

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов специальности 21.05.04*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра общей химии

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов специальности 21.05.04*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Задачей качественного анализа является определение ионного состава анализируемого вещества без определения количественного содержания соответствующих элементов. Эта задача может быть решена с помощью химических, физико-химических, спектральных и других методов. В настоящем методическом указании использован кислотно-основной метод качественного химического анализа. Качественный химический анализ неорганических веществ обычно проводят из их водных растворов. Если анализируемое вещество представлено твердыми образованиями, то предварительно все его компоненты переводят в водный раствор с использованием специальных приемов разложения.

Для усвоения методики кислотно-основного метода систематического анализа и приобретения необходимой лабораторной практики студентам в индивидуальном порядке предлагается выполнение ряда лабораторных работ. Лабораторный практикум делится на три части. В первой части рекомендуется изучить действия групповых реагентов, выполнить качественные реакции отдельных катионов и проделать разделение элементов на аналитические группы и внутри группы. Во второй части практикума выполняются аналитические задачи. Каждая аналитическая задача выполняется по приведенной схеме анализа и соответствующему ее описанию. В третьей части практикума студенты осваивают методики объемного анализа.

1.1. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВЫХ РЕАГЕНТОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучить действие и аналитические реакции групповых реагентов качественного анализа по кислотно-основному методу.

Оборудование и реактивы

В штативе: нитрат свинца (II), хлорид бария, хлорид кальция, сульфат аммония, сульфат цинка, сульфат хрома (III), хлорид железа (III), сульфат марганца (II), сульфат магния, сульфат никеля, сульфат меди (II), нитрат кадмия, сульфат кобальта, гидроксид аммония, гидроксид натрия, гидроксид калия – 5 % растворы.

В лаборатории: держатели для пробирок, воронки, фильтры, пробирки, штативы для пробирок, стеклянные палочки для перемешивания, индикаторная бумага.

В вытяжном шкафу: песчаная баня, колба с дистиллированной водой, кислота соляная, кислота серная – 2 н. растворы, гидроксид калия, гидроксид натрия – 6 н. растворы, гидроксид аммония – концентрированный раствор, нитрат серебра, нитрат ртути (I), нитрат ртути (II) – 5 % растворы.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Опыт 1. Групповые реакции II аналитической группы. В одну пробирку отобрать несколько капель соли серебра, во вторую – свинца (II), в третью – ртути (I). К каждой пробирке добавить 1-2 капли соляной кислоты. Наблюдать образование осадков хлоридов металлов.

Опыт 2. Групповые реакции III аналитической группы. В пробирку отобрать несколько капель соли кальция и прилить 1-2 капли серной кислоты. Без добавления ацетона осадок сульфата кальция не образуется. Добавить ацетон, хорошо перемешать – начнется выпадение осадка CaSO_4 . В другую пробирку отобрать несколько капель соли бария, прилить 1-2 капли серной кислоты. Наблюдать образование кристаллического осадка сульфата бария.

Опыт 3. Групповые реакции IV аналитической группы. В три пробирки отобрать соль алюминия, соль цинка и соль хрома соответственно. В каждую пробирку осторожно прибавлять 5% раствор аммиака до образования осадка гидроксида металла. Полученные осадки растворить при добавлении нескольких капель 6 н. раствора щелочи.

Опыт 4. Групповые реакции V аналитической группы. В три пробирки налить по 2-3 капли соли железа (III) марганца (II) и магния соответственно. К каждой пробирке добавить несколько капель гидроксида аммония. Наблюдать образование осадков гидроксидов металлов. *Примечание:* гидроксид магния осаждают в сильнощелочной среде при $\text{pH} > 11,5$, что требует добавления раствора NaOH .

Опыт 5. Разделение элементов IV и V аналитических групп. В пробирку налить по 2-3 капли солей железа и хрома. Добавить из-

быток крепкого раствора щелочи и отфильтровать. Наблюдать разделение железа (III) – в осадке – и хрома (III) – в фильтрате, в окрашенном в зеленый цвет растворе.

Опыт 6. Групповые реакции VI аналитической группы. В несколько пробирок налить по несколько капель солей ртути (II), меди (II), кадмия, кобальта и никеля. К каждой пробирке добавить 1-2 капли гидроксида аммония до образования осадков основных солей. Осадки растворить в избытке концентрированного раствора гидроксида аммония. Обратит внимание на цвет образующихся растворов аммиачных комплексов.

Опыт 7. Разделение элементов V и VI аналитических групп. В пробирку налить по несколько капель растворов соли железа (III) и меди (II). По каплям добавить концентрированный раствор гидроксида аммония. Полученный осадок отфильтровать. Наблюдать разделение железа (III) – в осадке и меди (II) – в фильтрате в окрашенном в синий цвет растворе.

1.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучить качественные аналитические реакции катионов.

Оборудование и реактивы

В штативе: хлорид натрия, хлорид калия, хлорид аммония, ди-гидроантимонат натрия, нитрат свинца (II), йодид калия, хромат калия, хлорид бария, сульфат натрия, хлорид кальция, ацетат натрия, сульфат магния, гидроортофосфат натрия, гидроксид аммония, сульфат марганца (II), хлорид железа (III), роданид (тиоцианат) аммония, сульфат меди (II), сульфат кобальта (II), сульфат никеля (II), сульфат кадмия (II), гидроксид натрия, гидроксид калия – 5% растворы.

В лаборатории: держатели для пробирок, воронки, фильтры, индикаторная бумага, пробирки, стеклянные палочки.

В вытяжном шкафу: соляная кислота, азотная кислота, серная кислота, уксусная кислота – 2 н. растворы, гидроксид калия, гидроксид натрия – 6 н. растворы, гидроксид аммония – концентрированный раствор, сульфид натрия – 5 % раствор, бромная вода, гекса-

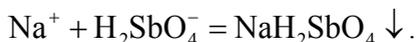
нитрокобальтат натрия, реактив Несслера, нитрат серебра, нитрат ртути (I), нитрат ртути (II) – 1 % растворы, нитрат натрия, нитрат калия, хлорид цинка, хлорид алюминия, хлорид хрома (III) – 5 % растворы; ацетон; гексацианоферрат (II) калия, гексацианоферрат (III) калия, тетрадраномеркурат (II) аммония – 5 % растворы, алюминон – 1% раствор, висмутат натрия крист., хлорид аммония крист., диметилглиоксим – 1 % спиртовой раствор, перекись водорода.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

1. Катион Na^+ – в водных растворах бесцветен.

Определяется по обменной реакции с дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4 , образующим с водным раствором соли натрия в нейтральной среде ($\text{pH} \sim 6$) белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Примечание: при $\text{pH} < 6$ выпадает белый аморфный осадок сурьмяной кислоты H_3SbO_4 !

Ход анализа. В пробирку внести 2-3 капли раствора соли натрия и прибавить равный объем реактива. Для улучшения выпадения осадка можно потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой, охладить реакционную смесь.

2. Катион K^+ – в водных растворах бесцветен.

Определяется по реакции с гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, образующим с водным раствором соли калия в уксуснокислой среде ($\text{pH} \sim 4$) желтый осадок двойной комплексной соли – гексанитрокобальтата (III) натрия-калия:

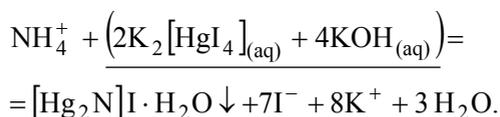


Ход анализа. В пробирку добавить 2-3 капли соли калия, 2-3 капли уксусной кислоты и избыток раствора реагента, энергично перемешать.

3. Катион NH_4^+ – в водных растворах бесцветен.

Реактив Несслера, который является щелочным раствором – тетраиодомеркурата (II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, образует с растворами аммонийных солей бурый осадок иодида основания Миллона, имеющего химическую формулу $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Это соединение можно рассматривать как продукт замещения иодом гидроксильной группы в гидратированном основании Миллона $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Основание Миллона содержит катион $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$, который можно рассматривать как ион NH_4^+ , в котором четыре атома водорода замещены двумя атомами ртути.

Аналитическая реакция протекает по следующему уравнению:



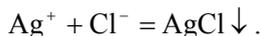
Ход анализа. К 2-3 каплям раствора соли аммония добавить избыток реактива Несслера ($2\text{K}_2[\text{HgI}_4]_{(\text{aq})} + 4\text{KOH}$).

При малых количествах иона аммония («следы») осадок приобретает желтое окрашивание.

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

4. Катион Ag^+ – в водных растворах бесцветен.

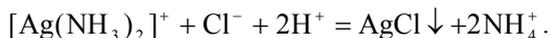
Определяется по обменной реакции с хлоридом натрия (или соляной кислотой) с образованием белого осадка хлорида серебра:



При наличии в растворе остальных катионов этой же аналитической группы (Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) последние реагируют аналогичным образом с образованием белых осадков хлоридов свинца и ртути. Поэтому для идентификации серебра, его хлорид растворяют в гидроксиде аммония с образованием хлорида диамминсеребра по реакции:



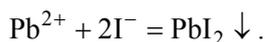
Определение серебра проводят из его аммиачного раствора разложением соответствующего аммиаката азотной кислотой по реакции:



Ход анализа. К 5-6 каплям нитрата серебра прибавить равный объем хлорида калия, тщательно перемешать и отфильтровать через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промыть раствором гидроксида аммония (2 н.). К полученному раствору добавить азотную кислоту 1:3 до образования белого осадка хлорида серебра.

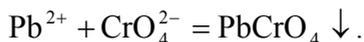
5. Катион Pb^{2+} – в водных растворах бесцветен.

А. Определяется по обменной реакции с иодидом калия с образованием желтого осадка иодида свинца:



Ход анализа. К нескольким каплям раствора нитрата свинца добавить раствор иодида калия до выпадения желтого осадка.

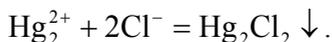
Б. можно обнаружить по реакции с хроматом калия. Образуется желтый осадок:



Ход анализа. К нескольким каплям раствора нитрата свинца добавить раствор хромата калия до выпадения желтого осадка.

6. Катион Hg_2^{2+} (димер **Hg (I)**) – в водных растворах бесцветен.

А. Определяется после предварительного осаждения каломели Hg_2Cl_2 :

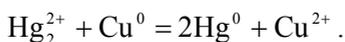


При взаимодействии белого осадка каломели с гидроксидом аммония образуется темный осадок, состоящий из черной металлической ртути и хлорида амидортути (II) белого цвета. Вместе они образуют темный осадок.



