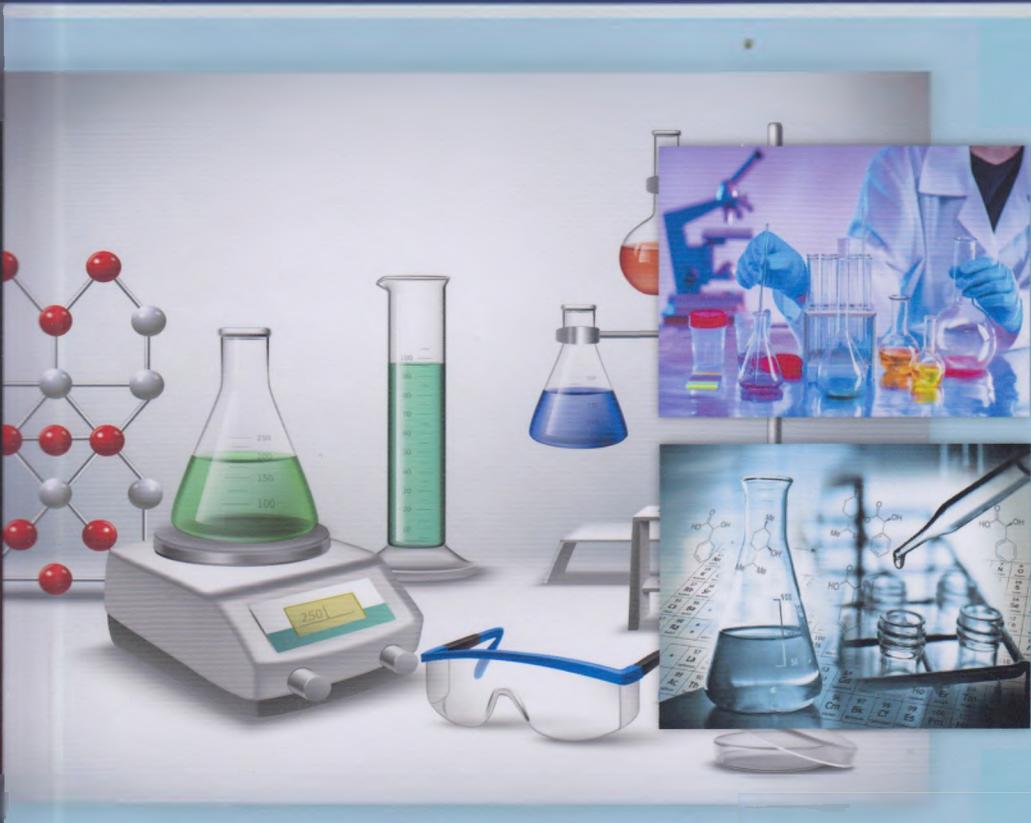


З. Аминов, М. Арипова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

учебное пособие



**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И
ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВЕТЕРИНАРНОЙ МЕДИЦИНЫ, ЖИВОТНОВОДСТВА И
БИОТЕХНОЛОГИЙ**

З. Аминов, М. Арипова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*(учебное пособие для выполнения
лабораторных работ)*

Ташкент – 2023
Издательство «Fan ziyosi»

УДК: 071.266.343.12

ББК: 24.53(0)

А.21

543
A 62

АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ : учебное пособие для выполнения лабораторных работ. / З. Аминов, М. Арипова. – Ташкент, 2023. Издательство «Fan ziyyosi». – 240 с.

Авторы: кандидат химических наук, доцент З. Аминов

преподаватель М. Арипова

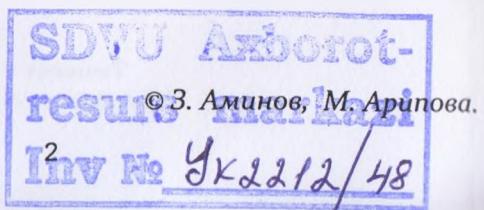
Учебное пособие по Аналитической и физколлоидной химии составлено на основе утверждённой Министерством Высшего Образования, Науки и Инноваций Республики Узбекистан Учебной программы (от 27.08.2022 г) рассмотренной Совете СамГУВМЖБ и рекомендована к публикации.

Рецензенты:

Заведующий кафедрой “Физической и коллоидной химии” СамГУ, профессор Н.К.Мухамадиев

Заведующая кафедрой “Технология переработки сельскохозяйственных продуктов, стандартизации и сертификации” СамГУВМЖБ кандидат химических наук, доцент Ш.А.Ишниязова

ISBN: 978-9910-742-3-1-6



Введение

Великий химик Д.И. Менделеев прокомментировал свой опыт работы в химии такими словами: «Это искусство изучения науки, искусство задавать вопросы к природе и слышать ответы на них с помощью лабораторных экспериментов и законов химии». Выполнение химических экспериментов в лабораториях является одним из важнейших условий успешного изучения химии. С этой целью более глубокое изучение химических законов направлено на то, чтобы закрепить теоретический учебный материал в сознании студентов, ознакомить их с химическими экспериментами, свойств наиболее важных простых и сложных веществ, используемых в ветеринарной практике, и в целом животноводстве. Учебное пособие “Аналитическая и физкolloидная химия” предназначено для студентов специальностей 60710200-Биотехнология (по отраслям), 60840100-Ветеринарная медицина (по видам деятельности), 60840300-Ветеринарная диагностика и лабораторные работы, 60840400-Ветеринарно-санитарная экспертиза, 60811500-Зооинженерия (по отраслям), 60811600-Первичная переработка продуктов животноводства, 60840200-Ветеринарная фармацевтика, 60810900-Агрономия (кормопроизводство), 60812200-Растениеводства (пастбищные растения).

Согласно Учебной программе по Аналитической и физкolloидной химии отобраны темы лабораторных работ. Описание каждой лабораторной работы состоит из краткого теоретического раздела, списка оборудования, посуды и реагентов необходимых для выполнения эксперимента, методики выполнения эксперимента, вопросов и упражнений для самостоятельного обучения студентов. При подборке тем лабораторных занятий особое внимание уделено специфике выбранной специальностей обучения.

Основной целью разработки данного учебного пособия является обеспечение студентов институтов животноводческого направления учебно-методической литературой и оказание содействия в подготовке квалифицированных специалистов обладающими практическими навыками.

Часть I. ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§1.1. Закон действия масс. Химическое равновесие

Из курса неорганической химии известно, что скорость химических реакций, характеризуемая изменением молярных концентраций реагирующих веществ в единицу времени, зависит от их природы, концентрации, температуры, присутствия катализаторов и других факторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, сформулированная Гульдбергом и Вааге (1867), получила название закона действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов. Например, для реакций, протекающих в водных растворах ненасыщенных электролитов или в разбавленных растворах электролитов, по уравнению



скорость реакций в соответствии с законом действующих масс выражают уравнением

$$v = k [A]^m [B]^n \quad (I)$$

где k — константа скорости, постоянная для данной реакции (при определенной температуре) величина, характеризующая влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом. Квадратные скобки обозначают концентрацию вещества в моль/л.

Для конкретных случаев гомогенных систем



т. е. при взаимодействии этих веществ в растворах уравнения скоростей реакций пишут соответственно:

$$v = k [\text{NH}_4\text{Cl}] [\text{NaOH}] \quad \text{и} \quad v = k [\text{KOH}]^2 [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

В гетерогенных системах с участием твердой фазы скорость реакции не зависит от массы твердого вещества (при небольшой поверхности его), а изменяется лишь в зависимости от

концентрации газообразных (или растворенных) веществ, например:



В случае обратимых реакций устанавливается подвижное химическое равновесие, при котором в системе одновременно присутствуют как исходные, так и образующиеся вещества. Химическим равновесием называют такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Для системы



скорость прямой реакции $v_1 = k_1[A]^m[B]^n$, а скорость обратной реакции

$v_2 = k_2[C]^p[D]^q$. При химическом равновесии $v_1 = v_2$. Поэтому можно написать

$$k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q.$$

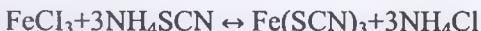
После преобразования получим

$$k_1/k_2 = ([C]^p[D]^q)/([A]^m[B]^n)$$

Но отношение двух постоянных величин k_1/k_2 есть величина постоянная, которую обозначают через K и называют константой равновесия:

$$K = ([C]^p[D]^q)/([A]^m[B]^n) \quad (2)$$

При химическом равновесии произведение молярных концентраций получающихся веществ, деленное на произведение молярных концентраций исходных веществ, представляет собой постоянную для данной реакции величину, называемую константой равновесия (значение каждой концентрации возводят в степень, равную коэффициенту перед формулой вещества в уравнении реакции). Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции k_1/k_2 (при данной температуре и одинаковых концентрациях). Если константа равновесия $K=1$, то скорости прямой и обратной реакций приблизительно равны. Если величина $K>1$, то преобладает прямая реакция и динамическое равновесие сдвинуто вправо. При $K<1$ идет преимущественно обратная реакция и равновесие смешено влево. Для обратимой реакции



уравнение константы равновесия имеет вид

$$K = [\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{NH}_4\text{Cl}]^3 / [\text{FeCl}_3][\text{NH}_4\text{SCN}]^3$$

Добавление в систему одного из реагирующих веществ вызывает смещение (сдвиг) химического равновесия, т. е. изменение равновесных концентраций. Равновесие снова устанавливается, но уже при других, новых концентрациях исходных и получающихся продуктов. В этом случае обязательно повышается скорость той реакции, при которой прибавленное вещество расходуется. Например, если в рассматриваемой равновесной системе увеличить концентрацию тиоцианата аммония, то химическое равновесие сместится в сторону прямой реакции, концентрация $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ возрастет и интенсивность обусловленного им розового окрашивания раствора усилятся. И наоборот, добавление хлорида аммония вызовет усиление обратной реакции, химическое равновесие сместится влево, концентрация тиоцианата железа уменьшится и интенсивность розовой окраски раствора понизится. Чтобы достичь более полного смещения (сдвига) химического равновесия, нужно действовать избытком реагента, вызывающего это смещение.

§ 1.2. Степень электролитической диссоциации

В водном растворе слабого электролита происходит не только диссоциация, т. е. процесс распада молекул на ионы, но и обратный процесс — ассоциация (моляризация), т. е. соединение ионов в молекулы. При этом по мере уменьшения количества недиссоциированных молекул электролита скорость ионизации уменьшается, а скорость моляризации возрастает. Это приводит к состоянию динамического равновесия, при котором относительные количества недиссоциированных молекул и ионов остаются постоянными и характеризуются степенью электролитической диссоциации. Отношение числа молей, распавшихся на ионы, к общему числу молей растворенного электролита называют степенью электролитической диссоциации α :

$$\alpha = C_d / C_{\text{общ.}}$$

Если известно, что в 0,1 М растворе степень диссоциации уксусной кислоты $\alpha = 0,0132$, то это означает, что 0,0132 (или 1,32%) общего количества растворенной уксусной кислоты продиссоциировало на ионы, а 0,9868 (или 98,68%) находится в виде недиссоциированных молекул. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от концентрации раствора. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается. Определяют ее экспериментально по электрической проводимости раствора, по повышению его точки кипения или другими способами.

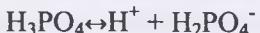
В зависимости от степени диссоциации все электролиты подразделяют на три группы: сильные, слабые и средней силы. Сильными считают те электролиты, которые в 0,01—0,1 н. растворах диссоциируют на 30% и более. К ним можно отнести соляную, серную и азотную кислоты; щелочи NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; большинство растворимых в воде солей. Слабые электролиты диссоциируют в растворах не более чем на 3%; среди них угольная, сероводородная, синильная, борная кислоты, гидроксид аммония, многие органические кислоты и основания. Степень диссоциации электролитов средней силы составляет от 3 до 30%. Такими электролитами являются ортофосфорная, сернистая, щавелевая кислоты, гидроксид магния, некоторые соли тяжелых металлов.

Поскольку аналитические испытания, выполняемые в растворах («мокрым» путем), представляют собой реакции между ионами, степень диссоциации характеризует химическую активность электролитов. Например, хлороводородная кислота легко взаимодействует с металлическим цинком и быстро разлагает мрамор, тогда как с более слабой уксусной кислотой эти процессы протекают гораздо медленнее. Такие соли, как сульфид цинка, хромат бария, оксалат кальция легко растворяются в хлороводородной, но нерастворимы в уксусной кислоте.

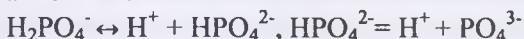
Качественная реакция обнаружения ионов Mg^{2+} с NaOH протекает в 100 раз большой скоростью, чем в случае применения NH_4OH .

Согласно теории электролитической диссоциации носителем кислотных свойств является катион H^+ , присутствующий в водных растворах всех кислот (в гидратированном состоянии). Следовательно, чем выше степень ионизации кислоты и чем выше ее концентрация, тем больше в растворе ионов водорода и тем сильнее она в химическом отношении. Сила щелочей также определяется степенью их диссоциации и концентрацией ионов OH^- , создаваемой ими в растворе.

Многоосновные кислоты, многокислотные основания диссоциируют по ступеням. Для каждой ступени можно вычислить степень диссоциации. Например, молекула ортофосфорной кислоты в водном растворе отщепляет сначала один катион водорода:



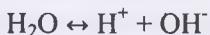
Степень диссоциации ее по первой ступени составляет 26% в 0,1 М растворе. Вторая и третья ступени диссоциации кислоты протекают по уравнениям:



Однако для второй ступени степень диссоциации достигает только 0,11%, а для третьей — всего лишь 0,001%. Следовательно, преобладает первая ступень диссоциации. Анион $H_2PO_4^-$ ведет себя уже как более слабая, а ион HPO_4^{2-} — как очень слабая кислота.

§ 1.3. Диссоциация воды. Водородный и гидроксидный показатели (pH и pOH)

Чистая вода плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электрической проводимостью, которая обусловлена диссоциацией молекул воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:



Вычисленная по электрической проводимости концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов в воде оказалась равна 10^{-7} моль/л при 22°C.

Поскольку электролитическая диссоциация обратима, к ней применим закон действия масс. Поэтому для диссоциации воды можно написать

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = K.$$

Преобразуя это уравнение, получаем

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot K.$$

Но степень диссоциации воды очень мала, и концентрацию ее недиссоциированных молекул в любом разбавленном водном растворе можно считать величиной постоянной.

Таким образом, в правой части уравнения находятся две постоянные величины: $[\text{H}_2\text{O}]$ — концентрация недиссоциированных молекул воды и K — константа диссоциации. Но произведение двух постоянных величин есть также величина постоянная. Поэтому, заменив $[\text{H}_2\text{O}]K$ новой константой, получим

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Следовательно, как бы ни изменялись концентрации ионов H^+ и OH^- в воде или в разбавленном водном растворе, произведение их остается величиной практически постоянной. Эту величину называют ионным произведением воды.

Числовое значение этой константы нетрудно найти, подставив в уравнение величины концентраций водородных и гидроксид-ионов в воде:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Реакцию того или иного раствора принято характеризовать концентрацией водородных ионов, так как концентрацию ионов OH^- легко вычислить исходя из ионного произведения воды. Допустим, что к чистой воде прибавили кислоту и концентрация ионов H^+ достигла 10^{-3} моль/л. Тогда концентрация ионов OH^- в растворе

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, как кислотность, так и щелочность раствора можно количественно характеризовать концентрацией водородных ионов.

В нейтральных растворах концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов. В кислых растворах концентрация ионов H^+ больше, а в щелочных — меньше 10^{-7} :

нейтральный раствор $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л

кислый раствор $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л

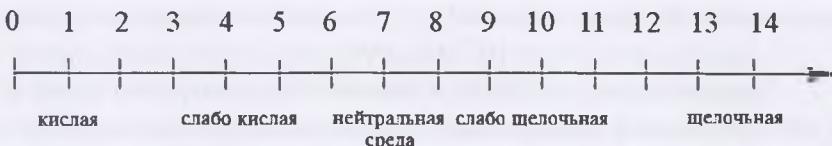
щелочной раствор $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л

Обычно на практике среду раствора характеризуют не концентрацией водородных ионов, а так называемым водородным показателем pH. Он представляет собой десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+].$$

Например, если концентрация водородных ионов $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то pH-5; если $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л, то pH-9.

Очевидно, в нейтральных растворах pH=7, в кислых pH<7, а в щелочных pH>7. Все это можно наглядно изобразить pH шкалой



Количество гидроксид-ионов иногда также выражают в виде десятичного логарифма их концентрации, взятого с обратным знаком:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

Логарифмируя уравнение ионного произведения воды $K_{H2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ и меняя знаки, получают выражение ($K_{H2O} = 10^{-14}$)

$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = \lg K_{H2O} = 14$ или $pH + pOH = 14$, т. е. сумма водородного и гидроксидного показателей для любого водного раствора есть величина постоянная.

