидроксид сурьмы $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 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) $n\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), 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 $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, FeOHCO_3 и BiOHCO_3 , а с катионами сурьмы Sb^{3+} и Sb^{5+} - гидроксиды $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $n\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (гидролиз):



Все эти осадки, за исключением FeOHCO_3 , белого цвета, а гидроксокарбонат 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 гидроксокарбонат магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, кроме того, легко растворяется в солях аммония:



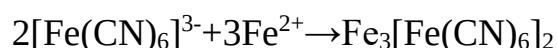
Это свойство $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ дает возможность отделить катионы Mg^{2+} от остальных катионов пятой группы.

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) Fe^{2+}

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

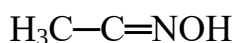
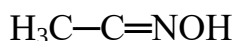


Реактив $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ значительно увеличивает степень гидролиза солей висмута и сурьмы, а с катионами марганца Mn^{2+} и железа Fe^{2+} образует осадки состава $\text{Mn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ и $\text{Fe}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$. Из этих осадков только $\text{Fe}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ 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 $\text{Mn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ обладает бурой окраской и в соляной кислоте хорошо растворяется.

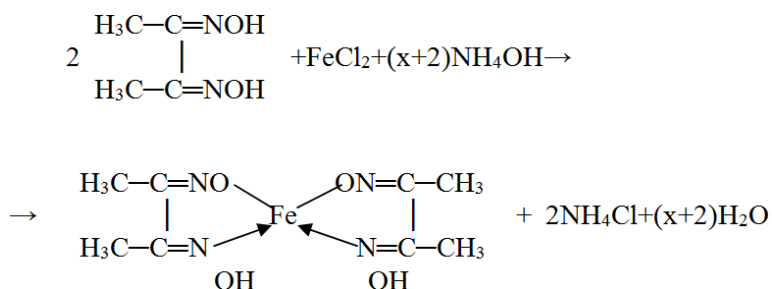
Следовательно, если реакцию с гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ проводить в солянокислой среде, то из смеси катионов пятой группы можно открыть катион Fe^{2+} .

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

2. Диметилглиоксим (реактив Чугаева)



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

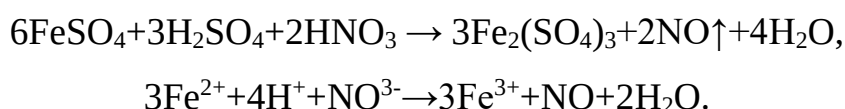


Опыт. На предметное стекло поместите каплю раствора, содержащего катионы Fe^{2+} , добавьте каплю реактива и каплю гидроксида аммония. Раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

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

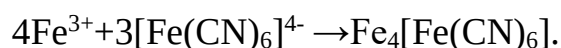
3. Окисление катиона Fe^{2+} в катион Fe^{3+} .

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) Fe^{3+}

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

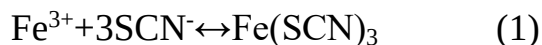


Реакцию лучше проводить в слабокислых растворах.

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 NH_4SCN или калия $KSCN$ образуют с катионом Fe^{3+} роданид железа кроваво-красного цвета. Наличие ионов 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 NH_4SCN . Обратите внимание на окраску раствора.

Реакцию следует проводить при $pH < 3$. 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:

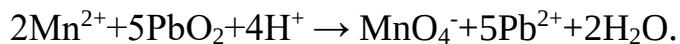
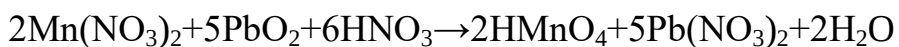


Реакция эта очень чувствительная, но ее выполнению мешают щавелевая, винная и ортофосфорная кислоты, а также фториды, образующие с Fe^{3+} более прочные комплексы $[FeF_6]^{3-}$.

Реакции катиона марганца Mn^{2+}

1. Окисление катиона Mn^{2+} до MnO_4^- . Малиново-фиолетовая окраска перманганат-иона, получающегося при окислении Mn^{2+} , используется в ходе анализа для обнаружения марганца. В качестве окислителей используют диоксид свинца PbO_2 , персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и др.

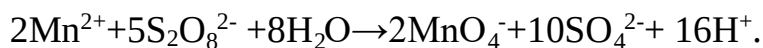
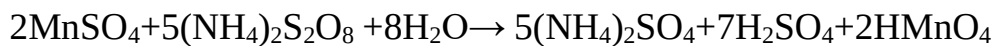
а) Окисление диоксидом свинца:



Опыт. Возьмите в пробирку немного PbO_2 , добавьте 5-7 капель HNO_3 и нагрейте. Через 1-2 мин отфильтруйте оставшийся PbO_2 , обратите внимание на окраску раствора. Если раствор будет малиновым, то 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 AgNO_3 (катализатор):

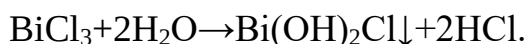


Опыт. Возьмите несколько кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и поместите их в пробирку, прибавьте 8 капель 2М раствора азотной кислоты, 2 капли раствора AgNO_3 и нагрейте. В нагретую смесь внесите на стеклянной палочке разбавленный раствор Mn^{2+} и перемешайте. Если окраска слабая, то можно 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).

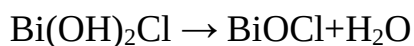
Реакцию следует проводить при $\text{pH} < 2$ и в присутствии катализатора AgNO_3 . Восстановители Cl^- , Br^- , I^- и др. мешают проведению реакции. Нагревание способствует протеканию реакции

Реакции катиона висмута Bi^{3+}

1. Гидролиз солей висмута является наиболее характерной реакцией на висмут, при этом выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$:



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



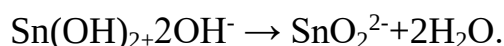
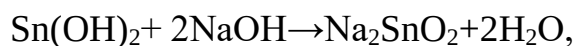
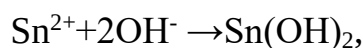
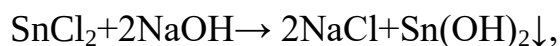
Опыт. Возьмите несколько капель раствора хлорида висмута BiCl_3 разбавьте водой (в 5-10 раз) и наблюдайте образование белого осадка. Реакцию гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута BiCl_3 , а не с нитратом висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, так как хлорид висмутила BiOCl менее

растворим, чем нитрат BiONO_3 . Если для реакции гидролиза используется $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, то к раствору необходимо добавить 2-3 капли раствора NH_4Cl .