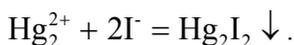
Ход анализа. К нескольким каплям раствора нитрата ртути (I) добавить равный объем хлорида калия, перемешать и отфильтровать через бумажный фильтр. К осадку на фильтре прилить гидроксид аммония (2 н.). Образование темного осадка на фильтре после фильтрации свидетельствует о наличии иона в исходном растворе.

Б. Обнаружить ртуть можно по образованию амальгамы ртути на медной монете:



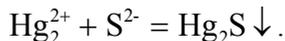
Ход анализа. Медную монету предварительно обработать азотной кислотой для удаления пассивирующей пленки оксида меди, промыть водой и протереть фильтровальной бумагой. На подготовленную медную поверхность капнуть раствор нитрата ртути (I) и наблюдать образование светлого металлического пятна.

В. Обнаружить ртуть можно в растворе по реакции с иодид-ионами:



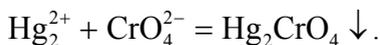
Ход анализа. К нескольким каплям раствора нитрата ртути (I) добавить раствор иодида калия. Образование зеленого осадка свидетельствует о наличии ионов Hg_2^{2+} в исходном растворе.

Г. Обнаружить ртуть также можно в растворе по реакции с сульфид-ионами:



Ход анализа. К нескольким каплям раствора нитрата ртути (I) добавить раствор сульфида натрия. Образование черного осадка свидетельствует о наличии ионов ртути (I) в исходном растворе.

Д. Определить ртуть можно и по реакции с хромат-ионами:

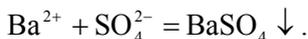


Ход анализа. К нескольким каплям раствора нитрата ртути (I) добавить раствор хромата калия. Образование красного осадка свидетельствует о наличии катионов Hg_2^{2+} в исходном растворе.

ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

7. Катион Ba^{2+} – в водных растворах бесцветен.

Определяется по обменной реакции с серной кислотой или водорастворимыми сульфатами с образованием белого осадка сульфата бария:



Ход анализа. К нескольким каплям хлорида бария добавить раствор серной кислоты или сульфата натрия до образования белого осадка.

8. Катион Ca^{2+} – в водных растворах бесцветен.

Определяется по реакции, аналогичной обнаружению бария:

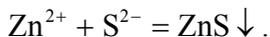


Однако сульфат кальция более растворим, чем сульфат бария. Для понижения растворимости сульфата кальция добавляют этиловый спирт или ацетон (50 % от объема раствора), что способствует выпадению осадка. К понижению растворимости CaSO_4 приводит также нагревание раствора и добавление избытка серной кислоты.

ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

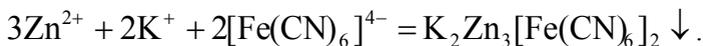
9. Катион Zn^{2+} – в водных растворах бесцветен.

А. Определяется по реакции с сульфидом натрия с образованием белого осадка сульфида цинка:



Ход анализа. К нескольким каплям соли цинка добавить раствор сульфида натрия до выпадения белого осадка сульфида цинка.

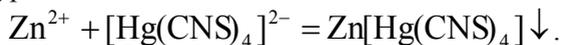
Б. В отсутствие железа присутствие ионов цинка определяют по реакции с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ («желтой кровяной солью»). При этом образуется белый осадок двойной соли – гексацианоферрата (II) цинка-калия, растворимый в щелочах:



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

Ход анализа. К нескольким каплям соли цинка добавить гексацианоферрат (II) калия до выпадения белого осадка.

В. В отсутствие солей кобальта, никеля и железа, цинк определяют по реакции с тетраданомеркуриатом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, приводящей к образованию белого осадка тетраданомеркуриата цинка:



Примечание. Данную реакцию ведут в слабокислой среде ($\text{pH} = 5$), т.к. осадок $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в сильных кислотах растворим, а под действием щелочей применяемый реагент $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ разлагается с образованием желтого осадка HgO .

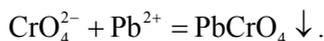
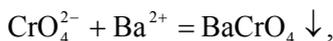
Ход анализа. К нескольким каплям соли цинка добавить тетраданомеркуриат аммония до выпадения белого осадка.

10. Катион Cr^{3+} . Растворы солей хрома (III) имеют зеленую окраску. Растворы солей хрома (VI), в щелочных средах представленные хроматами CrO_4^{2-} , окрашены в желтый цвет, а в более кислых средах, представленные дихроматами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, имеют оранжевую окраску. Определение Cr (III) основано на предварительном его окислении пероксидом водорода в щелочной среде до хроматов:



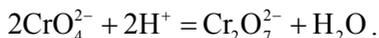
с последующей его идентификацией. При наличии в растворе сульфат-ионов, проверка раствора на наличие в нем ионов хрома выполняется способом **Б**.

А. По реакции с хлоридом бария (или нитратом свинца (II)), приводящей к образованию желтого осадка хромата бария (свинца):



Ход анализа. К 2-3 каплям раствора соли хрома (III) добавить щелочь до полного растворения образующегося осадка гидроксида хрома (III), а затем 5-7 капель 30 % раствора пероксида водорода и кипятить до исчезновения мелких пузырьков. Желтый цвет полученного раствора свидетельствует о полном окислении хрома (III). К полученному желтому раствору добавить раствор соли бария или свинца до выпадения желтого осадка хромата.

Б. Перевод хромат-ионов в дихромат-ионы в кислой среде по реакции:

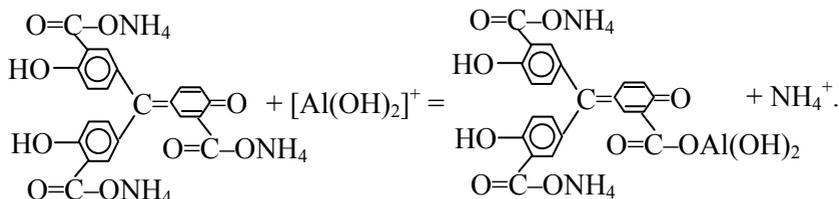


Образующийся по реакции дихромат калия имеет оранжевую окраску. В избытке добавляемой кислоты, т.е. в сильноокислых растворах, возможен переход окраски из оранжевой в красную за счет образования полихроматов: $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{13}^{2-}$ и т.д.

Ход анализа. К 2-3 каплям раствора соли хрома (III) добавить избыток 6 н. раствора щелочи, 5-7 капель 30 % раствора пероксида водорода и прокипятить. К полученному желтому раствору хромата калия добавить по каплям раствор серной кислоты до перехода окраски в оранжевую и красную.

11. Катион Al^{3+} – в водных растворах бесцветен.

Характерным и очень чувствительным реактивом обнаружения алюминия является алюминон (ауринтрикарбонат аммония) – сложное органическое соединение, образующее с Al^{3+} труднорастворимую соль красного цвета.



Реакция протекает при $\text{pH} = 5$ в среде ацетатного буферного раствора (смесь растворов CH_3COOH и CH_3COONa в соотношении 1:3), т.к. в ходе реакции алюминий замещает однозарядный катион аммония в виде гидроксокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, существующем при $\text{pH} = 5$. При проведении реакции следует учитывать, что алюминон сам окрашен в красный цвет и его расход на реакцию должен быть очень небольшим.

Ход анализа. К 2 мл исходного раствора соли алюминия добавить по каплям уксусную кислоту и ацетат натрия в соотношении 1:2. Перемешать и проверить pH . Точно значение $\text{pH} = 5$ устанавливаются добавлением уксусной кислоты (при $\text{pH} > 5$) или ацетата натрия (при $\text{pH} < 5$). Затем добавить 1–2 капли 0,01 % раствора алюминона – образуется красный осадок. Появляющаяся красно-розовая окраска при нагревании усиливается.

ПЯТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

12. Катион Mg^{2+} – в водных растворах бесцветен.

Определяется по реакции с гидроортофосфатом натрия при $\text{pH} \approx 9$ в присутствии ионов аммония. Реакция идет с образованием белого кристаллического осадка двойной соли – ортофосфата аммония-магния:

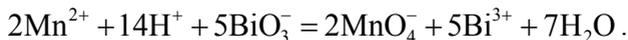


Назначение добавки NH_4Cl заключается в увеличении концентрации ионов аммония в растворе для снижения требуемого расхода гидроксида аммония и предотвращения образования осадка гидроксида магния.

Ход анализа. К 2 каплям раствора соли магния добавить раствор хлорида аммония, 2 капли гидроортофосфата натрия и гидроксид аммония (2 н.) до $\text{pH} = 9$ (по каплям, при перемешивании и измерении pH после добавления каждой капли). Если белый кристаллический осадок не образуется, то необходимо добавить NH_4Cl и потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой.

13. Катион Mn^{2+} – в относительно концентрированных растворах соли имеют бледно-розовый цвет, в разбавленных растворах – бесцветны.

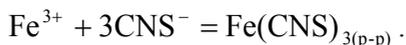
Определяется окислением до Mn(VII) висмутатом натрия в азотнокислой среде с образованием розового раствора марганцовой кислоты:



Ход анализа. К двум каплям раствора соли марганца (II) прибавить 2 мл раствора азотной кислоты 1 : 1 и немного кристаллического висмутата натрия (на кончике шпателя). Смесь перемешать. При этом образуется раствор марганцовой кислоты розового цвета.

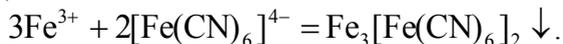
14. Катион Fe³⁺ – растворы имеют желтую окраску.

А. Определяется реакцией с тиоцианатом (роданидом) с образованием кроваво-красного раствора роданида железа (III):



Ход анализа. К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавить по каплям раствор тиоцианата аммония или калия до образования кроваво-красного раствора.

Б. Другим известным способом определения железа (III) является реакция с гексацианоферратом (II) калия. При этом образуется темно-синий осадок гексацианоферрата (III) железа (II) («берлинская лазурь»):

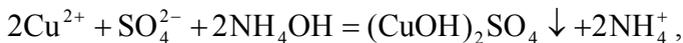


Ход анализа. К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавить по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до образования темно-синего осадка.

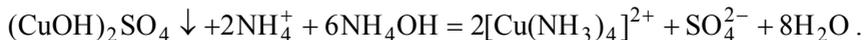
ШЕСТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

15. Катион Cu²⁺ – растворы солей окрашены в голубой или зеленый цвет.