Из этого следует, что $pH=14-pOH$ или $pOH=14-pH$.

Зная величину pH или pOH, вычисляют концентрацию ионов водорода или гидроксид-ионов в растворах.

§ 1.4. Роль pH в ходе анализа, измерение его величины

Величины pH растворов учитывают при выполнении операций осаждения ионов и растворения осадков. Кислотная среда раствора определяют при помощи индикаторов, т. е. специальных реагентов, окраска которых изменяется в зависимости от концентрации водородных ионов.

Для приблизительного определения pH среды в ходе качественного анализа чаще всего пользуются следующими

индикаторами: метиловым оранжевым, метиловым красным, лакмусом, феноловым красным, фенолфталеином и некоторыми другими. К отдельным пробам испытуемого раствора добавляют по 1—2 капли раствора каждого индикатора. Разумеется, необходимо знать, какую окраску имеет тот или иной индикатор в зависимости от pH среды. Так, метиловый оранжевый приобретает желтую окраску при $pH > 4,4$ и красную при $pH < 3,1$. У метилового красного розовая окраска наблюдается при $pH < 4,4$, а желтая — при $pH > 6,2$. Лакмус (или лакмусовая бумажка) краснеет в кислой среде при $pH \leq 5$, а синеет в щелочной среде ($pH \geq 8$). Для фенолфталеина малиновая окраска характерна в щелочной среде (при $pH > 10$); начиная от pH 8,2 и меньше он бесцветен.

По действию испытуемого раствора на эти индикаторы устанавливают приблизительную величину pH среды. В большинстве случаев для качественного анализа ее бывает достаточно. Величину pH испытуемого раствора определяют с помощью так называемых универсальных индикаторов. Универсальный (или комбинированный) индикатор — это смесь нескольких простых индикаторов, которая дает как бы гамму окрасок в определенном интервале значений pH.

Широко распространенный универсальный индикатор ЗИВ-1 — сухая смесь пяти индикаторов: диметиламиноазобензола, бромтилового синего, метилового красного, фенолфталеина и тимолфталеина. Каждая ампула универсального индикатора содержит обычно 0,16 г смеси, которую растворяют в 100 мл 80%-ного этанола. В зависимости от pH раствора универсальный индикатор приобретает окраску:

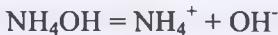
pH	Окраска раствора
2,0 (или ниже)	Красно-розовая
3,0	Красно-оранжевая
4,0	Оранжевая
5,0	Желто-оранжевая
6,0	Лимонно-желтая
7,0	Желто-зеленая
8,0	Зеленая
9,0	Сине-зеленая
10,0 (или больше)	Фиолетовая

Для определения рН растворов широко применяют индикаторную бумагу: которая представляет собой обычную фильтровальную бумагу, пропитанную раствором того или иного универсального индикатора. Например, универсальная индикаторная бумага предназначена для определения рН в интервале от 1 до 10. К каждой пачке индикаторной бумаги обычно прилагается цветная шкала, показывающая окраску бумаги при различных значениях рН.

Все методы определения рН, основанные на применении реагентов, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов, называются колориметрическими. Они просты и удобны для приблизительного определения рН. Для более точного и быстрого определения рН в лабораториях используют электрометрические (инструментальные) методы. Особенно удобны для этих целей лабораторные рН-метры

§ 1.5. Буферные системы и их применение в химическом анализе

Степень электролитической диссоциации вещества зависит не только от его концентрации в растворе, но и от добавления в раствор других электролитов. Степень диссоциации слабого электролита понижают, добавляя в раствор сильный электролит, содержащий одноименный (т. е. общий) ион с первым электролитом. Влияние одноименного иона объясняется с точки зрения закона действия масс. Рассмотрим диссоциацию гидроксида аммония:



Поскольку диссоциация обратима, по закону действия масс можно написать $[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}] = K_{\text{NH}_4\text{OH}}$.

Если к раствору гидроксида аммония прилить сильный электролит, содержащий одноименные ионы, например хлорид аммония, то концентрация катионов NH_4^+ повысится во много раз. Вследствие этого числитель уравнения возрастет и величина дроби

станет больше константы диссоциации. Нарушенное таким образом равновесие будет восстанавливаться в результате соединения ионов NH_4^+ и OH^- в недиссоциированные молекулы NH_4OH .

Следовательно, степень диссоциации слабого электролита понижается при введении в раствор какого-нибудь сильного электролита с одноименным ионом.

В рассмотренном случае концентрация ионов OH^- понизится и гидроксид аммония в присутствии NH_4Cl будет вести себя как еще более слабое основание. В этом можно убедиться на простом опыте. Если к раствору гидроксида аммония прибавить каплю фенолфталеина, то индикатор окрасится в малиновый цвет. Но, если в таком же объеме гидроксида аммония сначала растворить немного сухой соли аммония, например NH_4Cl , а затем прибавить каплю фенолфталеина, окрашивание будет менее интенсивным. Следовательно, во втором растворе концентрация ионов OH^- ниже, чем в первом. Для понижения концентрации ионов H^+ в растворе уксусной кислоты достаточно прибавить к нему немного соли этой кислоты, например ацетата натрия или калия, содержащей одноименный ион CH_3COO^- .

Для выполнения аналитических операций, в частности реакций осаждения, иногда необходимо поддерживать в исследуемом растворе определенную, приблизительно постоянную концентрацию водородных ионов, которая не должна изменяться при хранении, разбавлении раствора, добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или щелочи. Свойство некоторых растворов сохранять практически постоянную концентрацию ионов H^+ при разведении и добавлении небольших количеств сильной кислоты или щелочи называют буферным действием. Растворы, pH которых почти не изменяется от прибавления небольших объемов сильных кислот или щелочей, а также от разбавления, называют буферными растворами или буферными смесями. Они представляют собой смеси электролитов, содержащие одноименные ионы. Например,

ацетатный буферный раствор — это смесь уксусной кислоты HCH_3COO и ацетата натрия NaCH_3COO , аммонийный буферный раствор — смесь NH_4OH и NH_4Cl .

Если к ацетатному буферному раствору прибавить немного NaOH , то последний нейтрализуется избытком уксусной кислоты. Ионы OH^- соединяются при этом с катионами водорода уксусной кислоты и образуют почти недиссоциирующую воду. Вместо израсходованных ионов H^+ уксусная кислота, диссоциируя, дает новые. В результате, pH раствора изменяется незначительно. Когда к ацетатному буферному раствору прибавляют сильную кислоту, процесс идет иначе. В этом случае анионы CH_3COO^- , соединяясь с ионами H^+ сильной кислоты, образуют молекулы слабо диссоциирующей уксусной кислоты. К тому же диссоциация ее подавляется одноименными ионами CH_3COO^- , присутствующими в растворе. Таким образом, сильная кислота заменяется слабой уксусной и концентрация ионов H^+ изменяется мало. Не происходит заметного изменения pH и при разбавлении ацетатного буферного раствора водой, так как уменьшение концентрации ионов H^+ , связанное с разбавлением, компенсируется увеличением степени диссоциации уксусной кислоты.

При добавлении щелочи к аммонийному буферному раствору концентрация ионов OH^- должна сильно увеличиться. Однако, поскольку аммонийный буферный раствор содержит большое количество катионов NH_4^+ , образуемых хорошо диссоциирующим хлоридом аммония, эти катионы связывают ионы OH^- с образованием малодиссоциирующих молекул NH_4OH . Таким образом, концентрация ионов OH^- в растворе не увеличивается и величина pH остается практически неизменной.

При взаимодействии компонентов аммонийного буферного раствора с сильной кислотой ионы H^+ соединяются с ионами OH^- гидроксида аммония и образуют малодиссоциирующие молекулы воды. Расход ионов OH^- возмещается диссоциацией NH_4OH и pH раствора почти не изменяется. Следовательно, от добавления к

аммонийному буферному раствору небольших количеств щелочи или сильной кислоты pH раствора не изменяется сильно.

При введении в различные буферные растворы равных количеств кислоты или щелочи концентрация ионов H^+ в них изменяется неодинаково, так как эти растворы обладают разным буферным действием.

Добавление к буферному раствору значительных количеств сильной кислоты или щелочи вызывает уже заметное изменение pH. Например, по мере прибавления HCl к 1 н. ацетатной буферной смеси величина pH изменяется следующим образом:

Прибавлено HCl, Экв/л .	—	0,02	0,05	0,08	0,10	0,20
pH раствора		4,7	4,5	4,2	3,8	2,7

От добавления NaOH к 1 н. ацетатному буферному раствору pH повышается:

Прибавлено NaOH, Экв/л —	0,02	0,05	0,08	0,10	0,20
pH раствора	4,7	4,9	5,2	5,7	9,0

Из цифровых данных видно, что ацетатная смесь оказывает буферное действие только до тех пор, пока концентрация прибавленной кислоты или щелочи не превысит приблизительно 0,08 =Экв/л.

Количество эквивалентных масс сильной кислоты или сильного основания, прибавление которого к 1 л буферного раствора изменяет его pH на единицу, характеризует буферную емкость раствора.

В животных и растительных организмах также действуют сложные буферные системы, поддерживающие постоянными pH крови лимфы и других жидкостей. Буферными свойствами обладает и почва, которой свойственно противодействовать внешним факторам, изменяющим pH почвенного раствора, например при введении почву кислот или оснований.

В анализе используют буферные растворы различного состава.

Буферные растворы, применяемые в анализе

Таблица 1.

Буферная смесь	Состав смеси (при соотношении 1 : 1)	молярном	pH
Формиатная	Муравьиная кислота и формиат натрия		3,7
Бензоатная	Бензойная кислота и бензоат аммония		4,2
Ацетатная	Уксусная кислота и ацетат натрия		4,7
Фосфатная	Однозамещенный и двухзамещенный фосфаты натрия		6,8
Аммонийная	Гидроксид аммония и хлорид аммония		9,3

Буферным действием обладают также смеси кислых солей с различной замещенностью водорода металлом. Например, в буферной смеси дигидрофосфата и гидрофосфата натрия первая соль играет роль слабой кислоты, а вторая роль ее соли. Фосфатный буферный раствор ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) поддерживает pH 6,8.

§ 1.6. Роль гидролиза солей в химическом анализе

Многие соли в водном растворе подвергаются гидролизу, т. е. их ионы взаимодействуют с ионами H^+ или OH^- воды, что сопровождается изменением pH раствора. Это происходит, когда смещается равновесие ионизации воды в результате образования малодиссоциирующих соединений или ионов. В случае соли сильной кислоты и сильного основания малодиссоциирующие соединения не могут образоваться и гидролиз не происходит.

Количественно гидролиз соли характеризуется степенью гидролиза, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации ее в растворе. Степень гидролиза $h_{\text{гидр}}$ выражают в процентах:

$$h_{\text{гидр}} = C_{\text{гидр}} / C_{\text{общ}}$$

где $C_{\text{гидр}}$ — число молей гидролизованной соли; $C_{\text{общ}}$ — общее число молей растворенной соли.

Обычно степень гидролиза соли тем выше, чем слабее кислота или основание, образующие эту соль. Например, в 0,1 М растворах степень гидролиза сульфида аммония (100%), гораздо выше, чем карбоната аммония (86%). Объясняется это тем, что константа диссоциации сероводородной кислоты ($K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$) значительно меньше константы диссоциации угольной кислоты ($K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$).

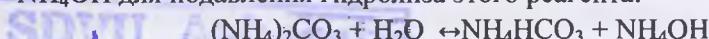
В аналитической практике часто встречается гидролиз солей (табл. 2).

Типичные случаи гидролиза солей

Таблица 2.

Солеобразующие соединения		Примеры солей	Гидролиз	Среда раствора
кислота	основание			
Сильная	Слабая	FeCl ₃ , ZnSO ₄ , H ₄ Cl	Происходит	Кислая, pH < 7
Слабое	Сильное	Na ₂ CO ₃ , Na ₃ PO ₄ , NaCH ₃ COO	Происходит	Щелочная, pH > 7
Слабое	Слабое	(NH ₄) ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ S, Al ₂ S ₃	Происходит в сильной степени	Близка к нейтральной, pH ≈ 7
Сильная	Сильное	NaCl, CaCl ₂ , K ₂ SO ₄	Не происходит	Нейтральная, pH = 7

Во многих случаях он мешает выполнению аналитических реакций и его приходится подавлять. Например, при осаждении катионов Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ карбонатом аммония прибавляют NH₄OH для подавления гидролиза этого реагента:



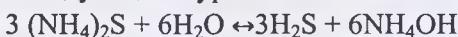
При осаждении Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} действием сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ также необходимо добавление NH_4OH для подавления гидролиза:



Гидроксиды, образуемые этими катионами, являются слабыми основаниями, и соли их сильно гидролизуются. К тому же наиболее распространены соли сильных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Растворы таких солей имеют кислую реакцию и поэтому их нейтрализуют перед осаждением катионов. Соли, образованные некоторыми катионами и слабыми кислотами (например, H_2S , H_2CO_3 и др.), гидролизуются в такой степени, что практически в водных растворах не существуют. Например, хотя большинство катионов осаждается сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в виде сульфидов, ионы Cr^{3+} и Al^{3+} осаждаются в виде гидроксидов $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Это происходит потому, что концентрация ионов

OH^- , возникающая в растворе при гидролизе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, достаточна, чтобы произведения растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ были превышены и гидроксиды выпали в осадок. С другими катионами этого не наблюдается, так как их гидроксиды более растворимы, чем сульфиды.

Сущность процессов, происходящих при осаждении Cr^{3+} , можно выразить следующими уравнениями:



или суммарно



Кроме того, образование гидроксидов хрома и алюминия при действии на раствор сульфида аммония можно объяснить гидролизом неустойчивых сульфидов хрома и алюминия:



Если введение в раствор продуктов, получающихся при гидролизе, подавляет гидролиз, то связывание одного из продуктов в результате какой-нибудь реакции, наоборот, усиливает гидролиз.

§ 1.7. Произведение растворимости

Выполняя такие важные аналитические операции, как осаждение или отделение ионов, промывание и растворение осадков, имеют дело с гетерогенными системами.

Возьмем малорастворимый электролит, например сульфат бария BaSO_4 , и приведем его в соприкосновение с водой. Кристаллическая решетка BaSO_4 образована ионами Ba^{2+} и SO_4^{2-} , которые в процессе растворения под действием диполей воды переходят с поверхности кристаллов в раствор. Одновременно начнется и обратный процесс — осаждение BaSO_4 . Ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе могут сталкиваться с поверхностью кристаллов BaSO_4 и осаждаться (выделяться) под влиянием притяжения других ионов. Постепенно скорость растворения вещества уменьшается, а скорость противоположного процесса — осаждения — увеличивается, что и приводит к состоянию динамического равновесия, при котором число ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , уходящих в единицу времени с поверхности твердой фазы, равно числу ионов, возвращающихся на эту поверхность. Таким образом получается насыщенный раствор сульфата бария, в котором больше не наблюдается ни уменьшения количества твердой фазы, ни накопления ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

К насыщенному раствору, как равновесной системе, применим закон действия масс. Если скорость растворения v_1 показывает число ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , уходящих за определенное время с поверхности твердой фазы в раствор, то скорость должна быть прямо пропорциональна числу этих ионов на единице поверхности. Однако, при уменьшении общего количества твердой фазы (в процессе растворения) расположение ионов на ее поверхности остается неизменным. Поэтому можно допустить, что скорость растворения твердой фазы остается постоянной и равна некоторой величине: $v_1 = K_1$.

Скорость противоположного процесса — осаждения — v_2 определяется числом столкновений ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} с единицей поверхности кристаллов BaSO_4 за то же время. Очевидно, она будет тем больше, чем выше концентрация ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе. Отсюда

$v_2 = K_2 [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$, где K_2 —величина постоянная при неизменной температуре.

Но в насыщенном растворе скорости обоих процессов равны:
 $v_2 = v_1$. Поэтому можно написать:

$$K_2 [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = K_1 \text{ или } [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = K_1 / K_2$$

Отношение двух постоянных величин K_1 / K_2 — величина постоянная, которую принято обозначать PR_{BaSO_4} :

$$[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = PR_{BaSO_4}. \quad (1)$$

Величина PR количественно характеризует свойство малорастворимого электролита растворяться и называется произведением растворимости. Отсюда следует правило: как бы ни изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.

В растворах малорастворимых электролитов концентрации ионов весьма незначительны. Поэтому и силы межионного взаимодействия в них настолько слабы, что обычно ими можно пренебречь. На практике произведения растворимости электролита вычисляют, пользуясь только концентрациями ионов. Исключение составляют величины PR относительно хорошо растворимых электролитов.