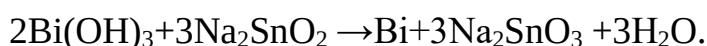
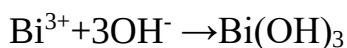
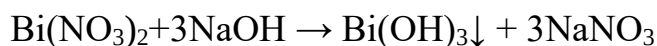
Хлорид висмута не растворяется в винной кислоте в отличие от хлорида стибиа SbOCl .

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 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворился:



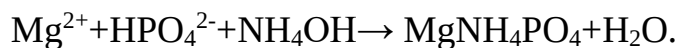
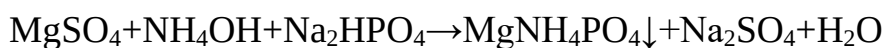
К полученному щелочному раствору прибавьте 2-3 капли раствора соли висмута. Наблюдайте образование черного осадка металлического висмута:



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

Реакции катиона магния Mg^{2+}

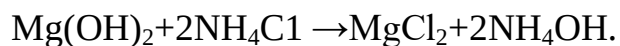
1. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с катионом Mg^{2+} в присутствии NH_4OH и NH_4Cl белый кристаллический осадок фосфата магния - аммония MgNH_4PO_4 :



Опыт. Возьмите 3-4 капли раствора соли магния, прилейте NH_4OH до прекращения образования осадка гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Затем сюда же прилейте раствор NH_4Cl до полного растворения $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



К полученному аммиачному раствору MgCl_2 осторожно, по каплям, прилейте разбавленный раствор Na_2HPO_4 . Наблюдайте образование мелких белых кристаллов MgNH_4PO_4 , часть из которых в виде едва заметной плёнки как бы "ползет" вверх по стенкам пробирки (над раствором).

Если при действии Na_2HPO_4 осадок образуется аморфный, его следует растворить добавлением нескольких капель HCl , после чего прилить раствор NH_4OH и снова осадить MgNH_4PO_4 .

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

2. Микрорис. Кристаллографическая реакция.

Опыт. Каплю раствора соли магния, содержащего немного хлорида аммония NH_4Cl , 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 MgNH_4PO_4 под микроскопом (рис. 2 и 3):

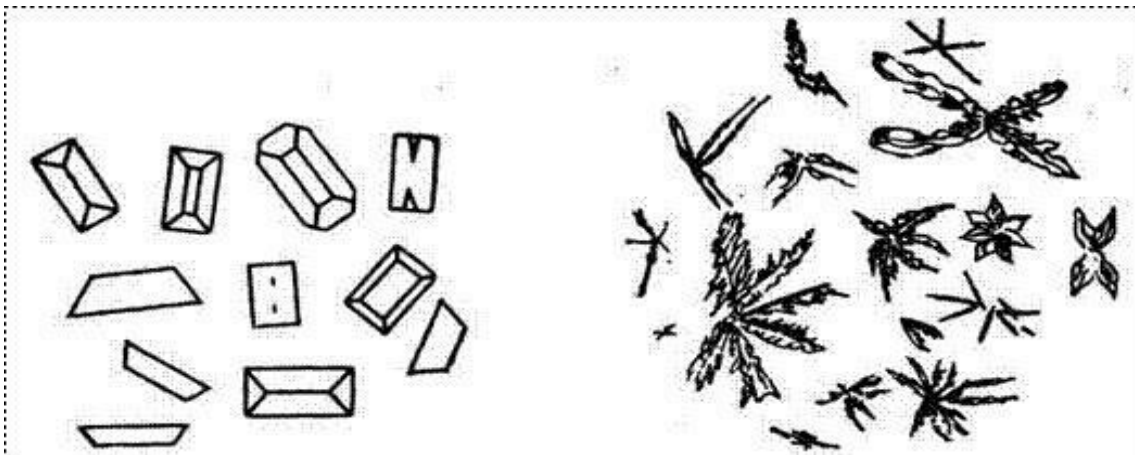
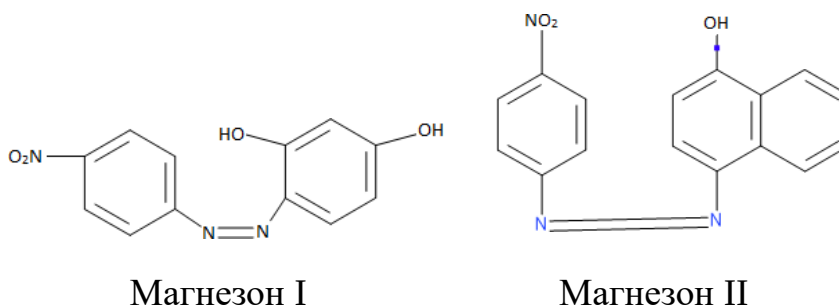


Рис. 2. Кристаллы фосфата магния-аммония, образующиеся при медленной кристаллизации.

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

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



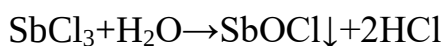
в щелочной среде дают красную или красно-фиолетовую окраску. Эта реакция основана на свойстве $Mg(OH)_2$, адсорбировать некоторые красители.

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 :



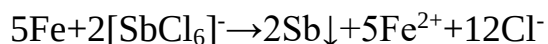
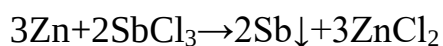
При наличии катионов висмута Bi^{3+} выпадает черный осадок, который будет маскировать окраску Sb_2OS_2 .

Опыт. В пробирку возьмите 2-3 капли раствора хлорида сурьмы (III), добавьте каплю H_2SO_4 и 5-6 капель воды, бросьте кристаллик $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 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 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 HCl и полученный раствор проверяют на катионы сурьмы любой характерной реакцией:

- а) восстановлением до металлической сурьмы,
- б) осаждением в виде Sb_2OS_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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$, отфильтровывают и промывают. Затем осадок на фильтре обрабатывают вначале раствором NH_4Cl (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 MnO_2 .