А. Определяется по реакции комплексобразования в избытке гидроксида аммония с образованием ярко-синего раствора, содержащего комплексный катион тетраамминмеди (II). Реакция протекает в две стадии. Сначала образуется зелено-голубой осадок основной соли меди (например, гидроксосульфата):

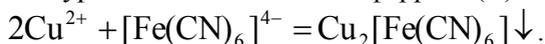


который растворяется в избытке гидроксида аммония:



Ход анализа. К нескольким каплям раствора соли меди добавить по каплям 2 н. раствор гидроксида аммония, наблюдая сначала образование зелено-голубого осадка, а затем его растворение с образованием ярко-синего раствора.

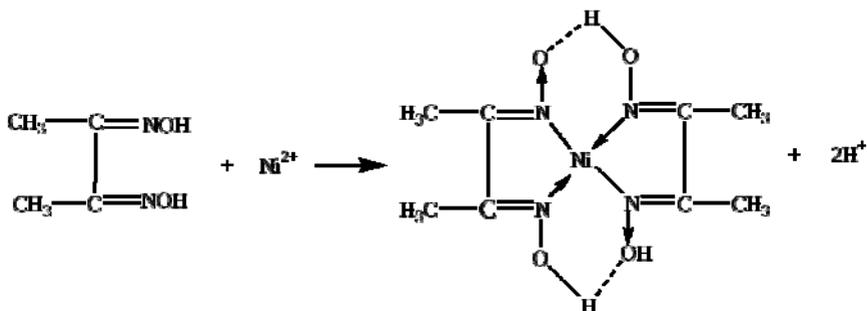
Б. Более чувствительным, чем реакция с аммиаком, является обнаружение Cu^{2+} с гексацианоферратом (II) калия. При $\text{pH} \leq 7$ образуется красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди:



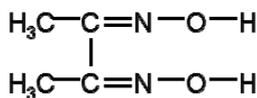
Осадок не растворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке и разлагается при действии щелочей.

16. Катион Ni^{2+} – растворы солей окрашены в зеленый цвет.

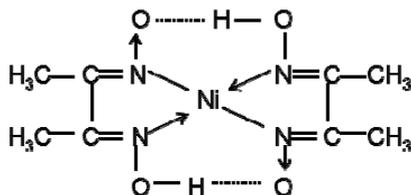
Никель определяется по реакции с диметилглиоксимом в аммиачной среде ($\text{pH} \approx 8-10$), с которым он образует малиновый осадок внутрикислотной соли – диметилглиоксимата никеля:



Диметилглиоксим (реактив Чугаева) является двухдентатным лигандом со структурной формулой:

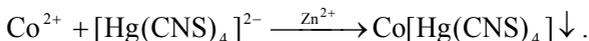


имеющим два донорных атома азота. Реактив очень чувствителен к иону Ni^{2+} , с которым он образует очень прочное внутрикомплексное соединение (хелат), содержащее пятичленные циклы во внутренней сфере комплекса:



Ход анализа. К 2-3 каплям раствора соли никеля добавить 1-2 капли раствора диметилглиоксима и несколько капель разбавленного раствора гидроксида аммония до $\text{pH} \approx 8-10$.

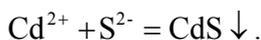
17. Катион Co^{2+} – растворы солей имеют розовый цвет. Определяется по реакции с тетрароданомеркуратом аммония при $\text{pH} = 5$ с образованием синего кристаллического осадка тетрароданомеркурата кобальта (II). Добавление Zn^{2+} ускоряет реакцию:



Ход анализа. К 2-3 каплям раствора соли кобальта (II) добавить 1-2 капли ацетатного буфера ($\text{pH} \approx 5$), избыток тетрароданомеркурата аммония, 1-2 капли раствора сульфата цинка и перемешать. **Примечание:** выпадение осадка может происходить через некоторое время после смешивания реактивов.

18. Катион Cd^{2+} – в водных растворах бесцветен.

Определяется по реакции с сульфидом натрия с образованием желтого осадка сульфида кадмия:

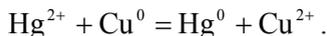


В разбавленных подкисленных растворах образуется коллоидный раствор желтого цвета, содержащий серу.

Ход анализа. К нескольким каплям соли кадмия добавить сульфид натрия до образования желтого осадка сульфида кадмия.

19. Катион Hg^{2+} – в водных растворах бесцветен.

Способом обнаружения является восстановление его металлической медью:



с образованием медно-ртутной амальгамы (светлое пятно).

Ход анализа. Медную пластину предварительно обработать азотной кислотой для удаления пассивирующей пленки оксида меди, промыть водой и протереть фильтровальной бумагой. На подготовленную медную пластину капнуть раствор нитрата ртути (II) и наблюдать образование светлого металлического пятна.

1.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПО АНАЛИТИЧЕСКИМ ГРУППАМ И ВНУТРИ ГРУППЫ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучить реакции разделения катионов на аналитические группы и соответствующие схемы анализа.

Оборудование и реактивы.

В штативе: хлорид натрия, хлорид калия, хлорид аммония, ди-гидроантимонат натрия, нитрат свинца (II), йодид калия, хромат калия, хлорид бария, сульфат натрия, хлорид кальция, ацетат натрия, сульфат магния, гидроортофосфат натрия, гидроксид аммония, сульфат марганца (II), хлорид железа (III), роданид (тиоцианат) калия, сульфат меди (II), сульфат кобальта (II), сульфат никеля (II), нитрат кадмия (II), гидроксид натрия, гидроксид калия – 5% растворы.

В лаборатории: держатели для пробирок, воронки, фильтры, индикаторная бумага, пробирки, стеклянные палочки.

В вытяжном шкафу: соляная кислота, азотная кислота, серная кислота, уксусная кислота – 2 н. растворы, гидроксид калия, гидроксид натрия – 6 н. растворы, гидроксид аммония – концентрированный раствор, сульфид натрия – 5 % раствор, бромная вода, гекса-

нитрокобальтат натрия, реактив Несслера, нитрат серебра, нитрат ртути (I), нитрат ртути (II) – 1 % растворы, нитрат натрия, нитрат калия, хлорид цинка, хлорид алюминия, хлорид хрома (III) – 5 % растворы; ацетон; гексацианоферрат (II) калия, гексацианоферрат (III) калия, тетрадоданомеркурат (II) аммония – 5 % растворы, алюминон – 1% раствор, висмутат натрия крист., хлорид аммония крист., диметилглиоксим – 1 % спиртовой раствор, перекись водорода.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

1. Разделение катионов первой и второй аналитических групп (рис. 1). В пробирку налить по 3-4 капли растворов нитратов свинца, серебра, ртути (I), калия и натрия. К полученной смеси добавить около 3 мл дистиллированной воды, перемешать и добавить 3 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Хлорид свинца трудно осаждаем, поэтому пробирку с раствором охладить под струей холодной воды и осаждать $PbCl_2$, потерев стеклянной палочкой о внутренние стенки пробирки. Осадок отфильтровать. Воронку с осадком разместить над чистой пробиркой. Полученный фильтрат подписать: «раствор 1». «Раствор 1» будет содержать катионы I аналитической группы. Осадок 1 будет содержать элементы II аналитической группы.

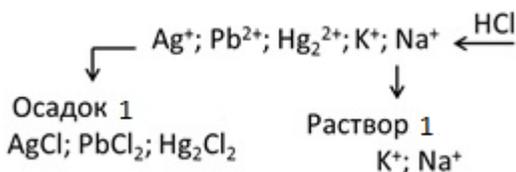


Рис. 1. Схема разделения катионов I и II аналитических групп

2. Разделение и анализ смеси катионов серебра, свинца и ртути (I) (рис. 2). К осадку 1 на фильтре добавить немного горячей дистиллированной воды. Осадок частично растворится. В фильтрате провести качественную реакцию на ионы свинца.

Воронку с остатками осадка 1 разместить над чистой пробиркой. К осадку добавить 10-15 капель концентрированного аммиака.

Обратить внимание на цвет осадка на фильтре (!!!). В растворе 3 провести качественную реакцию на ионы серебра.

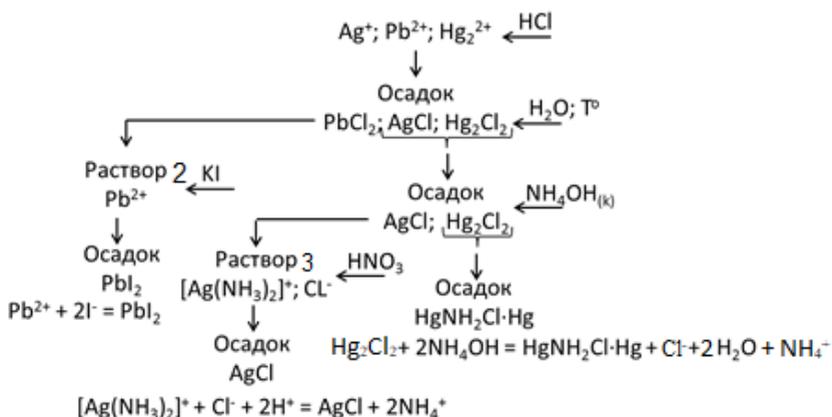


Рис. 2. Схема разделения и анализа смеси катионов II аналитической группы

3. Анализ катионов I аналитической группы (рис. 3). Раствор 1 разделить на 2 пробирки. Пробирки подписать: «раствор 4», «раствор 5».

Анализ раствора 4 на присутствие катионов *натрия*. Раствор 4 нейтрализовать до pH = 6 добавлением гидроксида *калия* и провести качественную реакцию на ионы натрия.

Анализ раствора 5 на присутствие катионов *калия*. Раствор 5 нейтрализовать до pH = 4 добавлением гидроксида *натрия* и провести качественную реакцию на ионы калия.

Проведение нейтрализации кислого раствора. К раствору добавить каплю щелочи, перемешать; стеклянной палочкой взять каплю пробы и поместить её на полоску индикаторной бумаги. Сравнить цвет бумаги с цветовой шкалой на тубусе универсальной индикаторной бумаги. Если среда раствора окажется кислой, то следует добавить еще каплю щелочи, перемешать и повторить анализ. Если среда в пробе раствора окажется щелочной, то добавляют каплю 0,2 н. HCl, анализируя pH среды после каждой добавленной капли.