Зная растворимость электролита, легко вычислить его PR , и наоборот.

Пример 1. Растворимость сульфата бария при $25^\circ C$ равна 0,00245 г в 1 л. Вычислить PR_{BaSO_4} .

Решение. Поскольку относительная молекулярная масса $BaSO_4$ составляет 233,4, молярная концентрация раствора будет

$$C_{BaSO_4} = 0,00245 / 233,4 = 0,0000105 \text{ моль/л} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

А так как диссоциируя 1 моль $BaSO_4$ образует 1 моль ионов Ba^{2+} и 1 моль ионов SO_4^{2-} , концентрации этих ионов в растворе должны быть одинаковы, т. е.

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Отсюда по уравнению (1)

$$PR_{BaSO_4} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 2. Вычислить растворимость сульфата бария при $25^\circ C$, если $PR_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Неизвестную растворимость BaSO_4 (моль/л) обозначим через x . При полной диссоциации x молей BaSO_4 в растворе $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$ моль/л. Поэтому можно написать [см. уравнение (1)]

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

откуда

$$x = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Если нужно выразить растворимость соли в граммах на 1 л (у), то умножают найденное число молей на молярную массу сульфата бария:

$$y = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = 245 \cdot 10^{-5} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Правило произведения растворимости позволяет глубже понять процессы в насыщенном, ненасыщенном и пересыщенном растворах электролита. Раствор того или иного малорастворимого электролита становится насыщенным при данной температуре, когда произведение концентраций его ионов (ионное произведение) достигает величины ПР. Например, в насыщенном растворе сульфата бария ионное произведение равно произведению растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}_{\text{BaSO}_4} .$$

Концентрация растворенного вещества в ненасыщенном растворе ниже, чем в насыщенном, а ионное произведение меньше произведения растворимости:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < \text{ПР}_{\text{BaSO}_4} .$$

Наоборот, если ионное произведение превысит ПР электролита, то процесс осаждения будет преобладать над процессом растворения и часть вещества выделится из "раствора в твердую фазу. Для пересыщенного раствора

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > \text{ПР}_{\text{BaSO}_4} .$$

Переходы от ненасыщенных растворов к насыщенным или от - насыщенных к пересыщенным осуществляют добавлением к раствору хорошо диссоциирующего электролита с одноименным ионом. Так, если к ненасыщенному раствору сульфата бария добавлять серную кислоту или сульфат натрия, т. е. сильный электролит, содержащий одноименный анион SO_4^{2-} , то ионное

произведение сначала достигнет величины $\text{PP}_{\text{BaSO}_4}$, а затем превысит ее. Из пересыщенного при данной температуре раствора выпадает осадок сульфата бария.

Если в растворе одновременно присутствуют катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} концентрации их равны и составляют по 10^{-1} моль/л. При постепенном добавлении к этой смеси раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ возможно течение двух реакций:



Однако первым выпадет в осадок то соединение, для которого раньше будет достигнута (и превышена) величина произведения растворимости. Значения произведений растворимости оксалатов кальция и бария таковы:

$$\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-9}; \quad \text{PP}_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-7}.$$

Исходя из этого можно вычислить, какие концентрации иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ необходимы для начала осаждения оксалатов кальция и бария. Обозначим концентрацию оксалат-иона, необходимую для осаждения оксалата кальция, через $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$, а для осаждения оксалата бария — соответственно через $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{BaC}_2\text{O}_4}$. Тогда можно написать:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} / [\text{Ca}^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-9} / 10^{-1} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = \text{PP}_{\text{BaC}_2\text{O}_4} / [\text{Ba}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-7} / 10^{-1} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, для начала осаждения оксалата кальция требуется концентрация оксалат-иона $2,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а для осаждения оксалата бария — гораздо большая концентрация иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ равная $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Первым из смеси будет осаждаться оксалат кальция, для которого произведение растворимости достигается раньше, чем для оксалата бария.

§ 1.8. Роль амфотерности гидроксидов в химическом анализе

Кислородсодержащие кислоты и все основания рассматривают как продукты взаимодействия оксидов с водой и считают гидроксидами. Состав любого гидроксида можно выразить формулой $R(\text{OH})_x$, где R — центральный ион, а OH — гидроксид-ион. Отнесение гидроксида к классу оснований или кислот зависит от типа диссоциации его молекул в водном растворе.

Полярные молекулы при растворении в воде диссоциируют по месту наиболее полярной связи. Например, в молекуле серной кислоты наиболее полярны связи O—H и диссоциация происходит с отщеплением катионов H⁺. В молекуле гидроксида аммония наиболее полярная связь O—NH₄⁺ и соединение диссоциирует с образованием гидроксид-ионов OH⁻. Катион H⁺ отщепляется тем легче, чем полярнее связь между атомом водорода и остальной частью молекулы. Например, в водных растворах катионы водорода легко отщепляются от молекул HCl. Труднее отщепляются от молекул уксусной кислоты HCH₃COO, незначительно — от молекул фенола C₆H₅OH и практически не отщепляются от молекул этанола C₂H₅OH. В углеводородных радикалах связи C—H настолько малополярны, что диссоциация по месту таких связей вообще не происходит.

Все основания диссоциируют с отщеплением гидроксид-ионов:



Так диссоциируют гидроксиды, у которых связь между центральным ионом R и кислородом менее прочна, т. е. более полярна, чем между кислородом и водородом в гидроксид-ионе.

Диссоциацию по типу кислоты изображают схемой



Так диссоциируют молекулы гидроксидов, у которых связь между кислородом и водородом более полярна и менее прочна, чем между центральным ионом R и кислородом.

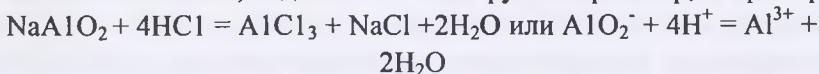
Амфотерные гидроксиды совмещают в себе свойства кислот и оснований. Они взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями, образуя соль и воду. Молекулы их диссоциируют и по типу основания, и по типу кислоты:



В амфотерных гидроксидов связь между ионом R и кислородом так же непрочна, как и между кислородом и водородом, полярность этих связей примерно одинакова.

Амфотерность гидроксидов широко используют для разделения смесей ионов, а также при выполнении отдельных реакций на Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺ и другие ионы. Так, отделение Al³⁺, Cr³⁺ и Zn²⁺ от остальных катионов 3-й группы (по щелочному методу)

основано на различном характере гидроксидов. Сначала при действии гидроксида натрия (на холodu) все катионы 3-й группы осаждаются в виде гидроксидов, но при добавлении избытка щелочи гидроксиды алюминия, хрома и цинка растворяются с образованием анионов AlO_2^- , CrO_2^- и ZnO_2^{2-} . Гидроксиды других катионов 3-й группы остаются в осадке и легко могут быть отделены от раствора. Далее алюминат- и цинкат-ионы переводят в катионы Al^{3+} и Zn^{2+} , подкисляя анализируемый раствор, например:

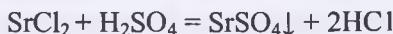


После этого обнаруживают Al^{3+} действием NH_4OH в присутствии хлорида аммония, предотвращающего выпадение гидроксида цинка. При выполнении этой реакции избыток NH_4OH недопустим, так как гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ может снова раствориться с образованием AlO_2^- .

§ 1.9. Направление протекания обменных реакций

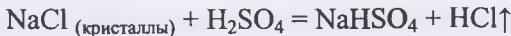
Реакции обмена используют в качественном анализе. Направление их зависит от ряда факторов. Так, реакции обмена ионов протекают слева направо:

а) если одно из образующихся веществ мало растворимо например:

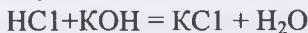


Сульфат стронция имеет столь небольшую величину ПР, что оно сильно превышается и достигается полное осаждение. Когда получается несколько малорастворимых электролитов, первым выпадает наименее растворимый из них;

б) при образовании летучих соединений, например:



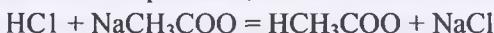
в) при образовании малодиссоциирующих соединений, комплексных ионов. Так, при реакции нейтрализации



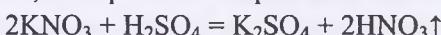
ионы H^+ и OH^- , соединяясь, дают малодиссоциирующие молекулы воды. Из рассмотренных примеров вытекает следующее: обязательным условием течения обменных реакций до конца

является удаление из раствора каких-нибудь ионов вследствие образования вещества малорастворимого, летучего или малодиссоциирующего.

Закономерности течения обменных реакций используют для выполнения различных аналитических операций. Иногда бывает необходимо заменить в растворе сильную минеральную кислоту слабой, как, например, при обнаружении иона K^+ действием винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$. Достигается это в результате образования малодиссоциирующих электролитов, т. е. слабых кислот:



Часто для анализа нежелательно присутствие ионов NO_3^- обладающих окислительными свойствами. Тогда раствор, содержащий нитраты, выпаривают с серной кислотой



и пары азотной кислоты улетучиваются из раствора.

Для получения какой-нибудь кислоты (например HCl) из соли действуют на нее другой кислотой, но менее летучей (чаще всего серной).

Сильное основание можно заменить в испытуемом растворе слабым основанием, действуя на него солью аммония:



Этот прием также применяют в качественном анализе.

§ 1.10. Комплексные соединения в химическом анализе

Способность образовать комплексные соединения наиболее сильно выражена у d -элементов больших периодов периодической системы. Естественно, при анализе их смесей комплексообразование должно играть важную роль.

Согласно координационной теории Вернера, молекула комплексного соединения содержит центральный ион, несущий обычно положительный заряд и называемый комплексообразователем. Он удерживает (координирует) в непосредственной близости некоторое число ионов с противоположным зарядом (или полярных молекул), называемых лигандами (или аддендами). Ион-комплексообразователь и лиганда составляют вместе так называемую внутреннюю координационную

сферу. Остальные, более удаленные от комплексообразователя ионы образуют внешнюю сферу. В формулах комплексных соединений внутреннюю координационную сферу ограничивают квадратными скобками. Так, в молекуле гексациано-феррата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ комплексообразователем является ион Fe^{3+} , лигандами — ионы CN^- , во внешней сфере находятся катионы K^+ . Ионы внешней сферы легко отщепляются при диссоциации комплексного соединения:



Поэтому говорят, что с комплексообразователем они связаны ионо- генно. Лиганды удерживаются центральным ионом болееочно (не ионогенно), образуя почти не диссоциирующий комплексный анион $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Число ионов или полярных молекул, координируемое комплексо- образователем во внутренней сфере, называют координационным числом. У большинства комплексообразователей (Pt^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и др.) оно равно 6. Но в координационно ненасыщенных соединениях комплексообразователь может не проявлять максимального координационного числа. Например, ион $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ является координационно насыщенным, а ион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ координационно ненасыщенным.

Заряд любого комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов простых ионов. Например, для $[Fe(CN)_6]^{3-}$ заряд находят так: $(+3) + (-6) = -3$. Если же лиганда — электронейтральные молекулы (NH_3 , H_2O , NO , H_2O_2 и др.), то заряд комплексного иона равен заряду самого комплексообразователя. Так, заряд катиона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, содержащего в качестве лигандов четыре молекулы аммиака, равен заряду иона Cu^{2+} .

Комплексы и осаждение. Нередко в ходе анализа необходимо разрушить комплексное соединение. Достигается это различными способами.

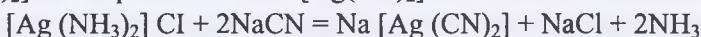
1. Ион-комплексообразователь связывают в малорастворимое соединение, произведение растворимости которого гораздо меньше чем константа нестойкости комплексного иона. Общеизвестный пример:

$K_{[Ag(CN)_2]} = 1 \cdot 10^{-21}$, а ПР_{Ag2S}= $1,6 \cdot 10^{-49}$. Поэтому при действие на раствор комплексной соли каким-нибудь сульфидом ион-комплексообразователь Ag^+ связывается в малорастворимый сульфид серебра, выпадающий в осадок:



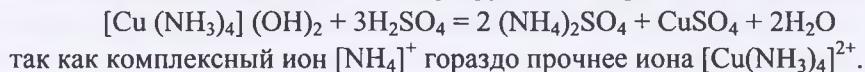
Чем больше константа нестойкости комплексного иона и чем меньше произведение растворимости получающегося соединения, тем легче разрушается комплекс.

2. Образование более прочных комплексов при добавлении тех или иных реагентов. Например, цианиды разрушают $[Ag(NH_3)_2]Cl$ с образованием $Na[Ag(CN)_2]$:



Разрушение аммиаката хлорида серебра обусловлено в этом случае тем, что $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$, а $K_{[Ag(CN)_2]} = 1 \cdot 10^{-21}$, т. е. второй комплексный ион во много раз прочнее первого.

Аналогично аммиакат меди разрушается серной кислотой:



3. При действии азотной кислоты на диаммиакат хлорида серебра ион-комплексообразователь Ag^+ не только связывается в малорастворимый хлорид $AgCl$, но и получается прочный комплексный ион NH_4^+ :



Двойные соли, например $KAl(SO_4)_2$, $KCr(SO_4)_2$ и т. п., также считают комплексными соединениями, но с малоустойчивой внутренней сферой.

На комплексообразовании основаны весьма чувствительные и нередко селективные реакции обнаружения различных ионов. Например, ион Fe^{3+} можно обнаружить в виде берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Катион Co^{2+} образует комплексные соединения $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ и $Co[Hg(SCN)_4]$. Некоторые аналитические реакции основаны на образовании катионами комплексных соединений с органическими реагентами

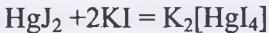
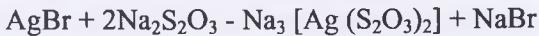
Комpleксы и разделение ионов. Комплексообразование имеет значение в анализе не только для обнаружения отдельных ионов, но и для их разделения. Если на смесь катионов 3-й группы

подействовать гидроксидом аммония в присутствии хлорида аммония, та осаждаются не все ионы. Поскольку хлорид аммония сильно подавляет диссоциацию NH_4OH , концентрация ионов OH^- в растворе оказывается достаточной, чтобы превысить произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, но не достаточной для осаждения ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . При действии NH_4OH они образуют прочные комплексные катионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Таким образом, удается отделить трехзарядные ионы 3-й группы от всех двухзарядных.

Комплексообразование используют, кроме того, для так называемой маскировки ионов. Если ион Fe^{3+} , присутствуя в растворе, мешает обнаружению других катионов (например, Co^{2+}), то не обязательно осаждать его в виде гидроксида железа (III). Можно связать Fe^{3+} в прочный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ действием ортофосфорной кислоты или в комплексный ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ действуя фторидом аммония. Концентрация Fe^{3+} в растворе настолько понижается, что он не мешает обнаружению других ионов. Довольно прочные комплексы Fe^{3+} образует также с винной и лимонной кислотами.

Комплексы и растворение веществ.

Комплексообразование используют также для перевода в раствор некоторых малорастворимых веществ (AgCl , AgBr , HgI_2 , BaSO_4). Для этого применяют растворы аммиака, тиосульфатов, иодидов, цианидов, комплексона III, например:

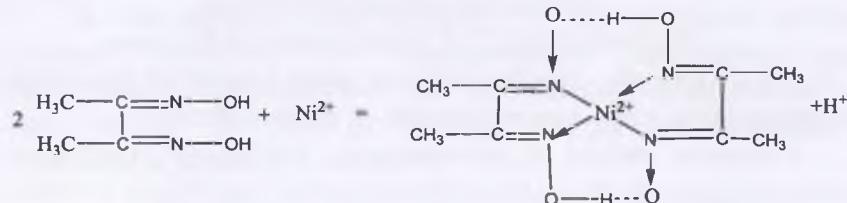


Растворители такого типа — это также щавелевая кислота, оксикислоты (винная и лимонная кислоты), некоторые другие органические соединения.

Внутрикомплексные соединения широко применяются в анализе- благодаря их яркой окраске, малой диссоциации, малой растворимости. В зависимости от состава или характера связей между атомными группами и комплексообразователем различают несколько типов внутрикомплексных соединений.

Внутрикомплексные соединения — незэлектролиты. Соединения этого типа не имеют внешней сферы, а внутренняя координационная сфера не имеет заряда. Ион-комплексообразователь всегда окружен кольчатаими группировками органических молекул и как бы «втянут» внутрь. Обычно получают пяти- или шестичленные циклы.

Классическим примером внутрикомплексных соединений такого типа может служить диметилглиоксимат никеля Ni^{2+} ярко-красный малорастворимый осадок. При взаимодействии с диметилглиоксимом катион никеля вытесняет водород из оксимной группы каждой молекулы, а с двумя другими оксимными группами соединяется координативно (главные, валентности обозначены в формуле черточками, а координативные — стрелками):



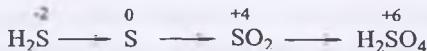
Аналогичные внутрикомплексные соединения образуют с катионами металлов реактив Ильинского и 8-оксихинолин.