Открытие катионов магния. К аммонийному раствору магния добавляют несколько капель раствора NH_4OH , затем приливают сюда по каплям Na_2HPO_4 . При наличии в растворе Mg^{2+} из него выпадает белый мелкокристаллический осадок MgNH_4PO_4 .

Открытие катионов марганца. Небольшое количество осадка MnO_2 переносят в пробирку с раствором HNO_3 и PbO_2 (или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) и нагревают. Происходит окисление марганца до MnO_4^- малинового цвета.

Разделение и открытие катионов железа и висмута. К азотнокислому раствору катионов висмута и железа приливают NH_4OH до появления осадка, а затем приливают несколько капель HCl и кипятят. При этом висмут, гидролизуясь, выпадает в осадок BiOCl , а железо остается в растворе. После фильтрования раствора с осадком BiOCl из фильтрата открывают Fe^{3+} .

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

Контрольные вопросы

1. Как действуют гидроксиды NaOH, KOH и NH_4OH на катионы пятой аналитической группы? Напишите уравнения реакций. Дайте характеристику

каждому гидроксиду. Отметьте особенности действия NH_4OH на катионы пятой группы в сравнении с действием на них щелочей.

2. Опишите действие карбонатов Na_2CO_3 и K_2CO_3 на катионы пятой аналитической группы. Укажите особенности гидрокарбоната магния. Используется ли эта особенность в анализе? Напишите уравнения реакций.

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

4. Характерные реакции Fe^{3+} . Напишите уравнения реакций, укажите условиях их проведения.

5. Какие окислители используются для окисления катиона Mn^{2+} в перманганат-ион и в какой среде? Сравните значения редокс - потенциалов окислителей и восстановителей. Какова роль AgNO_3 при окислении катиона Mn^{2+} в 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 $\text{PP(Fe(OH)}_3\text{)}=3.8 \cdot 10^{-38}$, $\text{PP(Fe(OH)}_2\text{)}=4.8 \cdot 10^{-16}$.

11. Вычислить, можно ли открыть катион Mg^{2+} , если слить равные объемы 0,001M ($1/2\text{MgCl}_2$), 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 №8

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 свежесосажденный 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 NH_4OH , то в осадок при этом перейдут все катионы четвертой-шестой групп за исключением Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и, при наличии в растворе Cr^{3+} , - некоторой части цинка; если ионы Cr^{3+} в растворе отсутствуют, то ионы Zn^{2+} полностью перейдут в растворимые аммиакаты;

- если анализируемый раствор обработать 2-3 объемами концентрированного NH_4OH , то в растворе, кроме того, окажутся и катионы Hg^{2+} и Co^{2+} , т. е. все катионы шестой группы и Zn^{2+} ;

- если анализируемый раствор обработать при нагревании раствором карбоната калия или натрия в присутствии H_2O_2 , то все катионы при этом перейдут в осадок, за исключением хрома, который окажется в растворе в виде CrO_4^{2-} ;

- при обработке раствора избытком едкой щелочи в присутствии H_2O_2 в растворе останутся только катионы четвертой группы;

- если обработку раствора производить едкой щелочью без пероксида водорода, то при совместимом присутствии в растворе катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} он и в эквивалентном соотношении перейдут в осадок (соосаждение), а раствор будет содержать только AlO_2^- , SnO_2^{2-} , SbO_2^- , и избыточную часть CrO_4^{2-} или соответственно 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 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 HCl , после разбавления этого раствора 2-3 раза водой открывают из него сурьму восстановлением или другой характерной реакцией.

Открытие катионов двухвалентного железа

Для открытия Fe^{3+} раствор следует освободить от других катионов и, прежде всего от катионов Ni^{2+} , Cu^{2+} . Для этого к небольшой порции анализируемого раствора (не освобожденного от осадка) приливают 2-3-кратный объем концентрированного раствора NH_4OH , полученный при этом осадок отфильтровывают и промывают.

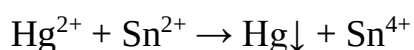
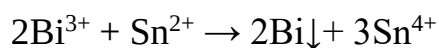
Затем к этому осадку на фильтре приливают разбавленный раствор HCl и из полученного солянокислого фильтрата открывают Fe^{2+} при помощи: а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и б) диметилглиоксима.

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 HNO_3 и проверяют на катионы сурьмы характерной реакцией.

Если в данном для анализа растворе после добавления; к нему 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 Bi^{3+} и 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 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 HCl и нагревают (для растворения мути). Из полученного раствора открывают Hg^{2+} и Bi^{3+} соответствующими характерными реакциями.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

Анионы

Классификация анионов. Особенности обнаружения анионов.

Общепринятой классификацией анионов не существует. В настоящем пособии принято деление 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-} Сульфит-ион SO_3^{2-} Карбонат-ион CO_3^{2-} Фосфат-ион PO_4^{3-} Силикат-ион SiO_3^{2-}	Соли бария малорастворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах (за исключением BaSO_4)	BaCl_2 в нейтральной (или слабощелочной) среде
2	Хлорид-ион Cl^- Бромид-ион Br^- Иодид-ион I^- Сульфит-ион S^{2-}	Соли серебра малорастворимы в воде и в HNO_3	AgNO_3 в присутствии HNO_3
3	Нитрат-ион NO_3^- Нитрит-ион NO_2^- Ацетат-ион CH_3COOH^- и др.	Соли бария и серебра растворимы в воде	Группового реагента нет

Реакции сульфат-ион SO_4^{2-}

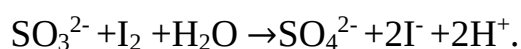
1. Обесцвечивание родизоната бария в присутствии сульфат ионов.

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_4^{2-} красная окраска родизоната бария тотчас обесцвечивается вследствие образования белого сульфата бария. Реакция селективна для сульфат - иона.

Реакции сульфат – иона SO_4^{2-}

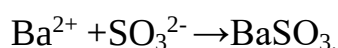
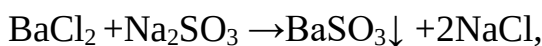
1. Йодная или бромная вода при взаимодействии с растворами сульфитов обесцвечивается:



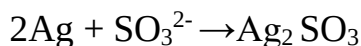
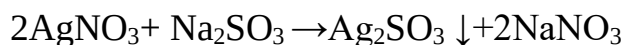
Опыт. Налейте в пробирку 4-5 капель раствора сульфита натрия, добавьте 5 капель раствора серной кислоты и 2-3 капли раствора йода. Раствор йода обесцвечивается.