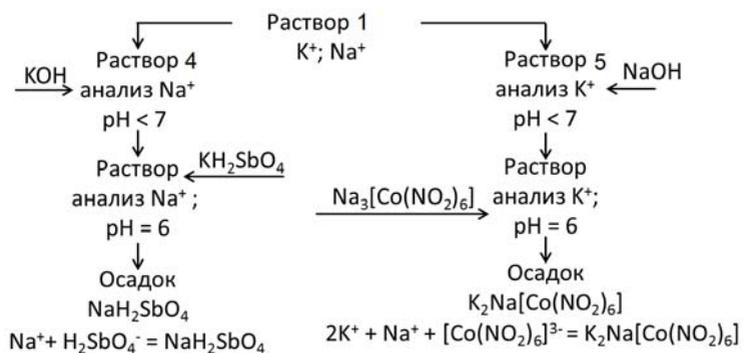


Рис. 3. Схема анализа смеси катионов I аналитической группы

На рисунке 4 приведена общая схема разделения и анализа элементов I и II аналитических групп.

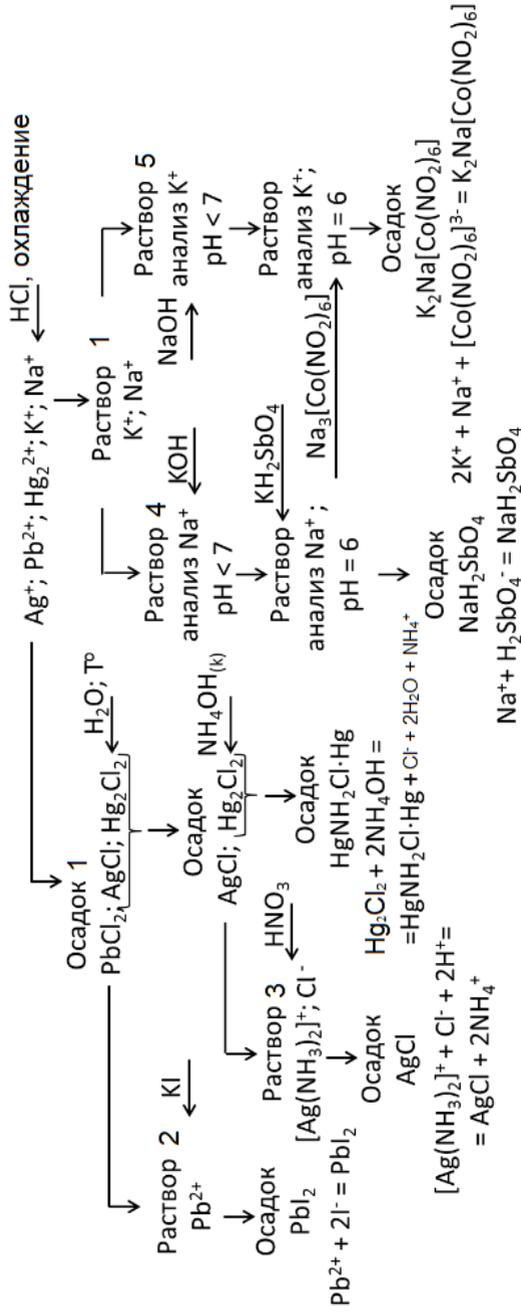


Рис. 4 Схема анализа смеси катионов I и II аналитических групп

АНАЛИЗ КАТИОНОВ III И IV АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

1. Разделение элементов III и IV аналитических групп и анализ бария и кальция (рис. 5). В чистую пробирку отобрать по 3-4 капли растворов солей бария, кальция, алюминия, цинка и хрома. К полученной смеси добавить около 3 мл дистиллированной воды и перемешать.

К раствору добавить 3 мл 2 н. раствора серной кислоты. Образовавшийся осадок сульфата бария отфильтровать, раствор подписать «раствор 1». К «раствору 1» добавить равное количество ацетона. Содержимое пробирки хорошо перемешать при помощи стеклянной палочки и нагреть. Наблюдать образование осадка сульфата кальция.

Осадок отфильтровать. Раствор (фильтрат) подписать: «раствор 2». Фильтр с осадком сульфата кальция можно выбросить.

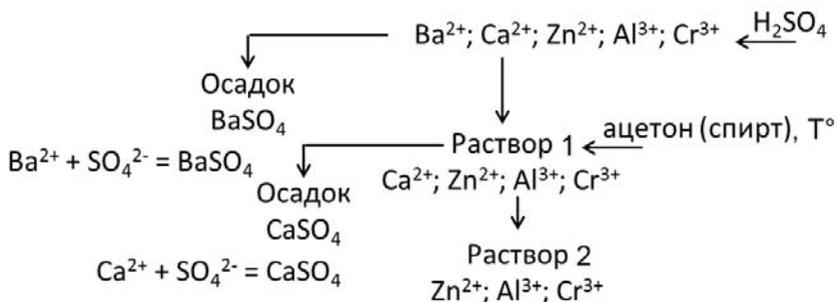


Рис. 5. Схема разделения элементов III и IV аналитических групп

2. Окисление и анализ хрома (рис. 6). К раствору 2 добавлять щелочь до растворения образующихся осадков гидроксидов металлов. К щелочному раствору 3 добавить перекись водорода. Должен образоваться раствор желтого или оранжевого цвета (раствор 4). Пробу этого раствора отлить в чистую пробирку и проделать качественную реакцию на присутствие хрома. После окисления хром (VI) не мешает определению катионов Zn^{2+} и Al^{3+} .

3. Разделение и анализ алюминия и цинка. Разделение алюминия и цинка (рис. 7). Раствор 4 прокипятить для удаления примеси перекиси водорода и охладить. К раствору 5 прибавить избыток хлорида аммония до образования насыщенного раствора. При

помощи индикаторной бумаги определить pH полученной смеси и провести ее нейтрализацию до pH = 5. Отфильтровать образующийся осадок 1, представляющий собой смесь хлорида аммония и гидроксида алюминия. Раствор подписать: «Раствор 6».

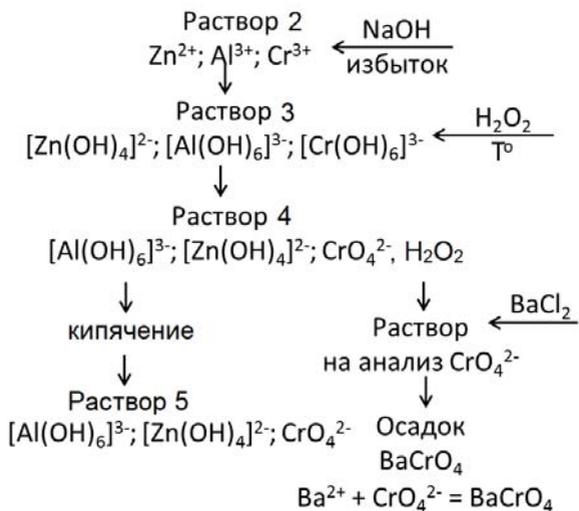


Рис. 6. Схема окисления и анализа хрома

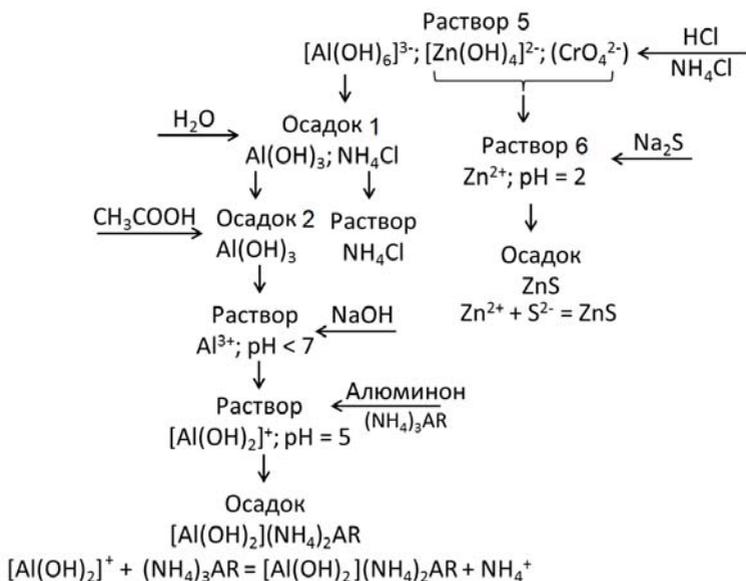


Рис. 7. Схема разделения и анализа алюминия и цинка

Анализ алюминия (рис. 7). Воронку с осадком 1 разместить над чистой пробиркой. К осадку на фильтре добавить дистиллированную воду для растворения хлорида аммония. На фильтре останется только гидроксид алюминия. Раствор выбросить. Воронку с фильтром с осадком 2 гидроксида алюминия разместить над чистой пробиркой и к осадку на фильтре добавить 2 н. раствор уксусной кислоты. В полученном растворе провести качественную реакцию на присутствие катионов алюминия.

Анализ цинка (рис. 7). В растворе 6, после доведения его до $\text{pH} = 2$, провести качественную реакцию на цинк.

На рисунке 8 приведена общая схема разделения и анализа элементов III и IV аналитических групп.