§ 1.11. Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции) в химическом анализе

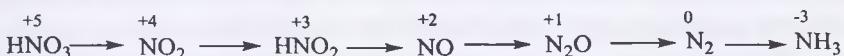
Химические реакции, при которых электроны переходят от одних атомов или ионов к другим, называются окислительно-восстановительными (редокс-реакциями).

Электронные представления об окислительно-восстановительных процессах, введенные Л. В. Писаржевским и Я. И. Михайленко, рассматриваются в курсе неорганической химии. Перечислим основные теоретические положения, касающиеся реакций окисления — восстановления.

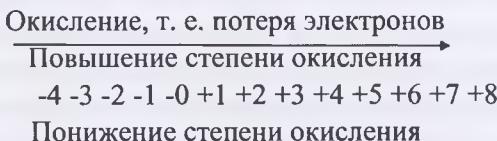
Окислением называют процесс потери электронов атомом или ионом. Например, окисление имеет место при следующих превращениях:



Восстановлением называют процесс приобретения электронов атомом или ионом, например:



Обобщенно изменение окислительных чисел элементов в окислительно-восстановительных реакциях можно изобразить следующей схемой:

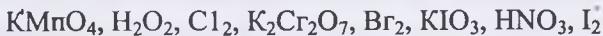


Восстановление, т. е. приобретение электронов

Следовательно, при окислении степени окисления элементов увеличиваются, а при восстановлении — уменьшаются.

Процессы потери и приобретения электронов неразрывно связаны друг с другом и представляют собой как бы две стороны реакции окисления — восстановления (обмена электронами). Вещества, атомы или ионы, которых в ходе реакции приобретают электроны, называют окислителями (акцепторами электронов). И, наоборот, вещества, атомы или ионы которых теряют электроны, являются восстановителями (донорами электронов).

Окислительные или восстановительные свойства выражены у различных веществ неодинаково. По сравнительной способности отдавать или приобретать электроны вещества располагают в ряд окислителей или восстановителей. Вот ряд наиболее распространенных окислителей:



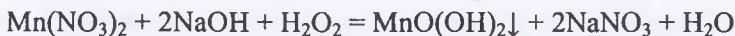
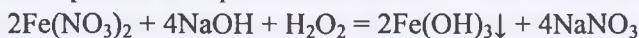
Чем левее в этом ряду расположено вещество, тем сильнее выражено у него окислительное действие. Восстановительные свойства важнейших восстановителей усиливаются в ряду слева направо:



Окисление — восстановление в химическом анализе анализ смесей некоторых катионов (2—1-й аналитических групп) основан только на реакциях обмена, так как заряд их постоянен. При анализе смеси других катионов (5—3-й групп), большинство которых обладает переменной валентностью, используют реакции окисления — восстановления.

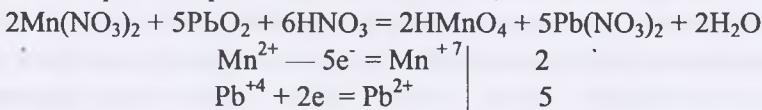
В качестве окислителей чаще всего применяют хлорную воду, пероксид водорода H_2O_2 в щелочной среде, азотную кислоту и нитраты, дихромат $K_2Cr_2O_7$ и перманганат калия $KMnO_4$, оксид свинца (IV) PbO_2 , некоторые другие. Из восстановителей наиболее широко используют металлы (Zn , Fe , Al), пероксид водорода в кислой-среде, хлорид олова (II) $SnCl_2$, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, сернистую кислоту H_2SO_3 , сероводород H_2S и другие вещества.

В ходе анализа смеси катионов 3-й аналитической группы реакции окисления — восстановления используют для обнаружения и отделения Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} . Например, отделяя Fe^{2+} и Mn^{2+} от Zn^{2+} и Al^{3+} , их окисляют пероксидом водорода в присутствии гидроксида натрия:



Образующиеся при этом гидроксиды выпадают в осадок и могут быть легко отделены от раствора, содержащего алюминий и цинк в виде AlO_2^- и ZnO_2^{2-} .

Некоторые окислительно-восстановительные реакции служат для обнаружения отдельных ионов. Например, обнаружение Mn^{2+} основано на окислении его оксидом свинца (IV) в азотнокислой или сернокислой среде до фиолетового иона MnO_4^- :



Из катионов 3-й группы роль восстановителей играют Mn^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{2+} , так как, имея низшую степень окисления, они еще способны отдавать электроны атомам других веществ. Ионы, в которых эти элементы проявляют высшую степень окисления (MnO_4^- , CrO_4^{2-} или $Cr_2O_7^{2-}$), ведут себя в реакциях только как окислители.

§1.12. Коллоидные растворы в химическом анализе

Образование коллоидных растворов, характерное для сульфидов многих катионов 3-й аналитической группы, затрудняет разделение и обнаружение отдельных ионов. Так, сульфид никеля при его получении действием сульфида аммония на раствор соли Ni^{2+} иногда не выпадает в осадок и не может быть отцентрифужирован, так как находится в виде коллоидных частиц. Помимо сульфида никеля в коллоидном состоянии часто находятся гидроксид железа (III), сульфид мышьяка и некоторые другие вещества.

Английский ученый Грэм (1861) установил, что соли, основания, кислоты, образующие кристаллы, в растворенном состоянии легко проходят через полупроницаемые перегородки, тогда как смолообразные или клееподобные вещества в растворе не проходят через них. Первые вещества были названы кристаллоидами (от слова кристалл), а вторые — коллоидами (от греческого слова колла — клей). Грэм предложил разделить все вещества на эти два класса. В дальнейшем русские ученые И. Г. Борщев (1869) и П. П. Веймарн (1904) показали, что следует различать не коллоиды и кристаллоиды как противоположные типы веществ, а коллоидное и кристаллоидное состояния вещества. Все вещества в зависимости от условий (природы растворителя, концентрации, температуры и др.) могут существовать как в коллоидном, так и в кристаллоидном состояниях.

Всякая дисперсная система состоит из мелкораздробленного вещества, более или менее равномерно распределенного в каком-нибудь другом веществе. При этом мелкораздробленное вещество называют дисперсной фазой системы, а растворитель — дисперсионной средой. Поскольку как дисперсная фаза, так и дисперсионная среда могут быть твердыми, жидкими и газообразными, различают девять типов дисперсных систем. Наибольшее значение имеют дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. Среди них в зависимости от степени раздробления дисперсной фазы различают грубодисперсные системы, собственно коллоидные растворы и истинные растворы.

Грубодисперсными называют системы, в которых диаметр частиц более 100 нанометров (нм). К ним относят суспензии и эмульсии. Например в глинистой суспензии вода — дисперсионная среда, а частицы глины — дисперсная фаза. В молоке, которое представляет собой эмульсию, дисперсионная среда — также вода, а дисперсная фаза — частицы жира. Грубодисперсные системы неоднородны и непрозрачны. Неоднородность их заметна невооруженным глазом. Дисперсную фазу из этих систем можно выделить фильтрованием или другими способами.

Коллоидные растворы, или золи — это дисперсные системы с диаметром частиц от 100 до 1 нм. Известны коллоидные растворы кремниевой кислоты, сульфида мышьяка (III), гидроксида железа (III) и др. Все золи прозрачны, неоднородность их нельзя обнаружить невооруженным глазом или с помощью обычного микроскопа. Однако она может быть установлена с помощью эффекта Тиндаля или ультрамикроскопа.

Эффект Тиндаля наблюдается, когда через коллоидный раствор, находящийся в темноте, пропускают пучок сходящихся световых лучей. Коллоидные частицы рассеивают свет и в жидкости возникает освещенный конус — наблюдается опалесценция. В ультрамикроскопе коллоидные частицы можно обнаружить по светорассеянию попадающих на них лучей, так как раствор освещается сбоку. Подобно этому на пути солнечного луча в затемненной комнате заметно мерцание отдельных пылинок.

Истинные растворы представляют собой молекулярно-ионные системы с диаметром частиц меньше 1 нм; при таких размерах частиц исчезает разница между дисперской фазой и дисперсионной средой. Это растворы совершенно однородны и «оптически пустые» — неоднородность их не обнаруживается даже с помощью ультрамикроскопа.

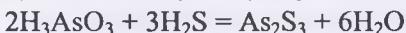
Различают дисперсионные и конденсационные способы получения коллоидных растворов.

Дисперсионные способы состоят в диспергировании, т. е. измельчении крупных частиц вещества. При достаточно продолжительном соприкосновении яичного белка, желатины или гуммиарабика с водой получают коллоидные растворы этих

веществ. Однако чаще приходится дробить вещество при помощи коллоидной мельницы. Так получают в технике коллоидные растворы некоторых красок, наполнителей для бумаги и резины.

Конденсационные способы получения коллоидных растворов называют так потому, что образованию коллоидных частиц предшествует получение молекул (или атомов) вещества, которые затем конденсируются в более крупные агрегаты. Например, если электроды погруженные в воду серебряные проволочки пропускать электрический ток, то возникает электрическая дуга, под действием которой металл испаряется в виде атомов. Затем они конденсируются в крупные частицы и получается коллоидный раствор серебра.

Более распространен другой способ получения коллоидных растворов. Если через раствор мышьяковистой кислоты пропускать сероводород, то образуются молекулы сульфида мышьяка (III)



которые далее конденсируются в коллоидные частицы и получается золь золотистого цвета. В уравнении реакции формулу вещества, образующего коллоидную частицу, заключают в рамку (или в квадратные скобки).

Если к кипящей дистиллированной воде прибавлять по каплям раствор хлорида железа (III), то идет гидролиз:



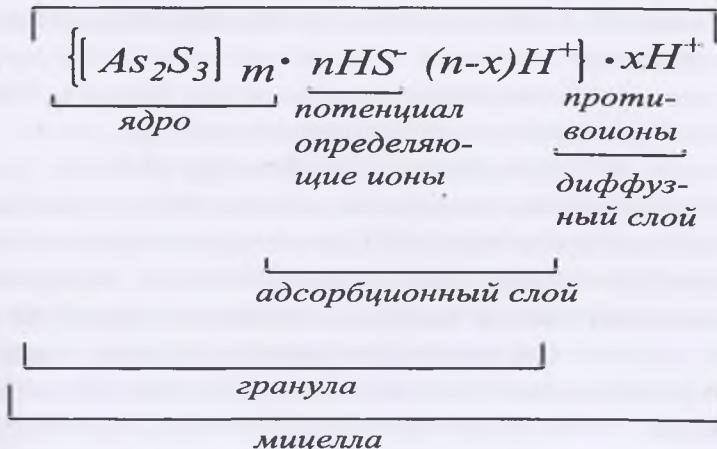
Молекулы гидроксида железа конденсируются в коллоидные частицы; полученный золь имеет цвет крепкого чая.

Размеры и форму коллоидных частиц изучают в электронном микроскопе. Коллоидные частицы представляют собой сложные агрегаты, состоящие из многих атомов и молекул. Так, коллоидные частицы металлов содержат сотни атомов, коллоидная частица мыла объединяет от 20 до 50 молекул, а коллоидная частица гидрооксида железа — 300—400 молекул.

Молекулы некоторых белков так же велики, как коллоидные частицы, и по этой причине не проходят через полупроницаемые перегородки (например, масса молекулы гемоглобина крови составляет 68 100 а.е.м). Такие молекулы ведут себя как коллоидные частицы.

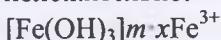
Коллоидные растворы устойчивы: они не разрушаются долгое время, существуют месяцы и даже годы. Дисперсная фаза, состоящая из малорастворимых веществ, не выпадает в осадок, хотя, сталкиваясь, коллоидные частицы должны были бы слипаться, укрупняться, оседать под действием силы тяжести. Коллоидные частицы гидроксидов металлов, гемоглобина, некоторых красок заряжены положительно и передвигаются к катоду. Другие коллоидные частицы (металлов, сульфидов, металлов) перемещаются к аноду и имеют отрицательный заряд. Все коллоидные частицы в растворе заряжены одноименно, чем и обусловлено их взаимное отталкивание, препятствующее укрупнению частиц и обеспечивающее устойчивость коллоидных систем.

Коллоидные частицы приобретают заряд, адсорбируя ионы электролитов из раствора. Выше говорилось, что коллоидный раствор сульфида мышьяка (III) получается при действии сероводорода на раствор мышьяковистой кислоты. При этом ядра коллоидных частиц адсорбируют своей поверхностью анионы HS^- из раствора и превращаются в отрицательно заряженные гранулы. Но в целом коллоидная мицелла остается электронейтральной, так как отрицательный заряд гранулы нейтрализуется притягиваемыми противо-ионами водорода H^+ . Схема коллоидной мицеллы сульфида мышьяка (III)

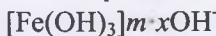


Адсорбционный слой состоит из nHS^- потенциал определяющего (который придаёт отрицательный заряд коллоидной частице) и ($n-x$) H^+ противоиона, а диффузный слой из xH^+ .

Заряд гранулы коллоидной мицеллы зависит от условий ее образования. Например, при получении золя гидроксида железа (III) гидролизом хлорида железа (III) ядро сорбирует ионы Fe^{3+} (или FeO^{+}) и гранула заряжается положительно:



Из щелочного раствора ядро мицеллы сорбирует гидроксид-анионы и гранула приобретает отрицательный заряд:

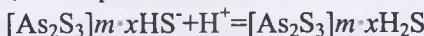


Чтобы вызвать коагуляцию золя, нужно создать условия, при которых гранулы будут терять заряд. Важнейшим методом разрушения золей является прибавление к ним так называемых электролитов-коагуляторов. При этом ион, вызывающий коагуляцию, должен иметь заряд, противоположный заряду самой ядро коллоидной частицы. Например, если к золю гидроксида железа прибавить немного $NaOH$, то ионы OH^- нейтрализуют положительно заряженные гранулы:



Электронейтральные частицы золя $Fe(OH)_3$, сталкиваясь друг с другом, слипаются в более крупные агрегаты. Происходит коагуляция золя, а затем и оседание хлопьев гидроксида железа (III) — седimentация.

Аналогично коагулирует золь сульфида мышьяка (III) при добавлении кислоты, т. е. при введении ионов H^+ :



В качестве электролитов-коагуляторов обычно предпочитают аммонийные соли, так как ион NH_4^+ не мешает выполнению анализа и может быть удален прокаливанием. Если же образующийся осадок не растворим в кислотах, то электролитом-коагулятором может служить хлороводородная кислота. Нередко осажденные вещества переходят в коллоидное состояние при промывании — пептизация. Такие осадки промывают не водой, а разбавленным раствором электролита-коагулятора, например соли аммония.

Другое условие коагуляции золей — нагревание. Катионы 3-й аналитической группы осаждают сульфидом аммония из нагретого раствора в присутствии гидроксида аммония и электролита-коагулятора — хлорида аммония. Соблюдение этих условий предотвращает образование коллоидных растворов и обеспечивает полное осаждение ионов. Осадок промывают также разбавленным раствором хлорида или нитрата аммония.

Коагуляция происходит и при смешении коллоидных растворов с разноименно заряженными частицами (например, золей сульфида мышьяка и гидроксида железа), при испарении растворителя, вымораживании, действии радиоактивного излучения.

При коагуляции некоторых золей в осадок увлекается много растворителя. Их называют лиофильными (от греческого — «любящие жидкость») или, если растворителем служит вода, гидрофильными. К лиофильным относят коллоидные растворы белка, желатины, животного клея, крахмала и других веществ. Коагулируют они с образованием студня (органического вещества), или геля (неорганического вещества). Соответственно и процесс коагуляции их называют застудневанием или же латинизацией. При хранении гели «стареют» — уменьшаются в объеме, выделяют растворитель, т. е. происходит синерезис. Но лиофильные коллоиды обратимы; при устранении условий, вызвавших коагуляцию, и добавлении растворителя студни снова превращается в золь (например, у желатины, животного клея). Процесс, обратный коагуляции, называют пептизацией.

Иногда при коагуляции золей осаждаются порошки или хлопья, почти недерживающие растворителя. Так ведут себя лиофобные (от греческого — «не любящие жидкости») коллоиды или в случае водных растворов — гидрофобные. К ним относятся золи металлов, сульфидов металлов, некоторых солей. Лиофобные (гидрофобные) золи не обратимы, осадки их, гели как правило, не переходят в золи при добавлении растворителя.

Коллоидное состояние вещества чаще всего осложняет анализ, влечет за собой ошибки. Но иногда свойство соединения образовать золи используют для повышения чувствительности или

селективности реакций. Некоторые гидроксиды дают плохо различимые коллоидные осадки. В этих случаях к раствору прибавляют немного красителя. Коллоидные частицы получающегося гидроксида адсорбируют краситель и осадок становится хорошо заметным.