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

2. Хлорид бария BaCl_2 , образует с анионами SO_3^{2-} белый осадок сульфита бария BaSO_3 , растворимый в кислотах:



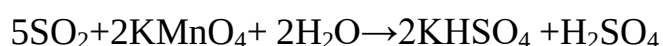
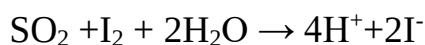
3. Нитрат серебра AgNO_3 образует с анионом SO_3^{2-} , белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3 , растворимый в азотной кислоте:



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 Na_2SO_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 SO_3^{2-} таким способом мешает анион S^{2-} , так как при действии кислот на сульфиды выделяется сероводород H_2S , который тоже обесцвечивает растворы йода и перманганата калия KMnO_4 .

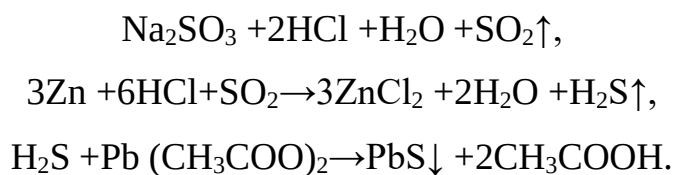
Раствор сульфита натрия должен быть достаточно концентрированным (10 - 15 %) и свежеприготовленным.

Обнаруживая сульфит – ион мешает наличие восстановителей.

4. Восстановление сульфит-ион до сероводорода.

Опыт. К раствору сульфита натрия Na_2SO_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 SO_3^{2-} .

Опыт. Поместите каплю фуксина в углубление капельной пластинки и туда же прибавьте каплю нейтрального исследуемого раствора. В присутствии аниона SO_3^{2-} происходит обесцвечивание раствора.

Реакцию проводят при $\text{pH}=7-8$.

Кислые растворы предварительно нейтрализуют гидрокарбонатом натрия NaHCO_3 .

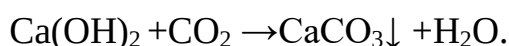
Анион S^{2-} мешает обнаружению SO_3^{2-} , так как тоже обесцвечивает указанный краситель.

Реакции карбонат-ион CO_3^{2-}

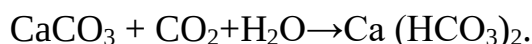
1. Кислоты (HCl и H_2SO_4) разлагают карбонаты с выделением оксида углерода (IV) CO_2 :



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



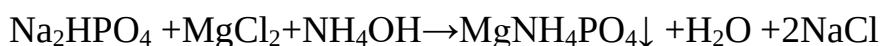
Муть может, однако, быстро исчезнуть вследствие образования в воде кислой соли:



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

Реакции фосфат - иона 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 MgNH_4PO_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 NH_4^+ понижает растворимость осадка.

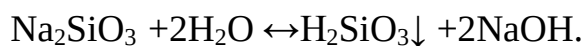
Реакции силикат - иона SiO_3^{2-}

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

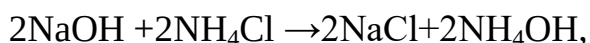


Опыт. К 5-6 каплям раствора силиката натрия прибавьте 3-4 капли хлороводородной кислоты. При действии избытком кислоты наразбавленный раствор силиката получается золь, т.е. коллоидный раствор кремниевых кислот, и осадок не выпадает. Полное выделение кремниевых кислот достигается многократным выпариванием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

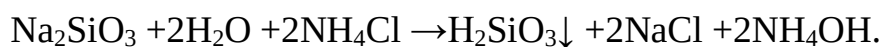
2. Соли аммония NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ выделяют из растворов силикатов хлопьевидный осадок кремниевой кислоты. Известно, что в водных растворах силикаты легко гидролизуются:



Прибавляемая соль аммония, например NH_4Cl , 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 SiO_3^{2-} солями аммония невозможно.

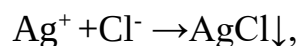
Вторая аналитическая группа анионов

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

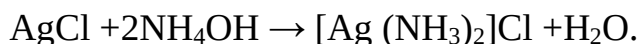
Реагент на вторую группу анионов – нитрат серебра AgNO_3 в присутствии разбавленной азотной кислоты. Бариевые соли этих анионов растворимы в воде.

Реакции хлорид – иона Cl^-

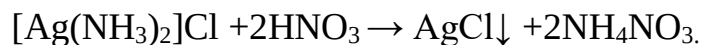
Нитрат серебра AgNO_3 образует с ионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl :



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



При подкислении раствора азотной кислотой комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ разрушается вследствие образования более прочного катиона NH_4^+ , и хлорид серебра вновь выпадает в осадок:



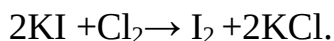
Опыт. 4-5 каплям хлорида натрия прибавьте 2-3 капли нитрата серебра. К осадку хлорида серебра прибавляйте по каплям раствор аммиака до полного растворения. Разрушите $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ добавлением азотной кислоты. Наблюдайте появление муты хлорида серебра.

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 AgBr произведение растворимости несколько выше ($7,7 \cdot 10^{-13}$), и он заметно растворим в NH_4OH . Однако растворимость его можно понизить, если вместо NH_4OH 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 AgI и AgBr . Поскольку ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ не очень прочный, концентрация катионов Ag^+ в фильтрате оказывается достаточной, чтобы при введении ионов 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^- .

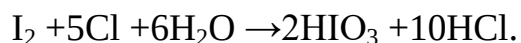
Реакции иодид – иона I^-

Окислители. Анион I^- гораздо легче окисляется, чем хлорид - и бромид - ионы. Даже такие слабые окислители, как Fe^{3+} или Cu^{2+} , 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_2SO_4 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^- и Br^- хлорная вода сначала окисляет I^- . Дальнейшее прибавление хлорной воды приводит к потере фиолетовой окраски бензольного слоя, так как йод окисляется до йодноватой кислоты HIO_3 . После этого начинается выделение брома, окрашивающего бензольный слой в красно-бурый цвет. Реакция служит для обнаружения ионов I^- и Br^- при их совместном присутствии.