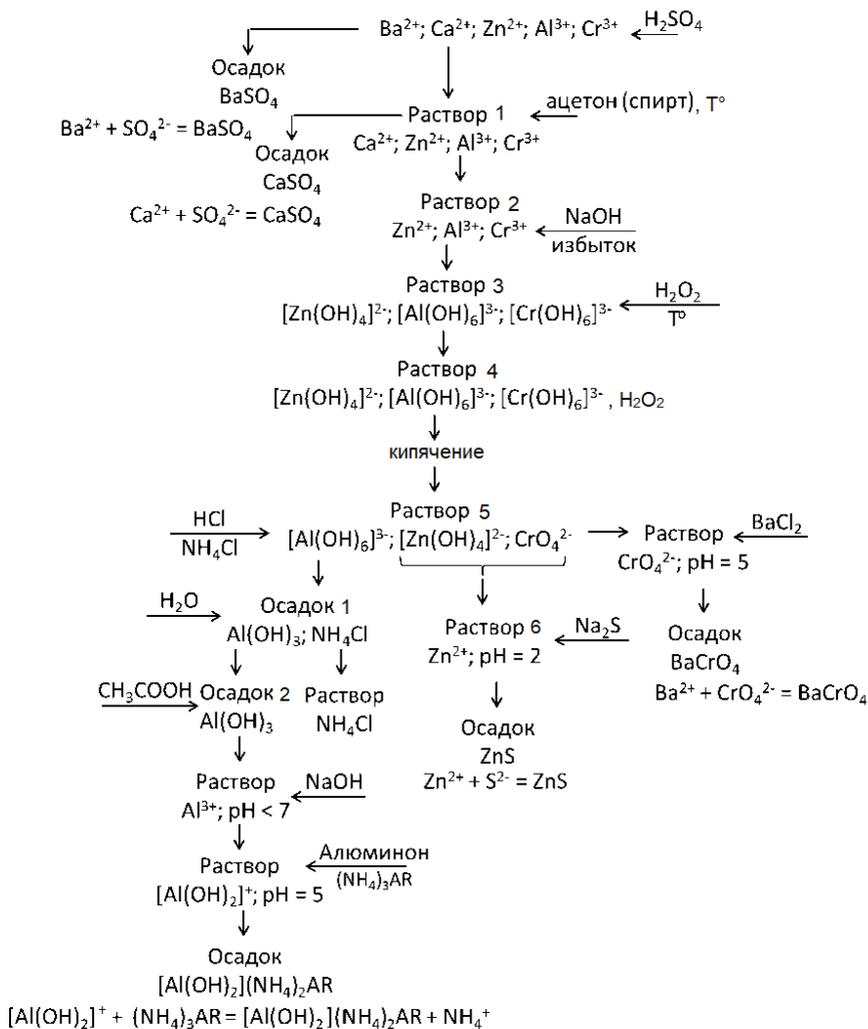


Рис. 8. Общая схема разделения и анализа элементов III и IV аналитических групп

АНАЛИЗ КАТИОНОВ V И VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

1. Разделение катионов V и VI аналитических групп (рис. 9).

В чистую пробирку отобрать по 3-4 капель растворов сульфата магния, сульфата марганца (II), хлорида железа (III), сульфата меди (II), нитрата ртути (II), сульфата никеля, сульфата кобальта, нитрата кадмия, добавить 3 мл дистиллированной воды и перемешать.

К полученному раствору прилить равный объем концентрированного раствора гидроксида аммония и 10 капель гидроксида натрия. Образующийся осадок 1 элементов V аналитической группы отфильтровать. Фильтрат пометить надписью «раствор 1» и оставить для дальнейшего анализа.

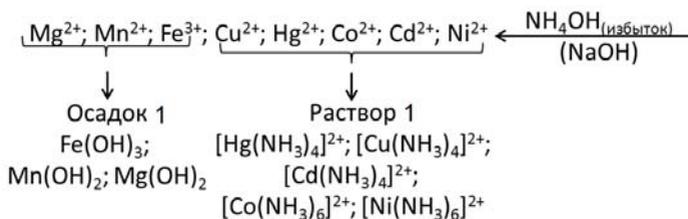


Рис. 9. Схема разделения катионов V и VI аналитических групп

2. Разделение и анализ катионов V аналитической группы.

Отделение и анализ магния (рис. 10). Воронку с осадком 1 поместить над чистой пробиркой. Осадок обработать 2 н. раствором азотной кислоты до растворения. К полученному раствору 2 добавить полшпателя хлорида аммония и нейтрализовать полученную смесь раствором аммиака до pH = 9-10 по индикаторной бумаге. При этом железо и марганец должны выпасть в осадок 2 в виде гидроксидов, а магний остаться в растворе 3. Осадок 2 гидроксидов железа и марганца отфильтровать. Воронку с фильтром разместить над чистой пробиркой. В фильтрате (раствор 3) провести качественную реакцию на катион магния.

Анализ железа и марганца (рис. 10). Фильтр с осадком 2 (гидроксиды железа (III) и марганца (II)) обработать 2 н. раствором азотной кислоты до растворения осадка. Раствор 4 поделить на 2 части. В одной части провести качественную реакцию на катион железа (III), в другой – качественную реакцию на катион марганца.

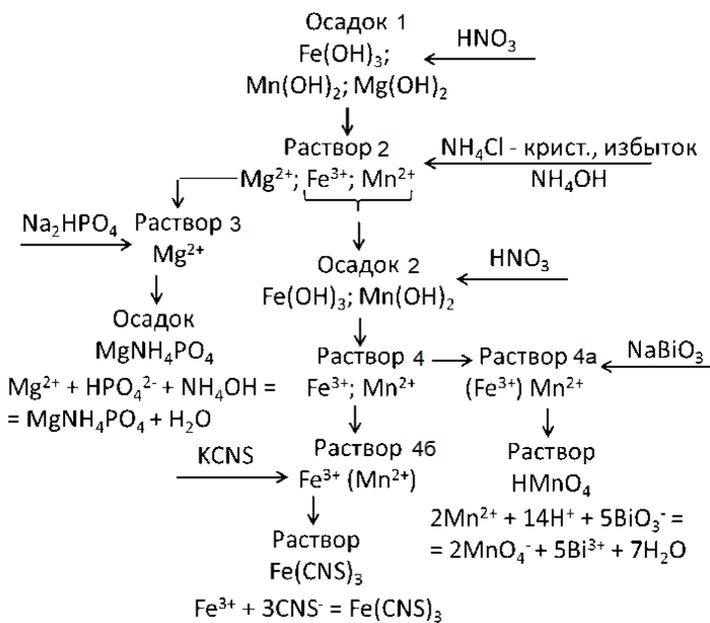


Рис. 10. Схема разделения и анализа катионов V аналитической группы

3. Разделение и анализ смеси катионов VI аналитической группы. Отделение и анализ меди и ртути (рис. 11). При нагревании и энергичном перемешивании раствор 1 нейтрализовать 2 н. раствором серной кислоты до pH = 1–2. К раствору 5 при нагревании и энергичном перемешивании добавить 5–7 капель 2 н. раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наблюдать образование темного осадка 3, содержащего сульфиды меди и ртути (II). Осадок отфильтровать. Фильтр с осадком разместить над чистой пробиркой. Фильтрат подписать: раствор 6. Осадок сульфидов меди и ртути (II) обработать 2 н. раствором азотной кислоты. При этом сульфид меди растворится, а ртуть останется в виде темного осадка на фильтре. В фильтрате провести качественную реакцию на присутствие ионов меди $2+$.

Анализ никеля, кадмия, кобальта (рис. 12). Раствор 6 прокипятить для удаления сероводорода. Проверка полноты удаления осуществляется на фильтровальной бумаге, смоченной раствором

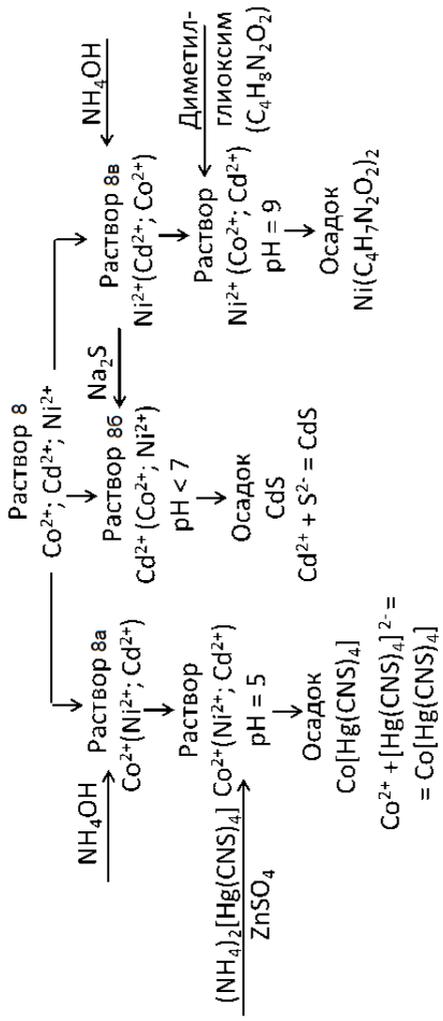


Рис. 12. Схема анализа катионов никеля, кадмия и кобальта

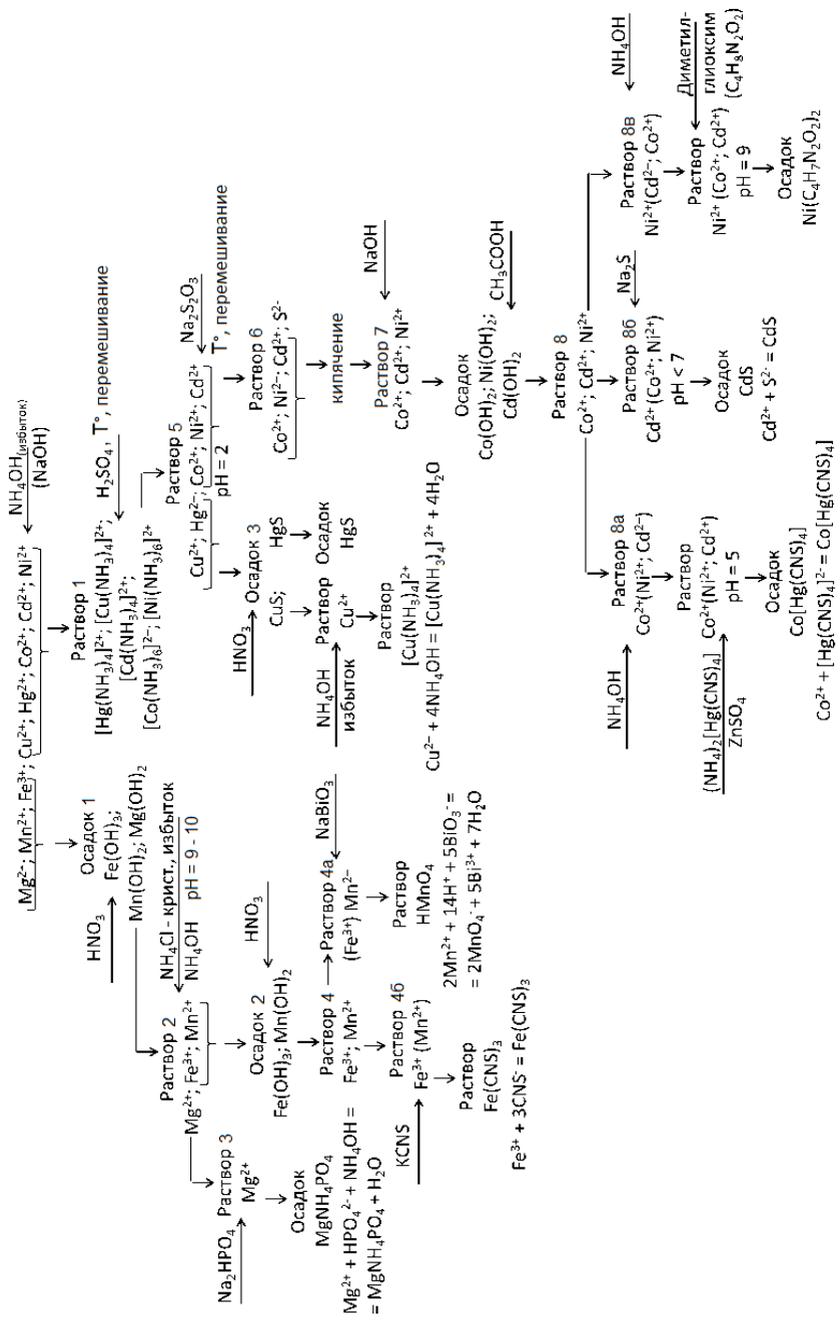


Рис. 13. Схема анализа смеси катионов V и VI аналитических групп

1.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Установить качественный состав раствора, содержащий катионы I и II аналитических групп.