Катионы 2-й и 3-й аналитических групп, а также ион Mg^{2+} образуют с анионом PO_4^{3-} малорастворимые осадки. Поэтому присутствие в растворе иона PO_4^{3-} мешает отделению ионов 3-й группы от 2-й. Иногда ионы PO_4^{3-} удаляют с помощью метаоловянной кислоты H_2SnO_3 , которая, находясь в коллоидном состоянии, адсорбирует ионы PO_4^{3-} на своей поверхности, а выпадая в осадок, выводит их из раствора.

§1.13. Разделение и концентрирование веществ в химическом анализе

В химическом анализе используют не только реакции обнаружения или определения ионов, но также реакции отделения их друг от друга. Для отделения, выделения (идентификации) и концентрирования веществ или ионов применяют особые методы. К ним относятся химические методы фракционного осаждения и соосаждения, различные виды хроматографии, экстракция органическими растворителями, возгонка, дистилляция (т. е. отгонка летучих компонентов).

Применение химического осаждения и соосаждения химическое фракционное осаждение применяют для разделения смесей ионов, образующих однотипные соли различной растворимости, такие, как сульфаты и хроматы бария и кальция, сульфиды ряда металлов (при определенном pH раствора).

В качественном химическом анализе для разделения смесей катионов служат неорганические групповые реагенты

Для концентрирования ионов используют соосаждение — один из наиболее простых и эффективных методов. В раствор, содержащий следы определяемого иона, вводят катион (или анион), который и осаждают подходящим реагентом в виде малорастворимого соединения. При этом соосаждаются и следы определяемого иона. Таким образом, получающийся осадок играет

роль коллектора, т. е. собирателя определяемых ионов. Установлено, что обычно чем меньше концентрация обнаруживаемого иона в растворе, тем полнее он сорбируется коллектором. Причины соосаждения определяемых ионов с коллекторами различны: адсорбция соосаждаемых ионов (или соединений) на поверхности частиц коллектора, ионный обмен, образование твердых растворов.

В аналитической практике используют малорастворимые соосадители, как неорганические (гидроксиды алюминия и железа), так и органические (метилового фиолетового, метилового оранжевого; нафталина и др). Предпочтение отдается органическим соосадителям, которые позволяют выделять определяемые ионы из растворов с концентрацией до $1:10^{13}$ и характеризуются высокой селективностью. Кроме того, органические соосадители легче озолятся.

Метод соосаждения используется при определении содержания урана в морской воде. Непосредственное определение урана в воде или в ее сухом остатке невозможно. Однако, с помощью неорганических соосадителей удается концентрировать уран из морской воды. Наилучшие результаты дает применение в этих целях некоторых органических соосадителей. Осадок отфильтровывают и озоляют, выделенный из морской воды уран оказывается в золе.

Осадочная сорбция (хроматография) основана на различной растворимости осадков, образуемых компонентами анализируемой смеси при соприкосновении с реагентами, нанесенными на дисперсный носитель.

Колонки, применяемые в осадочной хроматографии, состоят из инертного носителя и реагента-осадителя. Приготавливают хроматографическую колонку либо механическим растиранием носителя с осадителем, либо пропитыванием носителя раствором осадителя (с последующим высушиванием или без него).

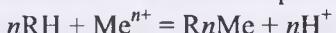
Реактив-осадитель образует с компонентами анализируемой смеси осадки, которые из-за различной растворимости располагаются в определенной последовательности по высоте колонки.

Получение осадочных хроматограмм не вызывает особых затруднений. Например, смешивают оксид алюминия (инертный носитель) с иодидом натрия (осадитель) в соотношении по массе 9:1. Наполняют смесью стеклянную трубку и медленно пропускают через нее раствор, содержащий нитраты ртути (II) и свинца (II). По мере фильтрования раствора катионы ртути (II) и свинца (II) взаимодействуют с иодидом натрия, образуются малорастворимые иодиды. При этом хуже растворяющийся иодид ртути задерживается в верхней части колонки, а иодид свинца продвигается в ее нижнюю часть. Осадочная хроматограмма имеет следующий вид: в верхней части колонки хорошо заметна оранжево-красная зона HgJ_2 , а ниже — желтая зона PbJ_2 .

Для концентрирования ионов методом **ионного обмена** используют так называемые ионообменные смолы (иониты). Одни из них поглощают из раствора катионы и называются катионитами, другие сорбируют анионы и именуются анионитами.

Катиониты содержат активные функциональные группы — SO_3H , $-COOH$ или $-OH$ (фенольная группа), которые прочно связаны со скелетом смолы. Подвижными, т. е. обменными, остаются только ионы водорода этих групп (Н-форма катионита) или заместившие их катионы (солевая форма). У анионитов обменными являются гидроксид-ионы. Из смол химического производства чаще всего применяют катиониты КУ-1, КУ-2, КУ-23 и аниониты АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АВ-17. Ионный обмен подчиняется закону действия масс и происходит в эквивалентных количествах.

Сущность катионного обмена можно выразить схемой

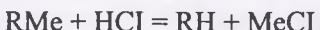


где R — нерастворимый органический радикал смолы; Mn^+ — катион, присутствующий в растворе (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} и др.).

Как правило, чем больше заряд катиона и чем меньше его радиус, тем прочнее он удерживается катионитом.

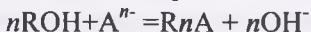
Присутствие аниона PO_4^{3-} сильно затрудняет обнаружение в растворе катионов Fe^{3+} , Al^{3+} и некоторых других. Отделение PO_4^{3-} достигается с помощью ионного обмена гораздо проще, чем обычными аналитическими приемами. Для этого достаточно

пропустить анализируемый раствор через хроматографическую колонку, т. е. трубку, наполненную катионитом в Н-форме. При этом катионы поглощаются смолой, а ион PO_4^{3-} (как и другие анионы) не сорбируется катионитом и отбрасывается с фильтратом. Например: Чтобы полностью удалить примеси фосфат-иона, колонку промывают водой. Затем сорбированные катионы вытесняют из колонки, пропуская через нее хлороводородную кислоту. Этот процесс, называемый регенерацией, происходит по схеме



Регенерированный таким способом катионит снова пригоден для работы. Полученный же при этом фильтрат испытывают на присутствие катионов обычными методами, так как мешающего иона PO_4^{3-} в растворе больше нет.

Сущность анионного обмена выражается схемой



где R — нерастворимый органический радикал анионита; Aⁿ⁻ - анион, присутствующий в растворе (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.). Например:



Ионный обмен широко используют для концентрирования катионов и анионов из разбавленных растворов. Для этого сначала большой объем очень разбавленного раствора (несколько литров) пропускают через слой катионита, сорбирующего все катионы. Затем вытесняют их из катионита возможно меньшим объемом хлороводородной кислоты, т. е. получают фильтрат объемом в несколько миллилитров. Таким образом удается повысить концентрацию определяемых ионов в десятки и сотни раз. Ионный обмен наряду с другими методами (экстрагирование, дистилляция, электролиз, зонная плавка) приобрел большое значение в техническом анализе для концентрирования примесей перед определением их в сверхчистых материалах. Это позволяет увеличить чувствительность оптических методов анализа.

В сельскохозяйственном анализе ионообменное концентрирование применяют перед количественным определением микроэлементов или «инсектофунгицидных» ионов.

В качественном анализе ионы концентрируют перед выполнением микрокристаллоскопических реакций. Процесс ведут либо в статических условиях, внося зерна ионита в исследуемый раствор, либо в динамических, пропуская анализируемый раствор через «колонку» — трубку, наполненную ионитом. При этом каждое зерно ионита накапливает в себе обнаруживаемый ион.

Концентрирование ионов в статических условиях несложно. Переносят 2—3 мл испытуемого раствора в фарфоровый тигель. Для поглощения катионов прибавляют 35—40 набухших зерен катионита (КУ-2, КУ-1 или КУ-23) в виде двух капель суспензии, а для извлечения анионов — такое же количество зерен анионита (АВ-17, АВ-16 или ЭДЭ-10П). Перемешивают содержимое тигля стеклянной палочкой 5 мин, сливают жидкость, а зерна ионита, адсорбировавшие обнаруживаемый ион, помещают в каплю реактива и наблюдают форму и цвет образовавшихся кристаллов. Этот метод позволяет повысить чувствительность многих реакций в десятки раз. Повышение чувствительности реакций с помощью Н-катионитов приведены в таблице.

Таблица 3

Обнаруживаемый ион	Образующееся соединение	Чувствительность реакции (минимальная концентрация)			Кратность повышения чувствительности реакции	
		без применения катионита	с использованием катионита			
			в статических условиях	в динамических условиях		
K ⁺	K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]	1 : 7000	1:350 000	—	50	
Mg ²⁺	NH ₄ MgPO ₄₋₆ H ₂ O	1 : 80 000	—	1:3 000 000	38	
Ba ²⁺	BaCrO ₄	1 : 12 500	—	1 : 100 000	8	
Ba ²⁺	BaC ₂ O ₄	1: 2 000	1 : 25 000	—	12,5	
Ca ²⁺	CaS _{0,2} H ₂ O	1: 25 000	1:1000 000	—	40	
Zn ²⁺	Zn[Hg(SCN) ₄]	1: 10 000	1: 160 000	1: 1000 000	16-100	
Co ²⁺	Co[Hg(SCN) ₄]	1: 5 000	—	1 : 200 000	40	
Cu ²⁺	Cu[Hg(SCN) ₄]	1:10 000	1:400 000	1:1000 000	40-100	

В количественном химическом анализе ионообменная хроматография используется главным образом для разделения смесей ионов. С помощью ионообменной хроматографии удается разделить смеси таких близких по свойствам элементов, как лантаноиды, а также смеси щелочных и щелочноземельных металлов. При этом применяют растворы солей лимонной, винной и других кислот, которые образуют с отдельными лантаноидами комплексные анионы. Последние обладают различной прочностью и различной сорбируемостью, что и используют для разделения.

Имеются и другие возможности использования комплексообразования для хроматографического разделения смесей ионов. Раствор, содержащий несколько видов катионов, пропускают через колонку Н-катионита и все они поглощаются ионообменной смолой. Затем через колонку пропускают промывную жидкость, которая с одним из поглощенных катионов образует отрицательно заряженные комплексные ионы. Последние не задерживаются катионитом и проходят в фильтрат.

Например, если через колонку Н-катионита КУ-2 пропустить раствор, содержащий катионы Pb^{2+} и Cu^{2+} , то они поглощаются смолой. При последующем промывании колонки смесью винной кислоты и концентрированного аммиака свинец входит в состав комплексных анионов, например $[Pb(HC_4H_4O_6)_3]^-$, которые не задерживаются катионитом и вымываются в фильтрат, где свинец и определяют количественно. Медь образует с аммиаком промывной жидкости положительно заряженные комплексы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, которые удерживаются катионитом, но их можно вымыть из катионита хлороводородной кислотой.

Можно поступить и иначе: к раствору, содержащему катионы Pb^{2+} и Cu^{2+} , сначала прибавить смесь винной кислоты с аммиаком и перевести простые катионы в разноименно заряженные комплексные ионы, а затем пропускать жидкость через Н-катионит. При этом комплексные анионы $[Pb(HC_4H_4O_6)_3]^-$ будут переходить в фильтрат, а комплексные катионы тетрааммиаката меди — задерживаться катионитом.

Комплексообразование используют и для разделения металлов на анионитах. Например, если через анионит АВ-17 в цитратной

форме (т. е. насыщенный анионами лимонной кислоты $C_6H_5O_7^{3-}$) пропускать раствор, содержащий катионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , то первые три катиона не попадут в фильтрат. Они образуют с цитрат-ионами комплексные анионы, например $[Fe(C_6H_5O_7)_2]^{3-}$, $[Cu(C_6H_5O_7)]^-$, $[Ni(C_6H_5O_7)]^-$, задерживаемые анионитом. Катионы щелочноземельных металлов и магния не образуют отрицательно заряженных комплексов с цитрат-ионами, не задерживаются анионитом и переходят в фильтрат.

Кроме того, для хроматографического разделения ионов может быть использована их амфотерность. Это возможно в тех случаях, когда раствор содержит смесь амфотерных и неамфотерных катионов. Такой раствор пропускают через Н-катионит, задерживающий все катионы. Затем промывают колонку раствором щелочи (гидроксида натрия или калия), в результате чего поглощенные катионы вытесняются из катионита. При этом под действием избытка щелочи амфотерные катионы переходят в анионы, которые не задерживаются катионитом и проходят в фильтрат. Катионы неамфотерных металлов образуют со щелочью нерастворимые гидроксиды, осаждающиеся в колонке на зернах катионита. Например, если колонку катионита КУ-2, поглотившего ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} , промывать концентрированным раствором $NaOH$, то амфотерный катион Cu^{2+} переходит в куприт-анион CuO_2^{2-} , и можно наблюдать, как из колонки вытекает синий раствор куприта натрия. Катион Fe^{3+} со щелочью образует гидроксид $Fe(OH)_3$, который остается в колонке, но при необходимости может быть удален действием кислоты. Таким образом удается разделить смесь катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} . Подобно этому от железа и других неамфотерных металлов отделяют амфотерные: алюминий, хром, цинк, сурьму, молибден.

Часть II

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Лабораторная работа №2.1.

Оборудование и техника анализа. Посуды и реагенты в химическом анализе

Для работы по качественному химическому полумикроанализу используют специальную посуду и оборудование.

Реактивные склянки. В связи с небольшим расходом реагентов их обычно хранят в склянках емкостью 10-15 мл, снабженных капельными пипетками (рис. 1.) Нижний конец резинового колпачка пипетки должен плотно закрывать отверстие склянки. Все реактивные склянки, имеющие этикетки с формулами или названиями реагентов, удобно располагают в деревянном ящице-штативе (рис. 2.) Каждый штатив снабжен выдвижными ящичками для хранения стеклянной посуды, тиглей, лакмусовой бумаги и т.п. В процессе работы не следует вынимать склянки из гнезд штатива, чтобы не менять их расположения и не затруднять последующего поиска растворов. Реагентами пользуются исключительно при помощи пипеток. Во избежание загрязнения реагентов, нельзя прикасаться концом пипетки к стенке пробирки, в которую приливается реагент. Воспользовавшись реагентом, капельную пипетку сейчас же помещают в ту же склянку.



Рис. 1. Реактивная склянка с пипеткой

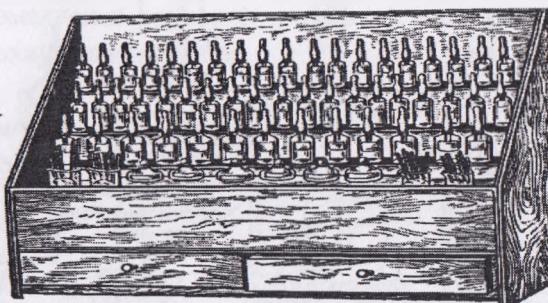


Рис. 2. Ящик-штатив с набором реагентов

Пробирки цилиндрические емкостью 2-4 мл (рис.3) служат главным образом для выполнения с отдельными порциями пробы анализируемого раствора, а также для хранения жидкостей в ходе работы. Большинство же аналитических операций выполняют в конических пробирках для центрифугирования емкостью 3-4 мл (рис. 3). Такая «центрифужная» пробирка особенно удобна тем, что в суженном конце ее осадок образует более толстый слой, благодаря чему его легче обнаружить и рассмотреть.