Третья аналитическая группа анионов

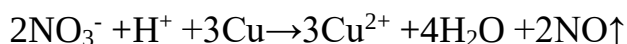
К третьей группе анионов относят нитрат-ион NO_3^- , нитрит-ион NO_2^- и др. Соли этих анионов, в том числе бария и серебра, хорошо растворимы в воде. Группового реагента на анионы третьей группы нет.

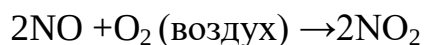
Реакции нитрат - иона NO_3^-

1. Дифенилами $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ окисляется ионом NO_3^- , до продукта, имеющего темно-синюю окраску.

Опыт. К 3-4 каплям раствора дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в концентрированной серной кислоте (на чистом часовом стекле) прибавьте палочкой немного раствора нитрата натрия. Так же окрашивают дифениламин ионы NO_2^- .

2. Металлическая медь в концентрированной серной кислоте восстанавливает нитрат-ион NO_3^- до оксида азота:





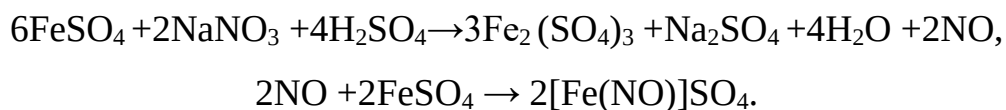
Опыт. К 2-3 каплям раствора нитрата калия прилейте несколько капель концентрированной серной кислоты, положите кусочек металлической меди и нагрейте. Выделяется оксид азота (IV) (белый экран).

Медные стружки берутся обезжиренные и свободные от загрязнений.

При наличии нитрит - ионов их предварительно удаляют нагреванием с хлоридом аммония NH_4Cl , так как они мешают проведению реакции.

3. Сульфат железа (II) с нитрат - ионом 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 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 I^- и Br^- образуют сходные по окраске кольца. Анион 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 избежании слишком интенсивного протекания процесса.

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

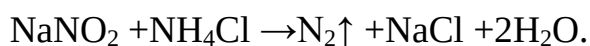
Обнаружению аниона NO_3^- также мешает открытию аниона NO_3^- .

Реакции нитрит - иона NO_2^-

1. Сульфаниловая кислота и α - нафтиламин с нитрит – ионами NO_2^- образуют соединение красного цвета.

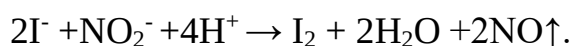
Опыт. К капле нейтрального (или уксуснокислого) раствора нитрита на часовом стекле прибавьте 1-2 капли смеси сульфаниловой кислоты $\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$ и α - нафтиламина $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, называемой реактивом Грисса-Илосвая. Появится красное окрашивание. Ион NO_3^- не дает этой реакции.

2. Удаление нитрит – иона. Анион NO_2^- имеет много общих реакций с ионом NO_3^- . Поэтому нередко ионы NO_2^- удаляют перед обнаружением ионов 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 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 CH_3COO^-

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) $FeCl_3$ 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) $FeCl_3$. 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) $[Fe(OH)_2CH_3COO]$. Открывать ацетат – ионы этой реакцией нельзя в присутствии анионов CO_3^{2-} , J^- , SO_4^{2-} , BO_4^{3-} , 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 pH 2, в растворе не могут присутствовать анионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- .

Проба на анионы – окислители. К 5-6 каплям исследуемого раствора, подкисленного 1М раствором серной кислоты, прибавьте 2-3 капли раствора иодида калия KJ и несколько капель крахмального клейстера. При наличии аниона – окислителя 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 KMnO_4 . Если при этом перманганат калия обесцвечивается, то в растворе могут присутствовать анионы – восстановители SO_3^{2-} , NO_2^- , I^- , Br^- , возможно, и 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 CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- . По свойствам газов CO_2 , SO_2 , H_2S , 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 SO_4^{2-} открывают дробным путем из отдельной пробы раствора действием хлорида бария BaCl_2 в подкисленной (азотной или хлороводородной кислотой) среде.

Сульфит – ион 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 NO_2^- и S^{2-} , то от них необходимо освободиться, т.к. они мешают открытию аниона SO_3^{2-} . К каплям исследуемого раствора прибавьте 4 капли раствора хлорида бария.

Полученный осадок отделили фильтрованием, промойте его водой и обработайте 2-3 каплями 2М хлороводородной кислоты.

Карбонат – ион CO_3^{2-} открывают из отдельной порции раствора частной реакцией. Если в растворе присутствует ион SO_3^{2-} , то его предварительно надо окислить в анион SO_4^{2-} , т.к. он будет мешать обнаружению аниона CO_3^{2-} . Для этого к исследуемому раствору добавьте 8% раствор H_2O_2 и нагрейте на водяной бане. После этого испытайте раствор на анион CO_3^{2-} .

Силикат – ион SiO_3^{2-} обнаруживают из отдельной пробы испытуемого раствора путем обработки его хлоридом аммония или хлороводородной кислотой.

Фосфат – ион PO_4^{3-} открывают из отдельной пробы раствора магнезиальной смесью или молибденовой жидкостью.

Сульфид – ион 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 ($\text{pH}=7-9$) 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 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (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^- .

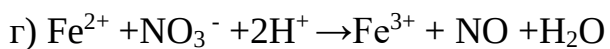
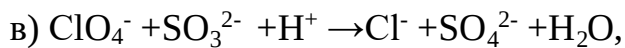
Обнаружение нитрат – ионов NO_3^- . Если по предварительным испытаниям отсутствуют ионы NO_2^- , то анионы NO_3^- открывают с дифениламином. Если же в растворе присутствуют анионы NO_2^- , то их следует предварительно удалить при помощи хлорида аммония или мочевины.

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 β -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

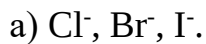
1. Какими способами можно разделить анионы PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} ? Написать уравнение химических реакций.
2. Как определяется нитрат – ион в присутствии нитрит – аниона? Написать уравнение химических реакций.
3. Как можно открыть хлорид -, бромид - и иодид – ионы в присутствии сульфид – 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 CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- ?