Оборудование и реактивы

В штативе: дигидроантимонат натрия, йодид калия, гидроксид аммония, гидроксид натрия, гидроксид калия – 5% растворы.

В лаборатории: держатели для пробирок, воронки, фильтры, индикаторная бумага, пробирки, стеклянные палочки.

В вытяжном шкафу: соляная кислота, азотная кислота – 2 н. растворы; гидроксид калия, гидроксид натрия – 6 н. растворы; гидроксид аммония – концентрированный раствор, гексанитрокобальтат натрия, реактив Несслера.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Общая схема анализа смеси катионов I и II аналитических групп показана на рис. 4.

1. Провести предварительные испытания на наличие в растворе катиона Hg_2^{2+} .

2. Разделить катионы I и II аналитических групп (см. рис. 1) действием соляной кислоты и проверить полноту осаждения катионов II аналитической группы.

Если при добавлении соляной кислоты образовался осадок 1, то выполнить анализ осадка катионов II аналитической группы по п. 3. Если осадка не наблюдается, то можно выполнить дробный анализ раствора 1 на содержание катионов I аналитической группы по схеме рис. 3 (см. п. 4).

3. Выполнение анализа осадка II аналитической группы. Схема анализа осадка показана на рис. 2.

3.1. Осадок 1 обрабатывают горячей водой; в фильтрате 2 проводят качественную реакцию на катион Pb^{2+} ;

3.2. После горячей воды осадок обрабатывают раствором аммиака; в фильтрате 3 после его подкисления азотной кислотой проводят качественную реакцию на катион Ag^+ ;

3.3. Если после всех проведенных операций на фильтре останется темный осадок, то это свидетельствует о наличии в растворе катионов Hg_2^{2+} .

4. Анализ раствора смеси катионов I аналитической группы. В пробирки отобрать порции раствора I после отделения катионов II аналитической группы (если катионы II аналитической группы отсутствуют, можно отобрать порции пробы раствор для анализа). Проверить pH растворов и провести, если требуется, нейтрализацию растворов до $\text{pH} = 6-7$. Провести соответствующие качественные реакции. **Примечание:** *нейтрализацию раствора для анализа Na^+ следует проводить гидроксидом калия; нейтрализацию раствора для анализа K^+ следует проводить гидроксидом натрия.*

1.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ И ЧЕТВЕРТОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Установить качественный состав раствора, содержащий катионы III и IV аналитических групп.

Оборудование и реактивы

В штативе: хлорид бария, нитрат свинца (II), ацетат натрия, гидроксид натрия, гидроксид калия – 5% растворы.

В лаборатории: держатели для пробирок, воронки, фильтры, индикаторная бумага, пробирки, стеклянные палочки.

В вытяжном шкафу: соляная кислота, серная кислота, уксусная кислота – 2 н. растворы; гидроксид калия, гидроксид натрия – 6 н. растворы, ацетон, гексацианоферрат (II) калия – 5 % растворы, алюминон – 1% раствор, хлорид аммония крист., перекись водорода.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Анализируемый раствор может содержать только катионы третьей (Ba^{2+} , Ca^{2+}) и четвертой (Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) групп. Схема анализа смеси катионов III и IV аналитических групп показана на рис. 8.

1. Отобрать пробу раствора и провести разделение III и IV аналитических групп (рис. 5) последовательным добавлением 2 н. серной кислоты – при наличии катионов бария образуется белый осадок) и ацетона, который следует добавлять в соотношении 1:2 по

отношению к объему анализируемого раствора и тщательно перемешивать полученную смесь при нагревании – при наличии катионов кальция образуется белый кристаллический осадок.

2. К раствору 2 после отделения катионов III аналитической группы добавить избыток б н. раствора гидроксида калия или натрия до полного растворения гидроксидов элементов IV аналитической группы. При наличии хрома раствор может приобрести зеленый цвет.

3. Провести окисление катионов хрома (III), добавив к щелочному раствору 3 небольшое количество 30 % перекиси водорода (см. рис. 6). При наличии хрома раствор приобретет желтую окраску. В чистую пробирку отобрать порцию раствора и проделать качественную реакцию на хром.

4. Провести отделение катионов алюминия (рис. 7). Для этого щелочной раствор 4, полученный в п.п. 2, 3, прокипятить для удаления избытка перекиси водорода; добавить избыток кристаллического хлорида аммония до образования насыщенного раствора; довести pH раствора до 5 добавлением разбавленной HCl; отфильтровать осадок. В осадке 1 – гидроксид алюминия и хлорид аммония; в растворе 6 – хром в виде хромат-иона и катионы цинка.

5. Провести анализ алюминия. Для этого осадок 1, полученный в п. 4, промыть водой – фильтрат, содержащий хлорид аммония, выбросить. Осадок 2 промыть уксусной кислотой – в раствор перейдет алюминий; pH раствора довести до 5 и провести качественную реакцию на катион алюминия.

6. В растворе 6, полученном в п. 4, провести качественную реакцию на катион цинка.

1.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПЯТОЙ И ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Установить качественный состав раствора, содержащий катионы V и VI аналитических групп.

Оборудование и реактивы

В штативе: гидроортофосфат натрия, сульфат цинка, роданид (тиоцианат) калия, гидроксид аммония, гидроксид натрия, гидроксид калия – 5% растворы.

В лаборатории: держатели для пробирок, воронки, фильтры, индикаторная бумага, пробирки, стеклянные палочки.

В вытяжном шкафу: соляная кислота, азотная кислота, серная кислота – 2 н. растворы; гидроксид калия, гидроксид натрия – 6 н. растворы; гидроксид аммония – концентрированный раствор; сульфид натрия – 5 % раствор, гексацианоферрат (II) калия, гексацианоферрат (III) калия, тетрароданомеркурат (II) аммония – 5 % растворы, висмутат натрия крист., хлорид аммония крист., диметилглиоксим – 1 % спиртовой раствор.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Анализируемый раствор может содержать катионы пятой (Mn^{2+} , Mg^{2+} , и Fe^{3+}) и шестой (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) аналитических групп. Схема анализа приведена на рис. 13.

1. *Провести предварительные испытания*, целью которых является возможное упрощение схемы анализа; установление, как версии (но не как факта обнаружения), наличия или отсутствия в растворе определенного типа ионов.

При проведении предварительных испытаний выполнить дробный анализ раствора на обнаружение катионов

= Fe^{3+} по реакции с роданидом аммония или калия;

= Cu^{2+} по реакции с гидроксидом аммония;

= Hg^{2+} по реакции с медной пластинкой;

= Mn^{2+} по реакции с висмутатом натрия.

По результатам предварительных испытаний устанавливают:

– отсутствие в растворе перечисленных ионов, что позволяет упростить схему анализа за счет исключения операций выделения отсутствующих ионов;

– как версию, наличие в растворе определенных ионов что ориентирует исследователя на их первоочередное обнаружение по схеме анализа.

2. Разделить катионы V и VI групп (рис. 9), последовательно добавив избыток концентрированного раствора гидроксида аммо-

ния; нескольких капель 6 н. раствора гидроксида калия или натрия для полного выделения катионов магния в виде $Mg(OH)_2$. После фильтрации получают: осадок 1, содержащий гидроксиды V аналитической группы, и раствор 1, содержащий аммиакаты VI (аммиачной) аналитической группы.

3. Растворение осадка катионов V аналитической группы. Осадок 1 на фильтре растворяют 2 н. азотной кислотой. Растворимость гидроксидов группы увеличивается в следующей последовательности: $Fe(OH)_3 - Mn(OH)_2 - Mg(OH)_2$. В азотнокислой среде магний обязательно перейдет в раствор, а часть гидроксидов железа и марганца может остаться на фильтре в виде бурого осадка.

4. Отделение магния (рис. 10). К раствору 2 прибавить полшпателя кристаллического хлорида аммония и нейтрализовать раствор до $pH = 10-11$. Осадок отфильтровать. В фильтрате 3 – катион магния, в осадке 2 – гидроксиды железа и марганца (если они есть).

5. Анализ присутствия магния. В растворе 3, полученном в п. 4, провести качественную реакцию на магний.

6. Анализ осадка гидроксидов железа и марганца (рис. 10). Осадок 2, полученный в п. 4, обработать азотной кислотой. Фильтрат разделить на две части. В одной части провести качественную реакцию на катион железа (III), в другой – на катион марганца (II).

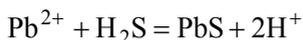
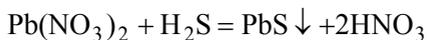
7. Отделение катионов меди и ртути (II). При наличии в исходном растворе Cu^{2+} и Hg^{2+} их отделяют в виде сульфидов и удаляют из раствора (рис. 11). Для этого к раствору 1 при нагревании и энергичном перемешивании добавить 2 н. серную кислоту до $pH = 2$. К полученному раствору 5 при нагревании и энергичном перемешивании добавить 2 н. раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Образуется черный осадок 3, содержащий сульфиды меди CuS , ртути HgS , а также элементарную серу; раствор 6, содержащий ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и $H_2S_{(aq)}$. **Примечание:** если ионы Cu^{2+} и Hg^{2+} в анализируемом растворе отсутствуют, то операция их удаления из раствора исключается.