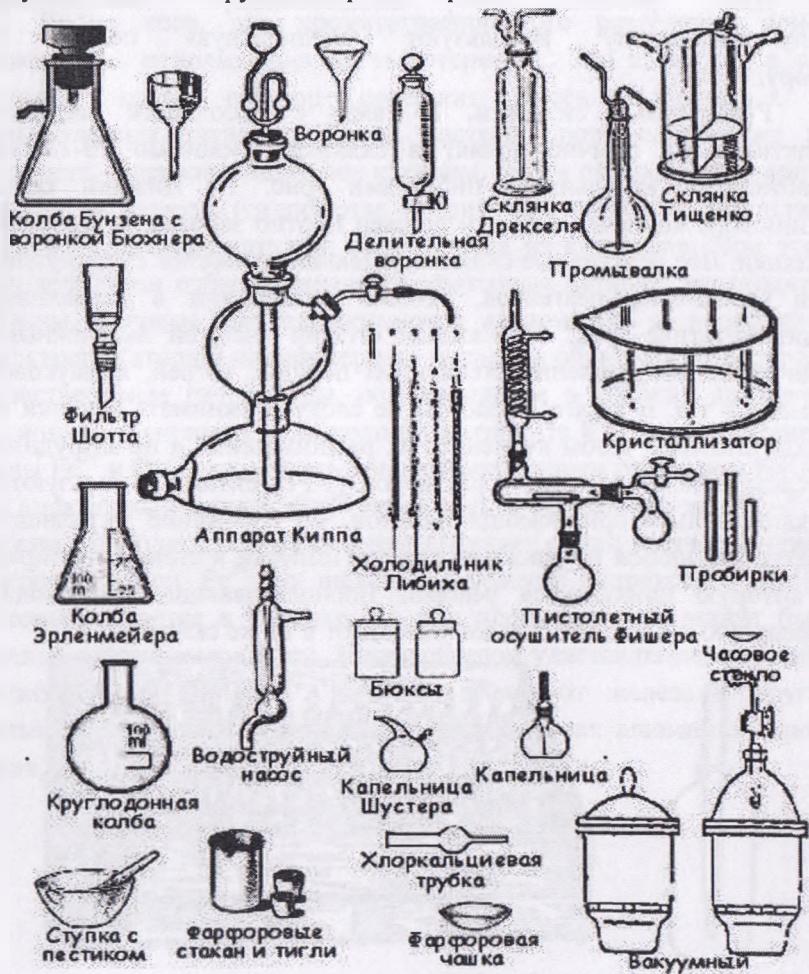


Рис.3. Лабораторные посуды

Перед началом анализа набор необходимых пробирок помещают в деревянный или пластмассовый штатив (рис.4).

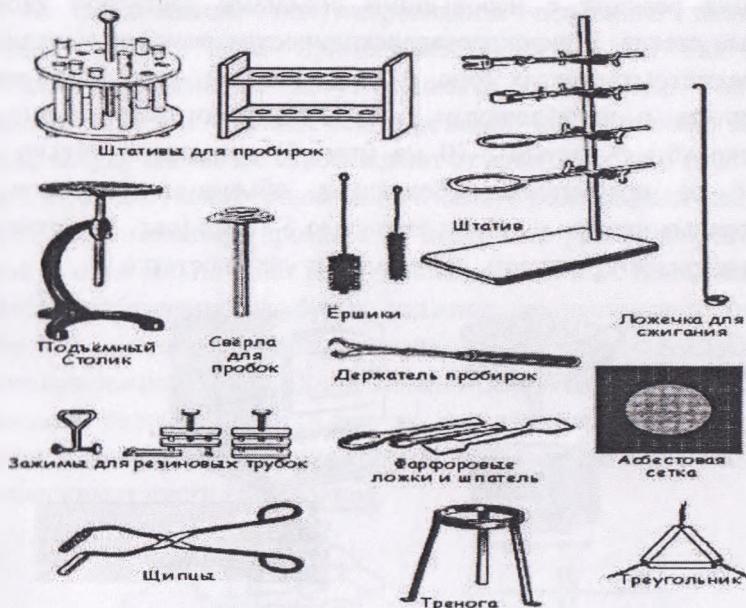


Рис.4. Вспомогательные лабораторные оборудование

Капиллярные пипетки (рис. 5) используют для отделения раствора от осадка, а также для прибавления некоторых реагентов. Приготовленные для работы пипетки не кладут на стол, а помещают в штатив из алюминиевой проволоки, бывшие же в употреблении – немедленно опускают в стакан с водой, чтобы не дать реагенту высохнуть в капилляре.

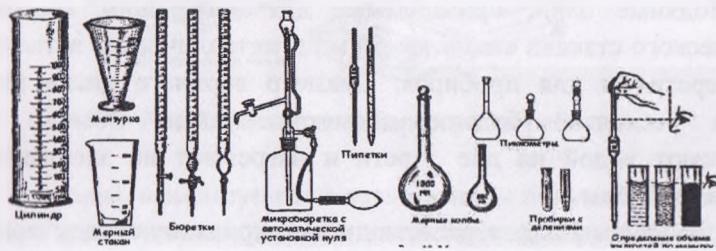


Рис.5. Мерные посуды

Стеклянными палочками перемешивают растворы. Концы их должны быть оттянуты и оплавлены в виде шарика.

Для реакций с небольшими объемами растворов удобны часовые стекла. Микрокристаллоскопические реакции выполняют на предметных стеклах (рис. 3), а капельные – на фарфоровых пластинках с углублениями (рис. 3). Химические стаканы и микроКольбы емкостью 5-10 мл (рис. 5) применяют только при работе со сравнительно большими объемами растворов. В фарфоровых чашках и тиглях емкостью 5-10 мл (рис. 3) нагревают или выпаривают растворы, прокаливают сухие остатки.

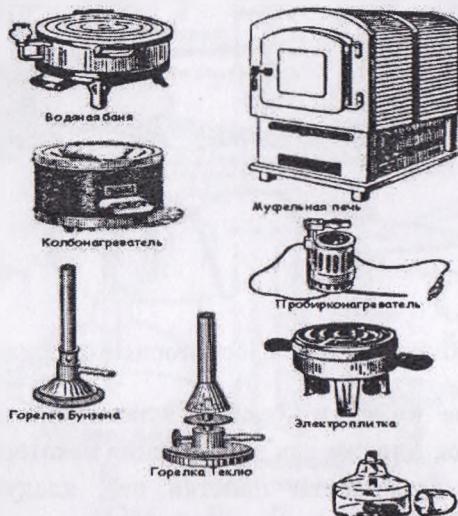


Рис. 6. Нагревательные приборы

Водяные бани, применяемые для нагревания, состоят из химического стакана емкостью 50 мл и металлической вставки с 2-3 отверстиями для пробирок. Диаметр верхнего диска вставки всегда несколько больше диаметра стакана. Обычно баню наполняют водой на две трети и нагревают на электрической плитке (рис. 6).

Необходимую для работы дистиллиированную воду хранят в промывалке емкостью 50 мл (рис. 3).

В химическом анализе используется технические, аналитические весы (рис. 7).

В качественном полумикроанализе особенное внимание уделяют чистоте всей применяемой посуды, так как даже небольшие загрязнения могут привести к ошибкам. Поэтому, закончив изучение аналитических реакций, или выполнив анализ смеси, посуду сейчас же освобождают от содержимого и тщательно моют. Пробирки моют ершом самого малого размера (или палочкой с ватным тампоном), промывают несколько раз водопроводной водой и обязательно один раз – дистиллированной. Если обычной мойкой загрязнения не будут удалены, то наполняют посуду хромовой смесью (насыщенным раствором $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной H_2SO_4) и оставляют на несколько минут. Затем хромовую смесь сливают в тот же сосуд, из которого она была налита, а посуду, как обычно, промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной.

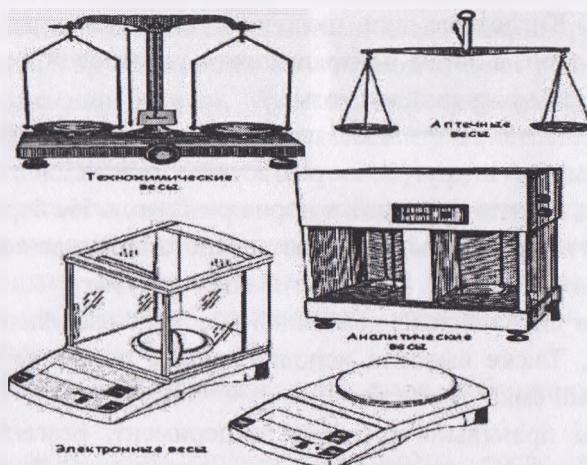


Рис.7. Весы для лабораторных работ

Реактивы, используемые в качественном полумикроанализе, за редкими исключениями, должны иметь квалификацию «чистый для анализа» (ч. д. а) или «химически чистый» (х. ч.). Из них приготовляют растворы с определенной нормальностью.

Нормальная концентрация показывает число грам-эквивалентов кислоты, основания или соли, содержащихся в 1 л раствора. При полумикроанализе чаще всего употребляют 0,5 н. растворы солей и 2 н. растворы щелочей и кислот. Все неорганические вещества растворяют в дистиллированной воде. Лишь некоторые органические реагенты растворяют в этиловом спирте или ацетоне, так как они нерастворимы в воде.

Правила техники безопасности работы в химических лабораториях. С первого дня обучения каждый студент должен быть знаком с правилами техники безопасности работы и соблюдать их. Рабочий стол всегда должен быть чистым. Успех приходит только в том случае, если вы работаете соблюдая правила, а неосторожное обращение с реактивами приводит к неожиданному результату .

Во время работы не спешите, не проливайте и не распыляйте реагенты. Если в рабочее время пролились концентрированные растворы кислот или щелочей, вам следует сообщить об этом лаборанту. Кислотные или щелочные пятна следует тщательно промыть водой, а затем нейтрализовать углекислой содой и 5% -ным раствором уксусной кислоты.

Не перемещайте реактивные пробирки, осадок непереводите из одного фильтра в другой, и растворы с грязными стеклянными палочками, так как приводит к порче реагентов. Не берите с собой реагенты и инструменты для общественного пользования.

Бросьте разбитые пробирки и колбы, бумагу, спички и тому подобное в специальный контейнер (мешок), расположенный под раковиной. Также вылейте использованные растворы и осадки в специальный ёмкость на столе.

Чтобы правильно провести эксперимент, реагенты должны быть получены в определенных количествах. Необходимо сэкономить дистиллированную воду, спирт в спиртовке, газ и электричество.

Порядок работы. Лабораторных занятиях студентам разрешается выполнять лабораторную работу только после того, как они представляют преподавателю отчет об изучении методики выполнения данной лабораторной работы.

Преподаватель позволяет студентам начать лабораторную работу только после того, как он убедится в том, что они освоили теоретический материал и понял методику выполнения эксперимента. Студент начнет эксперимент только после того, как преподаватель или старший лаборант кафедры проверит собранные ими устройства.

Студент должен внимательно следить за ходом эксперимента и в конце эксперимента записать все его особенности в своей тетради в следующем порядке: дата, название лабораторной работы, содержание, результаты наблюдений, химические уравнения реакций, расчеты и выводы.

Правила техники безопасности в химических лабораториях

Многие из веществ, используемые в химических лабораториях, практически влияют на здоровье человека. Поэтому при работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие меры предосторожности.

1. Студенты в лаборатории должны находиться в белом халате.
2. Эксперименты с концентрированными кислотами, хлором, йодом, сероводородом и другими веществами проводятся в вытяжной шкафе.
3. При отравлении хлором, бромом, сероводородом и оксидом углерода (II) необходимо сначала вывести зараженного студента на открытый воздух, а затем оказать соответствующую помощь.
4. Сильные кислоты, особенно при разбавлении концентрированной серной кислоты, приливают кислоты в воду, а не воды в кислоту.
5. Если на глаза или кожи попали капли химического вещества, лучше сначала промыть пораженный участок водой, а затем обратиться к врачу.
6. Перед применением водорода и других газов необходимо проверить их чистоту.
7. Руки должны быть тщательно вымыты после завершения лабораторных работ.
8. При переливании реагентов из одной посуды в другой не наклоняйтесь над посудой.
9. Ртуть и его пары являются сильные яды. Поэтому, когда ртутное устройство или термометр разбито, необходимо немедленно, сообщить об этом преподавателью или старшему лаборанту.

10. Не рекомендуется через стеклянную трубки всасывать во рту концентрированные растворы кислот, щелочей и аммиака, а также легко испаряющиеся жидкости. Для этого вам нужно использовать резиновую грушу.
11. Нельзя наливать кислоту, щелочь и хром содержащие растворы в раковину.
12. Категорически запрещается самовольно экспериментировать с химическими веществами без разрешения преподавателя.
13. Раствор соли аммония с серебром не пригоден для длительного хранения, так как со временем может образовать серебряные гремучие соединения, они взрывоопасные.
14. Не рекомендуется нагревать или перемещать огнеопасные жидкости вблизи открытого огня. Проводите эксперименты с этими веществами используя электроплитки закрытой спиралью.
15. В случае газового, спиртового или эфирного пожара необходимо распылять песок или тушить его специальными материалом, пожаротушителем, но никогда не распылять воду.
16. Обратите внимание на электрические контакты приборов, которые должны быть хорошо изолированы.
17. Муфельный печь, электроплита, должна устанавливаться на термостойкий материал использовав его в качестве поддона. Никогда не оставляйте прибор без присмотра.
18. При нагревании содержимое в пробирке не направляйте горлошки на себя или на студента, стоящего рядом с вами.
19. Выходя из лаборатории, убедитесь, что газовые горелки и водопроводные краны закрыты, а электроинструменты выключены.

Лабораторная работа №2.2. Окислительно-восстановительные реакции

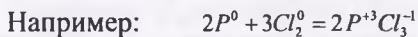
Реакции, протекающие в результате перехода электронов от одного атома (иона) к другому, то есть с изменением степени окисления элементов, называются реакциями окисления-восстановления.



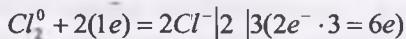
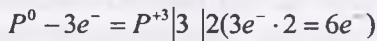
Поскольку в этой реакции атом железа дает два электрона, степень окисления железа увеличивается от нуля до +2. Поскольку

атом серы объединяет два электрона, его степень окисления уменьшается от нуля до - 2.

Процесс отдачи электрона называется окислением, а процесс приёма электрона восстановление. Оба процесса происходят в системе в одно и то же время, и количество электронов, отданных во время окисления, равно числу электронов, принимаемых во время процесса восстановления.

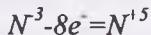
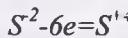
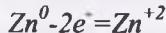


В то же время каждый атом фосфора дает по три электронов, а каждый атом хлора объединяет один электрон. Поэтому электронные уравнения процессов окисления - восстановления записываются следующим образом:

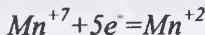
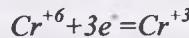
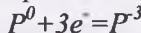


Поэтому 2 ставится перед фосфором и 3 у хлора. Окисленный элемент атома является восстановителем и наборот восстановленный- окислителем. В процессе окисления степени окисления элементов увеличивается, а в процессе восстановления- уменьшается.

Процесс окисления



Процесс восстановления



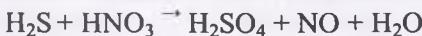
Уравнения окислительно-восстановительных реакций уравниваются методом электронного баланса или ион-электронным (полуреакции) методами.

1. Метод электронного баланса. Этот метод основан на том принципе; что количество отданных электронов окисляющихся соединений должно быть равно количеству принимаемых электронов, восстанавливающихся соединений.

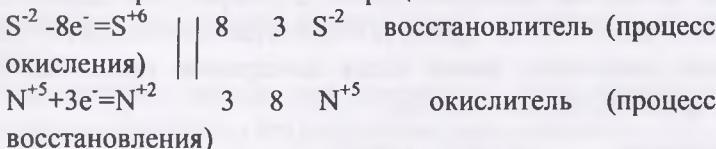
Пример: $H_2S + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + NO + H_2O$

Найдите степень окисления элементов, у которых степень окисления изменилась до и после реакции, и напишите на каждом элементе значения степени окисления.

-2 +5 +6 +2



Определите окислитель и восстановитель и составьте уравнение электронного баланса процессов.

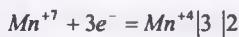
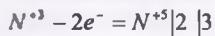
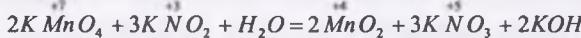


Затем уравняем, реакции используя наименьшие экспоненциальные числа, найденные процессе электронного баланса.

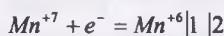
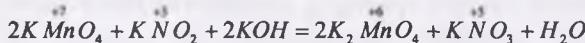


Влияние pH среды на ход окислительно-восстановительных реакций. Продукты реакции, образующиеся при восстановлении KMnO_4 отличаются, когда нитрит калия KNO_2 , подвергается воздействию трех различных условий, в нейтральной, щелочной и кислой среде.

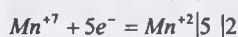
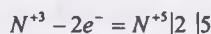
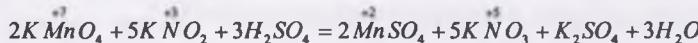
В нейтральной среде:



В щелочной среде:



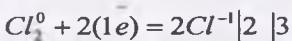
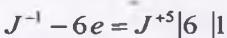
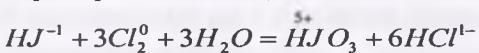
В кислотной среде:



Как и в случае других типов реакций, окислительно-восстановительные реакции также подчиняются закону эквивалентов. Окисление-окислительный эквивалент процесса восстановления называется окислительным эквивалентом, эквивалентом восстановленного вещества.

Эквивалентная скорость окисления или восстановления зависит от количества электронов, которые окислитель может присоединить или даёт в ходе реакции. Следовательно, эквивалентное окисление или восстановления происходит путем деления относительной молекулярной массы окислителя или восстановителя на число электронов, которые присоединяются к 1 молью (атома, иона) кислорода или отдаваемые ими в ходе реакции.