7. Можно ли обнаружить фосфат – ионы PO_4^{3-} в 0,005 М растворе ортофосфорной кислоты при добавлении равного объема 0,001 М раствора 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:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

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 треть 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: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , 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 (Na_2S , K_2CO_3 , CH_3COONa и т.п.). Кислая реакция указывает на присутствие в растворе свободных кислот, кислых солей или солей сильных кислот и слабых оснований (NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3 , и т.п.). Нейтральная реакция указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований (KCl , Na_2SO_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 Na_2CO_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 Na_2CO_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 Ba^{2+} , то этот раствор не может содержать анионы первой группы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , 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-} .

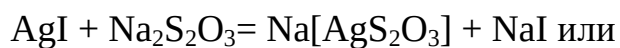
Подобрав подходящий растворитель, приступают к анализу по схеме, описанной при анализе веществ, растворимых в воде. Следует иметь в виду, что полученные кислые растворы предварительно необходимо нейтрализовать. Если вещество растворяется в соляной кислоте, то в растворе отсутствуют катионы Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$ 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: AgCl , AgBr , AgI , сульфатом: BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 .

Растворение сульфата свинца PbSO_4 . К пробе вещества добавляют избыток гидроксида натрия. В полученном растворе обнаруживают катион Pb^{2+} характерными реакциями.

Растворение хлорида и бромидов серебра AgCl , AgBr . К пробе вещества добавляют избыток раствора аммиака. В полученном растворе обнаруживают катион Ag^+ .

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



В полученном растворе обнаруживают анион I^- характерными реакциями.

Растворение сульфатов $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$. Сульфаты переводят в карбонаты, растворяют в уксусной кислоте и в полученном растворе обнаруживают катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} характерными реакциями.

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-

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА**

для студентов направления подготовки 27.03.01 – Стандартизация и метрология, направленность (профиль) Стандартизация, метрология и управление качеством

Ставрополь, 2026

Введение

В настоящее время актуальными становятся требования к личным качествам современного студента – умению самостоятельно пополнять и обновлять знания, вести самостоятельный поиск необходимого материала.

Ориентация учебного процесса на саморазвивающуюся личность делает невозможным процесс обучения без учета индивидуально-личностных особенностей обучаемых, предоставления им права выбора путей и способов обучения. Соответственно появляется новая цель образовательного процесса – воспитание компетентной личности, ориентированной на будущее, способной решать типичные проблемы и задачи исходя из учебного опыта и адекватной оценки конкретной производственной ситуации.

Решение этих задач невозможно без повышения роли самостоятельной работы студентов над учебным материалом.

Самостоятельная работа выполняет ряд функций в образовательном процессе. К ним относятся: развивающая – приобщение к творческой деятельности, повышение уровня умственного труда; воспитывающая – формирование и развитие профессиональных качеств будущего бакалавра; информационно-обучающая – самостоятельный поиск и отбор необходимой информации.

Самостоятельная работа студентов проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных знаний и умений студентов,
- углубления и расширения теоретических знаний,
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу,
- формирования самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации,
- развития исследовательских умений.

Самостоятельная работа студента подразделяется на внеаудиторную и аудиторную.

Внеаудиторная работа выполняется студентом по тщательно разработанному заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Содержание внеаудиторной самостоятельной работы определяется программой самостоятельной работы по дисциплине.

Перед выполнением студентами внеаудиторной самостоятельной работы преподаватель проводит инструктаж по выполнению задания, который включает цель задания, его содержания, сроки выполнения, ориентировочный объем работы, основные требования к результатам работы, критерии оценки. В процессе инструктажа преподаватель предупреждает студентов о возможных типичных ошибках, встречающихся при выполнении задания. Инструктаж проводится преподавателем за счет объема времени, отведенного на изучение дисциплины.

Аудиторная работа выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Приступая к выполнению самостоятельной работы, студент должен внимательно ознакомиться с методическими рекомендациями по её выполнению.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов, на занятиях в зависимости от цели, объема, конкретной тематики самостоятельной работы, уровня сложности, уровня умений студентов.

1. Организация и руководство внеаудиторной самостоятельной работы

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, практическим и лабораторным работам, их оформление;
- составление аннотированного списка статей из соответствующих журналов по отраслям знаний (педагогических, психологических, методических и др.);
- подготовка практических разработок и рекомендаций по решению проблемной ситуации;
- выполнение домашних заданий в виде решения отдельных задач, проведения типовых расчетов, расчетно-компьютерных и индивидуальных работ по отдельным разделам содержания дисциплин и т.д.;

Критериями оценок результатов внеаудиторной самостоятельной работы студента являются:

- уровень освоения студентами учебного материала,
- умения студента использовать теоретические знания при выполнении самостоятельных работ,
- обоснованность и четкость изложения ответа.

Методические рекомендации по составлению конспекта. Конспект, план-конспект – это жанры работы с другим источником. Цель этих жанров – зафиксировать, переработать тот или иной научный текст.

Конспект представляет собой дословные выписки из текста источника. При этом конспект – это не полное переписывание чужого текста. Обычно при написании конспекта сначала прочитывается текст-источник, в нём выделяются основные положения, подбираются примеры, идёт перекомпоновка материала, а уже затем оформляется текст конспекта. Конспект может быть полным, когда работа идёт со всем текстом источника или неполным, когда интерес представляет какой-либо один или несколько вопросов, затронутых в источнике.

План-конспект представляет собой более детальную проработку источника: составляется подробный, сложный план, в котором освещаются не только основные вопросы источника, но и частные. К каждому пункту или подпункту плана подбираются и выписываются цитаты.

Часто записей в виде плана и тезисов бывает недостаточно для полноценного усвоения материала. В этом случае прибегают к конспектированию, т.е. к переработке информации за счет ее свертывания.

Конспектом называется краткое последовательное изложение содержания статьи, книги, лекции. Его основу составляют план тезисы, выписки, цитаты. Конспект в отличие от тезисов воспроизводят не только мысли оригинала, но и связь между ними, в конспекте отражается не только то, о чем говорится в работе, но и что утверждается, и как доказывается.

Существуют разнообразные виды и способы конспектирования. Одним из наиболее распространенных является, так называемый текстуальный конспект, который представляет собой последовательную запись текста книги или лекции. Такой конспект точно передает логику материала и максимум информации.