8. Анализ осадка сульфидов $Cu(II)$ и $Hg(II)$. Осадок 3 сульфидов обрабатывают раствором азотной кислоты (2 н.). При этом сульфид меди переходит в раствор, а сульфид ртути остается в виде темного

осадка, по наличию которого судят о присутствии в пробе ртути. В растворе провести качественную реакцию на наличие ионов меди.

9. Если проводилась операция осаждения меди и ртути (II), то раствор 6, полученный в п. 7, следует прокипятить для удаления сероводорода. Проверка полноты удаления осуществляется на фильтровальной бумаге, смоченной раствором нитрата свинца:



Отсутствие черного (темного) пятна на смоченной нитратом свинца фильтровальной бумаге после нанесения на нее капли раствора свидетельствует о полноте удаления сероводорода.

10. Анализ катионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Cd^{2+} показан на рис. 12. После удаления сероводорода следует выполнить операцию *перееосаждения гидроксидов никеля, кобальта и кадмия*. К раствору 7 прибавить щелочь до выпадения в осадок гидроксидов никеля, кобальта и кадмия. Осадки отфильтровать. Фильтрат выбросить. Воронку с фильтром с осадками гидроксидов никеля, кобальта и кадмия разместить над чистой пробиркой. К осадку прибавить 2 н. уксусную кислоту до растворения гидроксидов. Полученный раствор 8 разделить на 3 части. В одной провести качественную реакцию на катион никеля, в другой – на катион кобальта, в третьей – на катион кадмия.

1.7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ВСЕХ ШЕСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Установить качественный состав раствора, содержащий катионы I – VI аналитических групп.

Оборудование и реактивы

В штативе: дигидроантимонат натрия, йодид калия, хлорид бария, нитрат свинца (II), ацетат натрия, гидроксид аммония, гидроортофосфат натрия, сульфат цинка, роданид (тиоцианат) калия, гидроксид натрия, гидроксид калия – 5% растворы.

В лаборатории: держатели для пробирок, воронки, фильтры, индикаторная бумага, пробирки, стеклянные палочки.

В вытяжном шкафу: песчаная баня, соляная кислота, азотная кислота, уксусная кислота – 2 н. растворы; гидроксид калия, гидроксид натрия – 6 н. растворы; гидроксид аммония – концентрированный раствор, сульфид натрия – 5 % раствор, гексанитрокобальтат натрия, реактив Несслера, ацетон, гексацианоферрат (II) калия – 5 % растворы, алюминон – 1% раствор, хлорид аммония крист., перекись водорода, гексацианоферрат (III) калия, тетрароданомеркурат (II) аммония – 5 % растворы, висмутат натрия крист., диметилглиоксим – 1 % спиртовой раствор.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Анализируемый раствор этой работы может содержать катионы всех шести аналитических групп. Приобретенные студентами навыки в ходе выполнения лабораторных работ № 1-6 позволяют решить поставленную задачу самостоятельно, без детального описания хода анализа, с использованием схемы разделения раствора на аналитические группы (см. рис. 14), схем анализа попарно выделенных групп и качественных аналитических реакций.

Первоначально проводят предварительные испытания дробным анализом на обнаружение или отсутствие в растворе ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg_2^{2+} , что в последующем позволит упростить схему анализа отдельных аналитических групп.

После проведения предварительных испытаний осуществляют разделение анализируемого раствора на отдельные группы (кроме первой, которую анализируют дробным методом путем отбора пробы, см. схему рис. 14). Разделение на группы осуществляют по схеме рис. 1 с использованием операций промывки осадков на фильтре и проверки полноты осаждения каждой группы.

Аналитическая работа № 7 рассчитана на два лабораторных занятия (по 2 академических часа в каждом). В течение первого занятия рекомендуется: провести предварительные испытания; осуществить разделение исследуемого раствора на группы с выделением осадков II группы, III группы (с одновременным обнаружением в нем Ba^{2+} и Ca^{2+}) и суммарного осадка V и VI групп; провести анализ раствора IV группы; провести дробный анализ на определение K^+ и Na^+ .

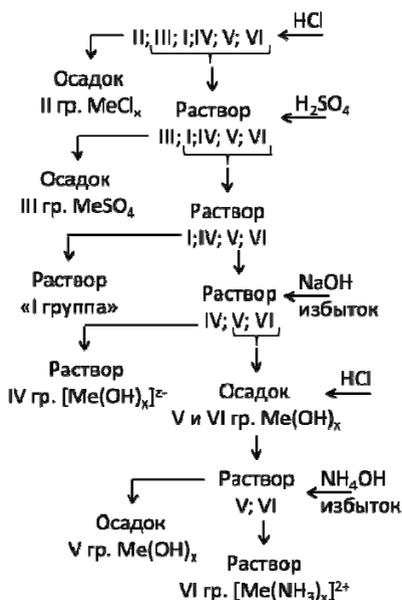


Рис. 14. Схема разделения катионов всех шести аналитических групп

В течении второго занятия рекомендуется: провести анализ осадка II группы; провести разделение V и VI групп из суммарного осадка с последующим анализом растворов V и VI групп.

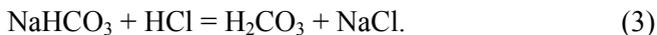
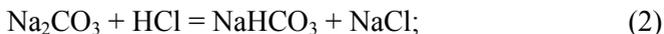
2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОДЫ В ПРИСУТСТВИИ ЩЁЛОЧИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить содержание соды и щёлочи в пробе раствора при их совместном присутствии методом кислотно-основного титрования.

Сущность работы. Раствор, содержащий гидроксид и карбонат натрия, титруют раствором соляной кислоты. В ходе титрования последовательно протекают следующие реакции:



Каждой реакции соответствует эквивалентная точка. Первую эквивалентную точку с помощью цветных индикаторов определить невозможно, так как скачок рН в ней мал и лежит в сильнощелочной области. Вторую эквивалентную точку, отвечающую полному протеканию реакции (2) и имеющую значение $pH = 8,3$, можно установить по обесцвечиванию розовой окраски индикатора фенолфталеина. Третьей эквивалентной точке соответствует значение $pH = 3,8$, которое соответствует переходу окраски метилоранжа от желтой к оранжевой.

Оборудование и реактивы: бюретка объемом 25 мл, мерная пипетка объемом 5 мл, коническая колба для титрования объемом 100-250 мл, химический стакан объемом 50 мл, соляная кислота, 0,1 н. раствор, фенолфталеин, метилоранж, проба раствора для анализа.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Из пробы раствора мерной пипеткой отобрать в коническую колбу для титрования аликвоту объемом 5 мл.
2. Аликвоту разбавить дистиллированной водой до объема 20-30 мл.
3. Добавить 2 капли фенолфталеина.
4. Залить в бюретку соляную кислоту, выпустить из носика бюретки воздух и довести уровень раствора до отметки «0».
5. Титровать из бюретки соляной кислотой до полного исчезновения розовой окраски. Окраска не должна восстанавливаться при перемешивании раствора в течение 30 секунд.
6. Записать эквивалентный объем $V_{\text{фф}}$.
7. Добавить 2-3 капли метилового оранжевого.
8. Не доливая бюретку до нуля, продолжать титрование до перехода желтой окраски раствора в оранжевую.
9. Записать эквивалентный объем $V_{\text{мо}}$.
10. Долить бюретку кислотой до нуля и повторить п.п. 1-9.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОТОКОЛА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

1. Номер пробы.
2. Объем аликвоты V_a , мл.
3. Концентрация соляной кислоты $C_{\text{HCl}} = 0,1$ н.

4. Объём соляной кислоты, расходуемый на титрование с фенолфталеином:

$V_{\text{ФФ 1}}(\text{HCl})$, мл;

$V_{\text{ФФ 2}}(\text{HCl})$, мл;

$V_{\text{ФФ ср}}(\text{HCl})$, мл.

5. Объём соляной кислоты, расходуемый на титрование с метиловым оранжевым:

$V_{\text{МО 1}}(\text{HCl})$, мл;

$V_{\text{МО 2}}(\text{HCl})$, мл;

$V_{\text{МО ср}}(\text{HCl})$, мл.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Вычислить нормальную концентрацию соды и гидроксида натрия в растворе:

$$C_N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot (V_{\text{МО ср}}(\text{HCl}) - V_{\text{ФФ ср}}(\text{HCl})) \cdot \frac{C(\text{HCl})}{V_a}, \text{ экв/л.}$$

$$C_N(\text{NaOH}) = (2 \cdot V_{\text{ФФ ср}}(\text{HCl}) - V_{\text{МО ср}}(\text{HCl})) \cdot \frac{C(\text{HCl})}{V_a}, \text{ экв/л.}$$

2. Выразить содержание соды и щелочи в растворе в г/л:

$$C_{\text{г/л}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{z} \cdot C_N(\text{Na}_2\text{CO}_3);$$

$$C_{\text{г/л}}(\text{NaOH}) = \frac{M(\text{NaOH})}{z} \cdot C_N(\text{NaOH}).$$

Для соды значение обменного эквивалента равно 2, для щелочи – 1.

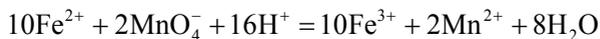
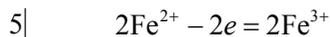
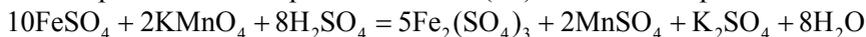
2.2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (2+)

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определение содержания железа (2+) в пробе раствора методом перманганатометрии.

Сущность работы.

Определение содержания железа (2+) основано на реакции:



От первой избыточной капли титранта появляется розовая окраска, по которой отмечают эквивалентную точку.

Оборудование и реактивы: бюретка объемом 25 мл, мерная пипетка объемом 5 мл, коническая колба для титрования объемом 100-250 мл, химический стакан объемом 50 мл, мерный цилиндр объемом 10-25 мл, фосфорная кислота концентрированный раствор; перманганат калия 0,1 н. раствор, проба раствора для анализа.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. В конические колбы для титрования мерной пипеткой отобрать аликвоты объемом 5 мл.

2. К аликвотам мерным цилиндром добавить по 2 мл фосфорной кислоты и разбавить дистиллированной водой до объема 20-30 мл.

3. Залить в бюретку перманганат калия, выпустить из носика бюретки воздух и довести уровень раствора до отметки «0».