Например: $E_{HJ} = Mr(HJ)/6 = 128/6 = 21,3$



Выполнение опыта

Необходимые реагенты и посуды:

а) Колбы, щетка, газовая горелка, асbestosвая сетка, 0,25 н. раствор KJ, хлорированная вода, дистиллированная вода, KMnO₄, Na₂SO₃, H₂SO₄ (0,1 N растворы), NaOH (насыщенный раствор), K₂Cr₂O₇ (0,1 н раствор) KNO₃ (0,5 н раствор), соль (NH₄)₂Cr₂O₇, 3% раствор H₂O₂, кристаллы MnO₂, раствор H₂S.

Опыт 1. Окислительные свойства галогенов

а) Налейте 2-3 мл раствора 0,25 н. KJ в пробирку и добавьте 2-3 мл хлорной воды (Cl₂ + вода). Наблюдайте за изменениями цвета в растворе и объясните почему. Напишите уравнение реакции и укажите окислителя и восстановителя.

б) Налейте 2-3 мл 0,25 н. раствор KJ в пробирку и добавьте капли сероводородной воды, пока раствор не изменит цвет. Наблюдайте образование серного шлама в результате реакции. Напишите уравнение реакции и укажите восстановителя и окислителя.

Опыт 2. Влияние pH среды на окислительно-восстановительный процесс

В три пробирки приливают по 2-3 мл 0,1 н. растворы KMnO₄ и такое же количество из раствора 0,1 н. Na₂SO₃. Добавьте 2-3 мл 2 н. раствор H₂SO₄ в первую пробирку, вторую 2-3 мл дистиллированной воды, в третью 2-3 мл раствора NaOH и

встряхните растворы в пробирках. Следите за изменением цвета растворов протекающих реакций в кислой, нейтральной и щелочной средах. Напишите уравнения реакций для каждого случая Укажите окислитель и восстановитель. В какой среде окислительные свойства KMnO_4 выражены сильнее.

Опыт 3. Восстановительные и окислительные свойства нитрита калия

а) Налейте в пробирку 1-2 мл 0,5 н. из раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и добавьте 2-3 мл 0,5 н. раствора KNO_2 и 2-3 мл 0,1 н. раствор H_2SO_4 . Медленно нагревайте пробирку и следите за изменением цвета реакционной смеси.

Обратите внимание на преобразование темно-оранжевого цвета иона Cr^{6+} в сине-зеленый ион Cr^{3+} и составьте молекулярные и ионно-электронные уравнения реакции. Уровняйте уравнение реакции и укажите окислитель и восстановитель.

б) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора KNO_2 и добавьте 2-3 мл 0,1 н. раствор H_2SO_4 с 2-3 мл 0,25 н. раствора КJ. Бурый цвет раствора в пробирке, что указывает на образование в результате реакции молекул J_2 . Поместите лист белой бумаги на задней части пробирки, чтобы увидеть какого цвета газ выделяется из раствора, прежде чем выходить из пробирки. Что это за газ? Напишите уравнение реакции. Является ли KNO_2 окислителем или восстановителем в этой реакции?

Опыт 4. Окислительно-восстановительные реакции, происходящие внутри молекул

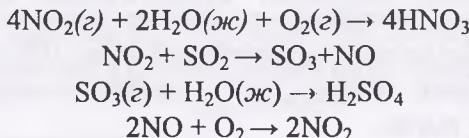
Поместите 1 г кристаллов соли $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на решетку асбеста и нагрейте ее до начала реакции. Напишите уравнение реакции, предполагая, что в результате реакции образуются оксид хрома (III), азот и водяной пар. Укажите окислитель и восстановитель

Опыт 5. Самоокислительно-восстановительная реакция

Налейте 2-3 мл 3% раствора H_2O_2 в пробирку и добавьте немного кристаллов MnO_2 в качестве катализатора. Вводите теляющую лучинку деревянной палочки в пробирку, что происходит?

Напишите уравнение реакции распада перекиси водорода в присутствии катализатора. Почему эта реакция называется спонтанным окислительно-восстановительной реакцией?

Газообразные оксиды серы и азота в воздухе превращаются в азотную и серную кислоту в виде маленьких капель. Легковоспламеняющиеся продукты, выбросы заводов, выхлопные газы автомобилей и другие продукты сгорания рассеиваются в атмосфере и вступают в реакцию с оксидом азота и диоксидом серы, как показано в следующем уравнении, с образованием азотной и серной кислот.



Эти реакции окисления происходят в природе и приводят к нарушению экологии.

Вопросы и упражнения для самообразования

1. Какие из следующих изменений происходят при окислении и какие из них при восстановлении:

- a) $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^{-1}$ b) $\text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^{+2}$ c) $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$
d) $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ e) $\text{O}_2^0 \rightarrow 2\text{O}^{-2}$ f) $\text{O}^2 \rightarrow \text{O}_2^0$
g) $\text{Sn}^{+4} \rightarrow \text{Sn}^{+2}$ h) $\text{Al}^0 \rightarrow \text{Al}^{+3}$

2. Следующие нейтральные атомы и ионы являются только окислителями или восстановителями, а какие?

- a) $\text{H}^0, \text{Na}^0, \text{Al}^0, \text{S}^0, \text{Cr}^0$ b) $\text{S}^0, \text{S}^{+2}, \text{S}^{+4}, \text{S}^{+6}$
c) $\text{N}_2^0, \text{N}^{+3}, \text{N}^{+5}, \text{N}^{-3}$ d) $\text{Mn}^0, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{+1}, \text{Mn}^{+6}, \text{Mn}^{+7}$
e) $\text{Fe}^0, \text{Fe}^{+3}, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$

3. Укажите, какое из следующих веществ только окислитель, а какое восстановитель:

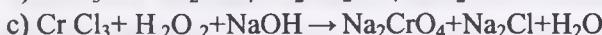
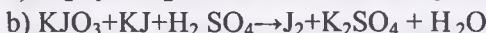
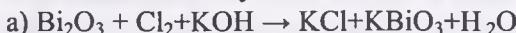
- a) $\text{KMnO}_4, \text{MnO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Na}_2\text{S}$ b) $\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2$
c) $\text{Na}_2\text{CrO}_4, \text{KCrO}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ d) $\text{K}_3\text{N}, \text{HNO}_3, \text{NaNO}_2$

4. Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительным.

- a) $\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$
b) $3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
c) $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
d) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Укажите, какое вещество окисляет, а какое восстанавливает в ходе реакции

5. Подберите коэффициенты для уравнений реакций протекающие согласно схемам и укажите окислителей и восстановителей.



Лабораторная работа №2.3.

Растворы. Способы выражения их концентрации

Необходимые посуды и реагенты: Колбы: 100 мл, 200 мл, 500 мл, 100 мл, соль K_2SO_3 , H_2SO_4 (разбавленная), соль KC1 , фиксонали: HCl , NaOH .

Методика приготовления растворов

Гомогенная (однородная) система, состоящая из двух или более компонентов, называется раствором.

Растворы состоят из растворенного вещества и растворителя.

Количество растворенного вещества в растворе высокая это концентрированное, если меньше называется разбавленным раствором.

Концентрация растворов выражается несколькими способами.
Например:

- 1) Процентная концентрация.
- 2) Молярная концентрация.
- 3) Нормальная (или эквивалентная) концентрация.
- 4) Титры.

Изучим эти методы подробно.

1. Процентная концентрация показывает количество граммов растворенного вещества в 100 гр растворе.

$$C\% = \frac{m_1 \cdot 100\%}{m_1 + m_2}$$

где: m_1 - масса растворенного вещества, m_2 - масса растворителя.

Если масса раствора выражается его плотностью (ρ) и объемом (V):

$$m_1 + m_2 = \rho \cdot V$$

$$C\% = m_1 \cdot 100\% / \rho \cdot V$$

Пример 1. 80 г соль растворяют в 2 литрах воды. Рассчитайте процентную концентрацию этого раствора.

Решение:

- 1) Общая масса раствора: $m_1+m_2=2000+80=2080 \text{ гр.}$
- 2) Концентрация раствора % составляет в 2080 гр растворе растворено 80 гр вещества а 100 гр содержит x
 $x=100 \cdot 80 / 2080 = 3,846\%$

Мы можем решить эту задачу используя формулу:

$$C_{\%} = 80 \cdot 100 / (80 + 2000) = 3,846\%$$

Молярная концентрация показывает количество молей растворенного вещества в 1 л раствора и обозначается буквой (C_M). Молярная концентрация рассчитывается по следующей формуле:

$$C_M = m_r / M_r \cdot V$$

V - объем только в литрах;

m_r - масса растворенного вещества;

M_r - молярная масса растворенного вещества;

Пример 1. Приготовьте 1 л. 1 М. и 1 л. 0,1 М растворы K_2CO_3 .

Решение: Вычисляем молекулярную массу K_2CO_3 :

$$M_{K_2CO_3} = 39 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 = 138 \text{ г.}$$

1) для приготовления 1 л. 1 М раствора необходимо 138 г. K_2CO_3

2) для приготовления 1 л. 0,1 М раствора необходимо:

для 1 л. 1 М - 138 г K_2CO_3

для 1 л. 0,1 М - x гр. K_2CO_3

$$x = 1 \text{ л.} 0,1 \text{ М} \cdot 138 / 1 \text{ л.} 1 \text{ М} = 13,8 \text{ г } K_2CO_3.$$

Пример 2. В 500 мл растворе содержится 20 г KCl . Найти молярную концентрацию раствора этой соли.

Решение: $M_{KCl} = 39 + 35,5 = 74,5 \text{ г.}$

500 мл растворе содержится ----- 20 г KCl

1000 мл растворе содержится ----- x г KCl .

$$X = 1000 \cdot 20 \text{ г} / 500 \text{ г} = 40 \text{ г}$$

Теперь вычислим число молей вещества в 1 литре раствора:

74,5 г. KCl ----- 1 моль

40 г ----- x Моль

$$x = 40 \text{ г} \cdot 1 \text{ М} / 74,5 \text{ г} = 0,537 \text{ М}$$

Или поместив значения в формулу получим такой же результат

$$C_M = \frac{40}{74,5 \cdot 1} = 0,537 M$$

Нормальная концентрация - она представляет количество эквивалентов растворенного вещества, содержащийся в 1 литре раствора и обозначается C_N . Нормальная концентрация выражается следующей формулой:

$$C_N = \frac{m_1}{E \cdot V}$$

m_1 - масса растворенного вещества;

E- эквивалентная масса растворенного вещества;

V- объем (в литрах);

Пример 1. Какое количество 40% (плотность 1,307 /мл) раствора H_2SO_4 необходимо взять для приготовления 350 мл 0,1 н. раствора этой кислоты?

Решение: Находим эквивалентную массу кислоты

$$E_{H_2SO_4} = 98/2 = 49 \text{ г}$$

$$0,1 \text{ г/экв. } H_2SO_4 = 49 \cdot 0,1 = 4,9 \text{ г.}$$

в 1000 мл растворе содержаться ----- 4,9 г H_2SO_4

350 мл раствор содержит ----- x г H_2SO_4

$$x = 350 \cdot 4,9 / 1000 = 1,715 \text{ г}$$

Используемый раствор 40%. ный раствор содержится

в 100 г растворе содержится ----- 40 г H_2SO_4

x г ----- 1,715 г H_2SO_4

$$x = 100 \cdot 1,715 / 40 = 4,2875 \text{ г}$$

$$V = 4,2875 / 1,307 = 3,28 \text{ мл}$$

Из 40% раствора H_2SO_4 необходимо взять 3,28 мл.

Титры. В аналитической химии - концентрация растворов часто выражается в титрах и обозначается буквой T, который указывает массу растворенного вещества в 1 мл раствора.

Существует связь между нормальной концентрацией раствора и его титром.

$$T = \frac{E \cdot N}{1000}$$

Например, титр 0,1 н. раствора $NaOH$ составляет:

$$T = 40 \cdot 0,1 / 1000 = 0,004 \text{ г/мл.}$$

Если точная масса в растворе вещества растворенного известна, титр раствора рассчитывается путем деления его массы (m) на объем раствора (V мл):

Например: Если 100 мл раствор карбоната калия содержит 0,453 г этой соли, титр данного раствора равен:

$$T=0,453/100=0,00453 \text{ г/мл}=4,53 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Приготовление растворов различных концентраций.

Опыт. 1. Приготовление 250 мл 0,1 М раствора поваренной соли.

Посуды: весы, мерная колба ёмкостью 250 мл

Реактивы: соль поваренная, дистиллированная вода

1 моль хлорида натрия - 58,5 г; 0,1 г / моль 5,85 г.

для 1000 мл необходим ----- 5,85 г NaCl

а для 250 мл необходим ----- x г.

$$x = \frac{250 \cdot 5,85}{1000} = 1,4625 \text{ г.}$$

Взвесьте 1,46 г соли и поместите ее в мерную колбу ёмкостью 250 мл. Соль полностью растворяет в небольшом количестве воды, затем добавлением воды доводят уровень раствора до метки на горлошке мерной колбы.

Опыт 2. Приготовление 10% раствора HCl.

Реактивы: HCl (конц) (37%), дистиллированная вода

Посуды: Конусообразная колба ёмкостью 500 мл, пипетка

Пример. Сколько мл соляной кислоты и воды необходимо для приготовления 200 г раствора 10% HCl?

в 100 г 10 % растворе содержится 10 г HCl

а в 200 г ----- x гр HCl $x = \frac{200 \cdot 10}{100} = 20 \text{ г}$

Так как раствор HCl 37 %

37 г HCl соответствует ----- 100 г раствор.

20 г HCl соответствует ----- X г раствор

Количество граммов воды

$X = \frac{200 \cdot 10}{37} = 54,05 \text{ г}$ 37 % раствор $\left(\text{плотность } 1,19 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \right) \text{HCl}$

Количество граммов воды определяем

$$200 - 54,05 = 145,95 \text{ г (H}_2\text{O)}$$

$$V = \frac{54,05}{1,19} = 45,4 \text{ мл (37 \% HCl)}$$

$$V = \frac{145,95}{1} = 145,95 \text{ мл H}_2\text{O}$$

Опыт 3. Приготовление 500 мл 0,5 н. раствора соли BaCl_2 .

Реактивы: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вода дистиллированная

Посуды: Весы, мерная колба ёмкостью 500 мл

Рассчитаем сколько граммов водной соли $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необходимо для приготовления 0,5 н раствора на 500 мл BaCl_2 .

$$M_r(\text{BaCl}_2) = 208 \text{ г. } M_r(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244 \text{ г.}$$

Они являются эквивалентами

$$E_{\text{BaCl}_2} = \frac{208}{2} = 104 \text{ гр.экв} \quad E_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{244}{2} = 122 \text{ гр.экв}$$

Используя формулу определения нормальной концентрации рассчитываем массу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для приготовления раствора.

$$C_N = \frac{m}{E \cdot V} \text{ или } m = C_N \cdot E \cdot V$$

$$m = 0,5 \cdot 122 \cdot 0,5 = 30,5 \text{ г}$$

В мерной колбе ёмкостью 500 мл переносим 30,5 г соль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ заполним 2/3 объем колбы дистиллированной водой, встряхивая добемся полного растворения соли, а затем объем раствора доводим до метки колбы, закрывая пробкой горловину колбы встряхивают.

Вопросы и упражнения для самоподготовки.

- 1) Что такое процентная концентрация? Рассчитайте процентную концентрацию раствора, образованного путем смешивания 5 г 10% и 45 г 20% растворов.
- 2) Какими формулами рассчитывают молярные и нормальные концентрации растворов?
- 3) Что представляет собой титр раствора?
- 4) Объясните биологическую значимость растворов?

Лабораторная работа № 2.4.

Методы проведения аналитических реакций

Основной задачей аналитической химии является изучения состава различных соединений и природных образцов. Например: из каких элементов состоит данное вещество и каково количественное соотношение этих элементов. Аналитическая химия состоит из двух частей: качественный и количественный анализ. Качественный состав веществ определяется в первую очередь, а затем их количественное содержание.

Чтобы выяснить, какие ионы находятся в веществе, мы их превращаем в другие новые вещества обладающие аналитический эффект. Образование осадка, газообразного вещества и изменения цвета называется эффект аналитической реакции. Вещества, которые вызывают такие изменения, называются реагентами или реактивами.

В зависимости от объёма раствора и количества вещества используемые в ходе анализа, различают «макро» и «микро» анализы. Во время макроанализа количество анализируемого вещества намного больше, а меньше в микроанализе. В аналитической химии используется полумикро методы (т.е. 2-3 капли растворов реагентов) в лабораторных опытах. В результате реагенты расходуются экономно. Желательно использовать чувствительных реагентов в ходе анализа.