Общую последовательность действий при составлении текстуального конспекта можно определить таким образом:

1. Уяснить цели и задачи конспектирования.
2. Ознакомиться с произведением в целом: прочитать предисловие, введение, оглавление и выделить информационно значимые разделы текста.
3. Внимательно прочитать текст параграфа, главы и отметить информационно значимые места.
4. Составить конспект, для этого:
 - сделать библиографическое описание конспектируемого источника;
 - последовательно выделить в тексте тезисы и записать их с последующей аргументацией;
 - написать краткое резюме – обобщить текст конспекта, выделить основное

содержание проработанного материала, дать ему оценку.

Конспекты могут быть плановыми, пишутся на основе составленного плана статьи, книги. Каждому вопросу плана соответствует определенная часть конспекта.

Удобно в этом случае воспользоваться вопросным планом. В левой части страницы вы ставите проблемы, затронутые в книге в виде вопросов, а в правой части страницы даете на них ответы.

Очень удобно пользоваться схематичной записью прочитанного. Составление конспектов-схем служит не только для запоминания материала. Такая работа становится средством развития способности выделять самое главное, существенное в учебном материале, классифицировать информацию.

Схемы могут быть простыми, в которых записываются самые основные понятия без объяснений. Такая схема используется, если материал не вызывает затруднений при воспроизведении.

Действия при составлении конспекта – схемы могут быть такими:

1. Подберите факты для составления схемы.
2. Выделите среди них основные, общие понятия.
3. Определите ключевые слова, фразы, помогающие раскрыть суть основного понятия.
4. Сгруппируйте факты в логической последовательности.
5. Дайте название выделенным группам.
6. Заполните схему данными.

Те учащиеся, которые не могут положиться на свою память, должны иметь зрительную опору, которая является удобным способом проверки и запоминания информации.

Такой опорой может служить опорный конспект. Это творческий вид работы был введен в учебную деятельность Шаталовым В.Ф. известным педагогом-новатором и получил название «опорный сигнал». В опорном сигнале содержание информации «кодируется» с помощью сочетания графических символов, знаков, рисунков, ключевых слов, цифр и т.п. Такая запись учебного материала позволяет быстро и без труда его запомнить, мгновенно восстановить в памяти в нужный момент.

При любом виде конспектирования важно не забывать о том, что:

Записи полезно делить, для этого используются:

1. Подзаголовки.
2. Абзацные отступы.
3. Пробельные строки.

Всё это повышает удобочитаемость, организует запись.

При конспектировании нужно пользоваться оформительскими средствами:

1. Делать в тексте конспекта подчёркивания, а на полях тетради отчёркивания «например, вертикальные»
2. Заключать законы, основные понятия, правила и т.п. в рамки.
3. Пользоваться при записи различными цветами.
4. Писать разными шрифтами.

Методические рекомендации по выполнению презентации. Одним из актуальных и распространённых направлений внедрения использования информационных технологий в образовательный процесс учебного заведения являются мультимедийные презентационные технологии.

У термина презентация (от лат. praesento — передаю, вручаю или англ. present — представлять) два значения — широкое и узкое. В широком смысле слова презентация — это выступление, доклад, защита законченного или перспективного проекта, представление на обсуждение рабочего проекта, результатов внедрения и т.п. В узком смысле слова презентации — это электронные документы особого рода. Они отличаются комплексным мультимедийным

содержанием и особыми возможностями управления воспроизведением (может быть автоматическим или интерактивным). Далее этот термин будет использоваться в узком смысле этого слова.

Презентация наглядно отображает на экране в сжатом виде весь отобранный автором материал. Документы этого типа готовятся с помощью специальных программных средств, но при этом широко используются и традиционные универсальные средства, такие как текстовые и табличные процессоры, графические редакторы, средства обработки звуковой и видеоинформации.

Сравнение таких программных средств подготовки электронных презентаций, как Corel Presentation 9, Presentation и Microsoft PowerPoint позволило сделать выбор в пользу последнего — в силу его широкого распространения, доступности интерфейса при достаточно больших возможностях анимации предоставляемого материала, импорта различных графических приложений, видео- и звуковых материалов.

Общая характеристика основных структурных элементов презентации

Основной единицей электронной презентации в среде PowerPoint является слайд, или кадр представления информации, учитывающий эргономические требования визуального восприятия информации.

Каждая электронная презентация с одной стороны, должна быть в значительной степени автономным программным продуктом, а с другой — отвечать некоторым общим стандартам по своей внутренней структуре и форматам содержащихся в ней исходных данных (формат рисунков, дизайн таблиц и т.п.).

Обязательными структурными элементами, как правило, являются:

обложка;

тительный слайд;

оглавление;

основной материал (включая текст, схемы, таблицы, иллюстрации, графики);
информационные ресурсы по теме.

При этом содержательное наполнение указанных слайдов может быть прокомментировано следующим образом.

Обложка должна быть по возможности красочной. Для этого следует оформить ее с помощью графических вставок и фонов. Дизайн обложки должен способствовать улучшению эмоционального состояния человека и повышать его интерес к предмету.

Тительный слайд должен включать:

название темы;

информацию об образовательном учреждении;

сведения об авторе;

дату разработки;

информацию о местоположении информации в сети, на локальном компьютере и имя файла.

Оглавление является очень важным структурным элементом презентации. С одной стороны, оно должно быть достаточно подробным, чтобы обеспечивать оперативный доступ (через гипертекстовые ссылки) к ее сравнительно небольшим содержательным частям, с другой стороны, максимально обозримым, т.е. находиться на одном слайде. Практика показывает, что таким требованиям, как правило, удовлетворяет двухуровневое оглавление (разделы и подразделы).

Оглавление может представлять сокращенное графически-текстовое изображение содержания, помогающее понять структуру материала, идеи, заложенные в нем, и сопоставляющее отдельные фрагменты содержания презентации с некими графическими образами, способствующими ассоциативному запоминанию.

Основной материал в электронной презентации, как правило, представлен в краткой форме, что имеет достаточно веские основания для существования наряду

с полным учебным материалом. Такое представление дает качественно иной ракурс для рассмотрения содержания, что достаточно эффективно как на этапе вводных занятий по теме, так и на этапе обобщения и систематизации учебного материала.

Изложение содержания материала может осуществляться в виде текста, рисунков, таблиц, графиков и т.п. При этом графическое представление учебного материала позволяет передать необходимый объем информации при краткости его изложения.