4. Титровать из бюретки раствором перманганата калия до появления розовой окраски избыточного титранта, не исчезающей при перемешивании в течение 1 минуты.

5. Записать эквивалентный объем титранта.

6. Повторить титрование до получения не менее двух сходящихся значений.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОТОКОЛА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

1. Номер пробы.

2. Объем аликвоты V_a , мл.

3. Концентрация перманганата калия $C(\text{KMnO}_4) = 0,1$ н.

4. Объем перманганата калия, расходуемый на титрование:

V_1 (KMnO₄), мл;

V_2 (KMnO₄), мл;

$V_{\text{ср}}$ (KMnO₄), мл.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Вычислить нормальную концентрацию железа (II) в пробе раствора:

$$C_N(\text{Fe}) = \frac{C(\text{KMnO}_4) \cdot V_{cp}(\text{KMnO}_4)}{V_a}, \text{ экв/л.}$$

2. Выразить содержание железа (II) в растворе в г/л:

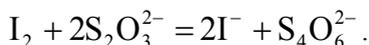
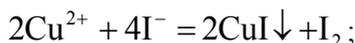
$$C_{г/л}(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe})}{z} \cdot C_N(\text{Fe}).$$

2.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10. ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить содержание в растворе катионов меди (II) методом йодометрии.

Сущность работы. Определение основано на восстановлении меди (II) до меди (I) йодидом калия и последующем титровании образовавшегося в эквивалентном количестве йода раствором тиосульфата натрия:



Точку эквивалентности определяют по обесцвечиванию крахмала.

Оборудование и реактивы: бюретка объемом 25 мл, мерная пипетка объемом 5 мл, коническая колба для титрования объемом 100-250 мл, химический стакан объемом 50 мл, йодид калия, шпатель, серная кислота 2 н. раствор; тиосульфат натрия 0,1 н. раствор, крахмал, проба раствора для анализа.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. В конические колбы для титрования мерной пипеткой отобрать аликвоты объемом 5 мл.

2. Добавить 15 капель серной кислоты.

3. Разбавить дистиллированной водой до 20-30 мл.
4. Добавить три шпателя сухого йодида калия.
5. Поместить колбы на 5 минут в темное место для восстановления меди (II) и образования эквивалентного количества йода.
6. Залить в бюретку тиосульфат натрия, выпустить из носика бюретки воздух и довести уровень раствора до отметки «0».
7. К пробе добавить 15 капель крахмала, который служит индикатором на йод.
8. Титровать пробу раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски крахмала.
9. Долить бюретку до нуля и повторить титрование со второй аликвотой.
10. Записать эквивалентные объемы.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОТОКОЛА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

1. Номер пробы.
2. Объем аликвоты $V_a = 5$ мл.
3. Концентрация тиосульфата натрия $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ н.
4. Объем тиосульфата натрия, расходуемый на титрование:
 $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл;
 $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл;
 $V_{cp}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Вычислить нормальную концентрацию меди (II) в растворе:

$$C_N(\text{Cu}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{cp}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_a}, \text{ экв/л.}$$

2. Выразить содержание меди (II) в растворе в г/л:

$$C_{г/л}(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{z} \cdot C_N(\text{Cu}).$$

2.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В СОВМЕШНОМ ПРИСУТСТВИИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определить содержания кальция и магния в совместном присутствии методом комплексонометрического титрования с трилоном Б.

Суцность работы. Задача определения содержания кальция и магния при их совместном присутствии в растворе возникает при определении жёсткости воды. Её решают трилонометрическим методом. В среде аммиачно-хлоридного буфера (смеси растворов NH_4OH и NH_4Cl) с «эриохромом чёрным Т» трилон Б взаимодействует с ионами обоих металлов и полученный эквивалентный объём трилона Б $V_{\text{эр. черн.}}$ отвечает суммарному содержанию кальция и магния. Затем титрование повторяют в сильнощелочной среде, при $\text{pH} = 13-14$ с «мурексидом». При этом эквивалентный объём $V_{\text{мур.}}$ отвечает содержанию в пробе только кальция. Содержанию магния соответствует разность полученных эквивалентных объёмов $\Delta V = V_{\text{эр. черн.}} - V_{\text{мур.}}$.

Оборудование и реактивы: бюретка объёмом 25 мл, мерная пипетка объёмом 5 мл, коническая колба для титрования объёмом 100-250 мл, химический стакан объёмом 50 мл, мерный цилиндр объёмом 25-50 мл, трилон Б 0,05 М раствор, эриохром чёрный Т, мурексид, аммиачно-хлоридный буфер с $\text{pH} = 9$, гидроксид натрия 1 н. раствор, проба раствора для анализа.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Определение общего содержания кальция и магния.

1. В конические колбы отбирать пипеткой аликвоты пробы раствора объёмом 5 мл.

2. К аликвотам добавить по 5 мл *аммиачно-хлоридного буфера* и дистиллированную воду до объёма 20-30 мл.

3. Залить в бюретку трилон Б, выпустить из носика бюретки воздух и довести уровень раствора до отметки «0».

4. Внести в одну из колб немного сухого индикатора «*эриохром чёрный Т*».

Индикатор следует добавлять до появления достаточно яркого, но не темного цвета раствора (1 – 2 шпателя). Избыток индикатора, так же как и его недостаточное количество затрудняет установление точки эквивалентности.

5. Титровать из бюретки трилоном Б до перехода красной окраски в синюю.

Титрование следует вести медленно – примерно 1-2 капли в секунду.

6. Долить бюретку до нуля, добавить индикатор ко второй колбе и оттитровать вторую пробу.

7. Записать значения эквивалентных объёмов $V_{\text{эр. черн.}}$.

II. Определение содержания кальция.

1. Мерной пипеткой отобрать в конические колбы аликвоты пробы 5 мл.

2. Прилить дистиллированную воду до объёма 20-30 мл.

3. Добавить к пробам по 5 мл раствора *щёлочи*.

4. Довести в бюретке уровень трилона Б до отметки «0».

5. Внести в одну из колб немного сухого индикатора «мурексид»

6. Титровать трилоном Б до перехода окраски от розовой к сиреневой.

7. Долить бюретку до нуля, добавить индикатор ко второй колбе и оттитровать вторую пробу.

8. Записать эквивалентный объём трилона Б $V_{\text{мур.}}$.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОТОКОЛА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

1. Номер пробы.

2. Объём аликвоты $V_a = 5$ мл.

3. Концентрация трилона Б $C(\text{ТрБ}) = 0,05$ М.

4. Объём трилона Б, расходуемый на титрование пробы с эриохромом чёрным Т:

$V_{\text{эр. черн. 1}}$ (ТрБ), мл;

$V_{\text{эр. черн. 2}}$ (ТрБ), мл;

$V_{\text{эр. черн. ср.}}$ (ТрБ), мл.

5. Объём трилона Б, расходуемый на титрование пробы с мурексидом:

$V_{\text{мур. 1}}$ (ТрБ), мл;

$V_{\text{мур. 2}}$ (ТрБ), мл;

$V_{\text{мур. ср.}}$ (ТрБ), мл.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Вычислить общее содержание кальция и магния в растворе (общую жесткость) и выразить ее в экв/л:

$$C_{\text{М}}(\text{Ca, Mg}) = \frac{C(\text{ТрБ}) \cdot V_{\text{эр. черн. ср.}}(\text{ТрБ})}{V_a}.$$

2. Вычислить молярную концентрацию кальция (II) и выразить ее в г/л.

$$C_{\text{М}}(\text{Ca}) = \frac{C(\text{ТрБ}) \cdot V_{\text{мур. ср.}}(\text{ТрБ})}{V_a}, \text{ моль/л.}$$

3. Вычислить молярную концентрацию магния (II) в растворе и выразить ее в г/л.:

$$C_{\text{М}}(\text{Mg}) = \frac{C(\text{ТрБ}) \cdot (V_{\text{эр. черн. ср.}}(\text{ТрБ}) - V_{\text{мур. ср.}}(\text{ТрБ}))}{V_a}, \text{ моль/л.}$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Ред. Петрухин О.М. М.: Химия, 2013.
2. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. М.: Дрофа, 2016.
3. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа, 2015.
4. *Золотов Ю.А. и др.* Основы аналитической химии в 2-х книгах. Книга 2. Методы химического анализа. М.: Высшая Школа, 2014 г.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Издание 9. ред. Равдель А.А., Пономарева А.М. СПб.: Специальная литература, 2014.
6. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. М.: Химия, 2016.
7. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 2013.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Качественный химический анализ.....	3
1.1. Лабораторная работа № 1. Действие групповых реагентов.....	3
1.2. Лабораторная работа № 2. Качественные аналитические реакции катионов	5
1.3. Лабораторная работа № 3. Разделение ионов по аналитическим группам и внутри группы.	17
1.4. Лабораторная работа № 4. Анализ смеси катионов первой и второй аналитических групп	31
1.5. Лабораторная работа № 5. Анализ смеси катионов третьей и четвертой аналитических групп	32
1.6. Лабораторная работа № 6. Анализ смеси катионов пятой и шестой аналитических групп	33
1.7. Лабораторная работа № 7. Анализ смеси катионов всех шести аналитических групп	36
2. Количественный химический анализ.....	38
2.1. Лабораторная работа № 8. Определение содержания соды в присутствии щёлочи.....	38
2.2. Лабораторная работа № 9. Перманганатометрическое определение содержания железа (2+).....	40
2.3. Лабораторная работа № 10. Йодометрическое определение содержания меди.....	42
2.4. Лабораторная работа № 11. Определение содержания кальция и магния в совместном присутствии	44
Библиографический список	47

УДК 541.1.076 (073)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: Методические указания к лабораторным работам / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *Н.В. Джевага, А.А. Кужаева*. СПб, 2019. 48 с.

Приведены краткие теоретические сведения и методики выполнения лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов специальности 21.05.04 «Горное дело» специализации «Горнопромышленная экология».

Научный редактор проф. *В.Е. Коган*

Рецензент проф. *Е.В. Сивцов* (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет))

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2019

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

***Методические указания к лабораторным работам
для студентов специальности 21.05.04***

Сост.: *Н.В. Джевага, А.А. Кужаева*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
общей химии

Ответственный за выпуск *Н.В. Джевага*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 26.04.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,8. Усл.кр.-отт. 2,8. Уч.-изд.л. 2,5. Тираж 75 экз. Заказ 405. С 153.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2