Информационное обеспечение презентации удобно организовать в виде гипертекстовой системы, при которой фрагменты текста с элементами графики соединяются между собой с помощью специальных гиперсвязей в сеть. С помощью гиперссылок можно получить на экране дополнительную или поясняющую информацию, организовать многократное обращение к одним и тем же информационным объектам из разных мест презентации.

Каждый слайд, презентующий материал, как правило, содержит:
область отображения местоположения страницы в контенте презентации;
одно или несколько текстовых полей. Текст может включать небольшие графические вставки (формулы, графики, таблицы и т.п.);
область для размещения элементов управления на странице.

Следует выделить наиболее общие требования к средствам, формам и способам представления содержания самостоятельного материала в электронной презентации:

- сжатость и краткость изложения, максимальная информативность текста;
- объединение связанных информационных элементов в целостно воспринимающиеся группы;

- каждому положению (каждой идее) должен быть отведен отдельный абзац текста;

- основная идея абзаца должна находиться в самом начале (в первой строке абзаца). Это связано с тем, что лучше всего запоминаются первая и последняя мысли абзаца;

- предпочтительнее использование табличного (матричного) формата предъявления материала, который позволяет представить материал в компактной форме и наглядно показать связи между различными понятиями;

- при проектировании характера и последовательности предъявления материала должен соблюдаться принцип стадийности: информация может разделяться в пространстве (одновременное отображение в разных зонах одного слайда) или во времени (размещение информации на последовательно демонстрируемых слайдах);

- вся вербальная информация должна тщательно проверяться на отсутствие орфографических, грамматических и стилистических ошибок;

- графика должна органично дополнять текст. Динамика взаимоотношений визуальных и вербальных элементов и их количество определяются функциональной направленностью материала.

При этом большие иллюстрации могут храниться в отдельном альбоме рисунков (графиков, схем, фотографий), оформляемом в виде самостоятельного модуля презентации.

2 Организация и руководство аудиторной самостоятельной работы

Аудиторная самостоятельная работа по дисциплине выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Основными видами аудиторной самостоятельной работы являются:

- выполнение лабораторных/практических работ по инструкциям;
- работа с литературой и другими источниками информации, в том числе электронными;
- само- и взаимопроверка выполненных заданий;

- решение проблемных и ситуационных задач.

Выполнение лабораторных работ осуществляется на лабораторных занятиях в соответствии с графиком учебного процесса.

Для обеспечения самостоятельной работы преподавателями разрабатываются методические указания по выполнению лабораторной работы.

Работа с литературой, другими источниками информации, в т.ч. электронными может реализовываться на семинарских занятиях. Данные источники информации могут быть представлены на бумажном и/или электронном носителях, в том числе, в сети Internet.

Преподаватель формулирует цель работы с данным источником информации, определяет время на проработку документа и форму отчетности. Само и взаимопроверка выполненных заданий чаще используется на семинарском, практическом занятии и имеет своей целью приобретение таких навыков как наблюдение, анализ ответов сокурсников, сверка собственных результатов с эталонами.

Решение проблемных и ситуационных задач используется на лекционном, семинарском, практическом и других видах занятий. Проблемная/ситуационная задача должна иметь четкую формулировку, к ней должны быть поставлены вопросы, ответы на которые необходимо найти и обосновать.

Критерии оценки правильности решения проблемной/ситуационной задачи должны быть известны всем обучающимся.

Методические рекомендации по выполнению лабораторных/практических занятий. Прежде чем приступить к выполнению лабораторного и практического занятия, необходимо: тщательно изучить содержание работы и порядок ее выполнения; повторить теоретический материал; подготовить таблицы для занесения результатов наблюдений и вычислений.

Работы выполняются в лабораториях кафедры в часы занятий по расписанию.

Лабораторные работы выполняются бригадами, обычно из 2-5 человек. В процессе работы каждый член бригады выполняет определенные обязанности. В последующих работах эти обязанности должны меняться так, чтобы каждый член бригады смог приобрести навыки по различным видам работ лабораторного исследования. При завершении работы студенты составляют письменный отчет о выполнении работы.

Требования к отчетам по лабораторным и практическим занятиям. Отчеты по лабораторным и практическим занятиям следует оформлять в тетради для каждого студента отдельно.

Отчет выполняется рукописным способом пастой синего цвета, четко и аккуратно или с применением печатающих устройств вывода ЭВМ (ПК).

Чертежи, схемы, рисунки и таблицы следует выполнять карандашом, по линейке (при ручном вычерчивании).

Ответы на контрольные вопросы прописываются в отчете и могут быть оформлены как на занятии, аудиторно, так и дома, внеаудиторно.

Отчет по каждой работе должен содержать:

- наименование работы;
- цель работы;
- основные приборы, материалы и оборудование;
- схемы (чертежи, рисунки), таблицы измерений, расчетов при необходимости;
- методы исследования;
- расчеты;
- графический материал (графики, характеристики, диаграммы) при необходимости;
- анализ полученных данных и выводы по работе;

- ответы на контрольные вопросы.

Критерии оценки:

- наличие отчета с правильно и аккуратно выполненными записями, таблицами, рисунками, чертежами, графиками, вычислениями и выводами;
- степень самостоятельности студента при выполнении работы;
- четкость проведения опыта в условиях и режимах, обеспечивающих получение результатов и выводов с наибольшей точностью;
- соблюдение требований безопасности труда;
- знание студентом ответов на контрольные вопросы.

3. Подготовка к зачету и экзамену

Каждый учебный семестр заканчивается зачетно-экзаменационной сессией.

Подготовка к зачетно-экзаменационной сессии, сдача зачетов и экзаменов является также самостоятельной работой студента.

Основное в подготовке к сессии – повторение всего учебного материала дисциплины, по которому необходимо сдавать зачет или экзамен. Только тот студент успевает, кто хорошо усвоил учебный материал.

Если студент плохо работал в семестре, пропускал лекции, слушал их невнимательно, не конспектировал, не изучал рекомендованную литературу, то в процессе подготовки к сессии ему придется не повторять уже знакомое, а заново в короткий срок изучать весь учебный материал.

Все это зачастую невозможно сделать из-за нехватки времени. Для такого студента подготовка к зачету или экзамену будет трудным, а иногда и непосильным делом, а конечный результат – возможное отчисление из учебного заведения.