Сухие и мокрые реакции.

В качественном анализе аналитические реакции проводят двумя способами:

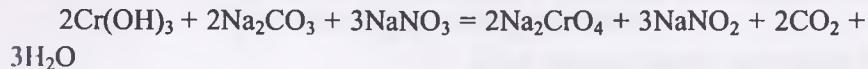
- 1). Сухим способом
- 2). Мокрым способом

Сухие реакции – протекают при нагревании смеси реагирующих веществ до температуры их плавления. Такие реакции делятся на следующие:

A) Проведение реакции в расплавах

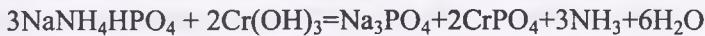
Определяемый элемент содержащая навеска смешиваются специально приготовленной смесью. Например: смесь нитрата натрия NaNO_3 с содой Na_2CO_3 или смесь карбоната калия K_2CO_3 с нитратом калия KNO_3 .

Смешивая испытуемое вещество с этой же смесью нагревают в фарфоровом тигеле, чтобы получить расплав. Например: если исследуемом образце необходимо определить наличие ионов хрома (III), в образец добавляют смесь Na_2CO_3 с Na_2NO_3 . Если при нагревании появляется жёлтый цвет это означает, что исследуемое вещество содержит хром (III). Уравнение реакции выглядит следующим образом.



Когда натриево-аммонийно-фосфатной соли нанесённый на никромовом спирале нагревают они образуют разноцветный перли. Например, соли, содержащие ионы хрома (III), образуют зеленые перли. Соли содержащие кобальт (III) образуют голубые перли.

Например: $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Зеленые перли образуются из CrPO_4 фосфат хрома (III).

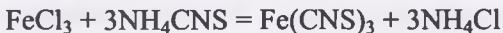
В) Реакции окрашивания пламени

Если вы нагреваете сухую соль под воздействием огня, цвет пламени может полностью измениться. Например, соли натрия окрашивает пламя в желтый цвет, соли калия фиолетовый, соли стронция красный, соли бария зеленый и так далее. Поэтому эти реакции могут быть использованы для определения указанные выше ионы металлов. В качественном анализе сухие реакции часто не используются, а в большинстве случаях предпочтения отдаются мокрым реакциям.

Мокрые реакции

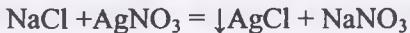
Аналитические реакции проводимые в условиях водных растворов называются «мокрые» реакциями. Для проведения реакции определения исследуемое вещество должно находиться виде раствора. В качестве растворителей могут быть использованы вода, соляная кислота, азотная кислота, «царская вода» и органические растворители. Мокрые реакции проводят в основном в пробирках. Общий объем растворов реагирующих веществ не должен превышать половины пробирки. Каждый ион может участвовать во многих реакциях. Качественном анализе используется только реакции видимыми эффектами. Например:

1) Реакции протекающие с изменением цвета:



$\text{Fe}(\text{CNS})_3$ - образуется красного цвета раствор, содержащий соли роданида железа (III).

2) Реакции протекающие с образованием осадка.



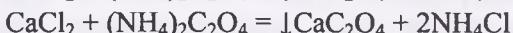
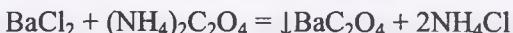
Образуется белый осадок AgCl .

3) Реакции в результате которых наблюдается выделения газа или растворения осадка

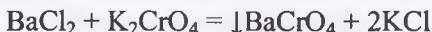


Реакции разделения

Растворы могут содержать группу ионов, которые могут образовать осадок с одним реагентом. Например: если раствор содержит ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} , оба иона образуют белый осадок под действием солей щавелевой кислоты.



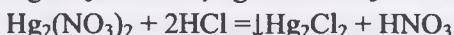
Это означает, что один ион препятствуют открытию второго. Следовательно, если Ca^{2+} определяется раствором соли оксалата аммония, сначала необходимо удалить из раствора Ba^{2+} , затем можно открыть ионы Ca^{2+} . Анализируемый раствор добавляются K_2CrO_4 , наблюдается образования BaCrO_4 в виде желтого осадка, а ионы Ca^{2+} не образуют осадок, потому что CaCrO_4 является водорастворимой солью.



Это означает, что соль хромата бария выпадает в осадок, и Ca^{2+} остается в растворе. В результате фильтрации BaCrO_4 удаляется из анализируемого раствора и оставшийся ион Ca^{2+} в растворе может быть обнаружен под воздействием солей щавелевой кислоты.

Систематический метод анализа

В ходе анализа ионы находящиеся в растворе и мешают друг-друга при идентификации, поэтому они разделяются на группы, которые осаждаются одним реагентом. Например: раствор содержащий соли различных металлов, при добавлении в раствор соляной кислоты, осаждаются следующие хлориды ионов: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} в виде белого осадка.



Путем фильтрации раствора отделяют осадок содержащего ионы Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , что проще по составу с использованием других реагентов определяется его состав. Фильтрат раствор используется для идентификации оставшихся ионов металлов.

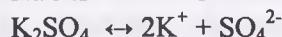
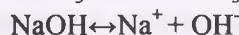
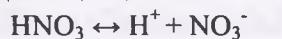
«Реагенты, которые осаждают группу ионов (например, HCl), называются групповыми реагентами».

Групповой реагент имеет большое значение в ходе анализа, так как он помогает качественно обнаружить и разделить ионов этой группы. Классификация ионов основана на растворимость их солей в воде.

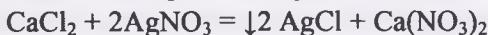
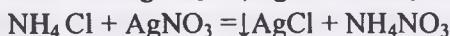
При классификации ионов металлов на аналитические группы использованы их нерастворимость сульфидных, хлоридных, карбонатных, сульфатных солей в воде. Катионы металлов разделены на 5 аналитические группы.

Ионные реакции

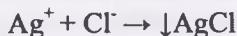
Аналитические реакции происходят в основном между кислотой, основанием и солями растворами. Эти растворы называются электролитами. Растворы содержат ионы вследствие электролитической диссоциации химических соединений:



Поэтому аналитические реакции протекают между ионами. Например: если растворы HCl , $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, NH_4Cl реагируют с нитратом серебра $AgNO_3$, то образуется белый осадок $AgCl$.

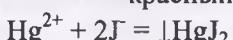
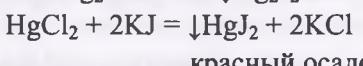
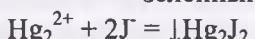
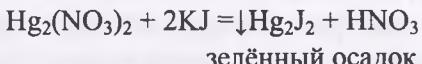


Все три реакции показывают, что хлорид-ион действительно присутствует в растворе. Они могут быть выражены одним коротким ионным уравнением:



Ионы могут отличаться не только по составу например: Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- , но и по заряду, например: ионы Hg_2^{2+} и Hg^{2+} - это два разных иона одного и того же элемента, которые имеют разное

качество реакций. Например: если мы по действуем раствором KJ на их соли, образуются разные вещества:



Таким образом при анализе веществ в растворе обнаруживаются катионы и анионы, на основании полученных данных делается окончательный вывод о составе вещества в растворе.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Чем отличаются групповые и частные аналитические реакции?
2. Что обозначает чувствительность аналитической реакции?
3. Какие вещества называются реагентами?
4. Объясните важность полученных результатов с помощью аналитических реакций для сельского хозяйства, ветеринарии.

Лабораторная работа № 2.5.

Классификация катионов на аналитические группы. Катионы первой группы, их качественные реакции

Действуя групповым реагентом на раствор смеси катионов осаждаются несколько катионы, которые составляют определённую группу. В качественном анализе аналитической химии все катионы делятся на пять аналитических групп:

В I-аналитическую группу входят ионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Mg^{2+} .

Катионы этой группы взаимодействуют с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и сероводородом H_2S , они не образуют осадок.

II-аналитическая группа включает ионы Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Катионы этой группы осаждаются групповым реагентом, то есть с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при $\text{pH}>7$.

III - аналитическая группа включает ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

Катионы этой группы взаимодействуют при $\text{pH}>7$ с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, образуются осадок, когда эти катионы взаимодействует с сероводородом H_2S в кислой среде образования осадка не наблюдается.

В IV аналитическую группу входят ионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} .

Катионы этой группы образуют осадок при взаимодействии кислой среды с соляной кислотой HCl (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) и сероводородом (при $\text{pH}<7$) H_2S (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}).

V аналитическая группа включает ионы: As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} и Sb^{5+} , групповым реагентом является полисульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$.

Общая характеристика катионов I группы и их качественные реакции

Все катионы I-аналитической группы являются бесцветными, но соединения с анионными (например, CrO_4^{2-} , MnO_4^-) имеют соответствующий им цвет. Почти все соли K^+ , Na^+ и NH_4^+ , а также их гидроксиды хорошо растворимы в воде.

Элемент магний находится во второй группе периодической системы. Mg^{2+} отличается от катионов K^+ , Na^+ (элементы первой группы) и NH_4^+ своими свойствами. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ плохо растворим в воде, слабое основание. MgCO_3 , $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 мало растворим в воде, чем соли II-аналитической группы (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Соли катионов I группы растворяются воде в присутствии солей аммония (NH_4Cl) и остаются в растворе, а Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} с реагентом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образуют осадок. Поэтому Mg^{2+} входит в I-аналитическую группу.

Соединения катионов I-аналитической группы имеют важное биологическое значение. Их соли в виде хлоридов, нитратов, сульфатов и карбонатов быстро переходят из почвы в воду. Соли NaCl , Na_2SO_4 и NaHCO_3 более распространены в засоленных почвах. Соль NaHCO_3 , которая опасна для растений.

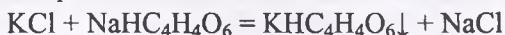
Катионы K^+ и NH_4^+ входят в состав минеральных удобрений. Процесс фотосинтеза ускоряется в присутствии ионов K^+ . Катион Mg^{2+} входит в состав частиц зеленого пигмента, хлорофилла в растениях. Переваривание корм и пищь в живом организме и передача нервных импульсов осуществляются в присутствии ионов Na^+ и K^+ . Поэтому $NaCl$ является одним из основных питательных веществ, раствор 0,9% которого используется в качестве физиологического раствора. $NaHCO_3$ и MgO используются для нейтрализации избыточной кислотности в желудочном соке.

В качестве так называемого «нашатырного спирта» используется 10% раствор амиака. Соли аммония (и NH_3) образуются в результате разложения белка в природе. Их появление в воздухе зданий животноводческих ферм, в водных цистернах и водоемах показывает их загрязнение, не пригодность для питья.

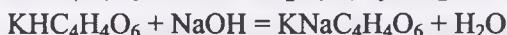
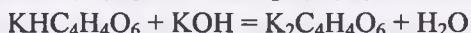
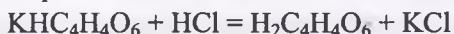
Частные реакции катиона калия

1. Реакция с гидратартратом натрия

$NaHC_4H_4O_6$ с ионами калия образует гидратартат калия - белый кристаллический осадок.



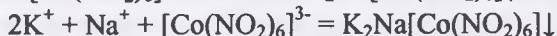
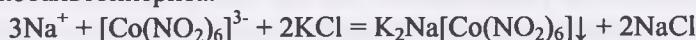
Растворение осадка в кислотах и щелочах:



Выполнение опыта: В 2-3 мл раствора хлорида калия добавьте столько же из реактива $NaHC_4H_4O_6$. Охлаждая пробирку холодной водой, при помощи стеклянной палочки натирается внутренняя поверхность пробирки. В щелочной среде осадок превращается в среднюю или двойную соль, который хорошо растворим в воде.

2. Реакция с кобальтонитритом натрия

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ переводит в осадок ион K^+ из нейтрального или слабокислотного раствора в виде желтого соединения калий-натрий-кобальтонитрита.



Выполнение опыта: 2-3 мл соли хлорида калия в пробирке добавьте такое же количество раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Наблюдайте образования жёлтого осадка.

3. Реакция окрашивания пламени

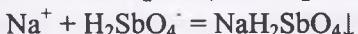
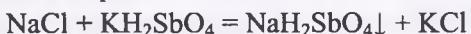
Калиевые соли бесцветное пламя горелки окрашивает фиолетовый цвет.

Выполнение опыта: Используется никромовая спираль закреплённый пластмассовой или деревянной ручке. Спираль промываются концентрированной соляной кислотой и нагревают в пламени до момента, цвет пламя остается без изменения. Очищенный конец провода погружают в раствор KCl или намачив концентрированной соляной кислотой, подвергают воздействию любой другой соли калия. Затем спираль переносится в высокотемпературную часть пламени горелки. Пламя факела наблюдается через синее стекло.

Частные реакции катиона натрия

1. Реакция с дигидроантимонатом калия

Реактив KH_2SbO_4 образует белый кристаллический осадок с ионами натрия.



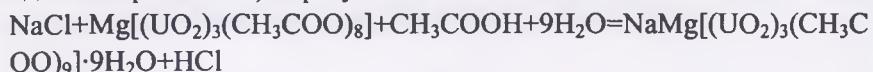
Если осадок сразу необразуется, протрите стенки пробирки стеклянной палочкой, тем самым ускорим процесс образования. Эту реакцию следует проводить в следующих условиях;

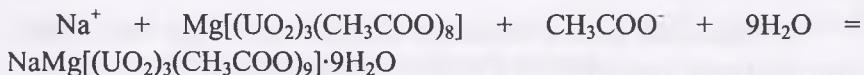
- концентрация катиона Na^+ в растворе должен быть высокой;
- среда раствора должен быть нейтральным или слабощелочным. Сильнокислотных условия невозможна раскрытия катиона Na^+ , так как сам реагент образует белый аморфный осадок.



2. Микрокристаллоскопическая реакция с уранилацетатом магния или уранилацетатом цинка.

Нейтральных или уксуснокислых растворах натриевые соли с кристаллами уранилацетата магния или уранилацетата цинка (с одним из реагентов) образует осадок синевого-жёлтого цвета.





3. Реакция окрашивания пламени.

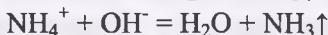
Соли натрия бесцветное пламя горелки окрашивает в желтое.

Реакция проводится аналогична как в случае с катионом калия.

Частные реакции катиона аммония

1. Реакции проводимые с применением щелочей.

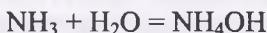
Когда соли аммония смешиваются с NaOH и KOH выделяется аммиак.



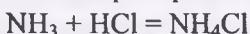
Газ выделяющийся идентифицируется.

а) по острым запахам

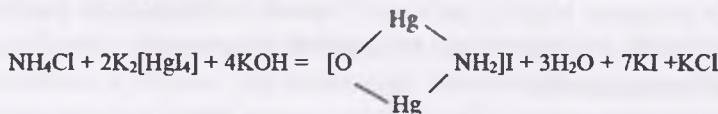
б) влажная красная лакмусовая бумага поддержаный у горлошки станет синим.



а) Стеклянную палочку смащенная соляной кислотой поддержанный у горлошки пробирки покрывается белым дымом:



2. Реакция с реагентом Несслера. Реагент Несслера смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH образуют с ионами аммония красно-коричневый осадок йодида оксодимеркураммония.



Реакция очень чувствительна и специфична и обычно используется, когда необходимо убедиться, что есть или нет ионы аммония в анализируемой растворе, которые мешают обнаружению ионов калия и натрия. Ионы калия и натрия не мешают на реакцию обнаружения ионов аммония.

Выполнение опыта: К 1 капле раствора соли аммония добавьте 5-6 капель воды и 1-2 капли реактива Несслера. Наблюдается образования красно-коричневого осадка (темно-оранжевый если концентрация NH_4^+ в растворе низкая).

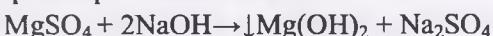
3. Удаление ионов аммония из раствора. При нагревании соли аммония разлагаются с выделением амиака, тем самым из анализируемого образца удаляются ионы NH_4^+ , например: $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$

Выполнение опыта: В тигель или фарфоровую чашку наливают 5-6 мл из раствора содержащий смеси катионов первой аналитической группы и выпаривают до образования сухого остатка, а затем нагревается белый остаток до выделения белого "дыма". После того, как тигель остывает, сухой остаток растворяют в 3-4 мл воды и определят ионы NH_4^+ с помощью реактива Несслера. В случае полного удаления ионов NH_4^+ не наблюдается положительного эффекта частной реакции.

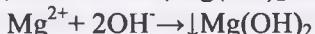
Частные реакции катиона магния

1. Реакция с растворами щелочей

Белый аморфный осадок образуется при добавлении NaOH или KOH к растворам растворимых солей магния.



или



Используя эту реакцию ион Mg^{2+} отделяется от Na^+ , K^+ и NH_4^+ .

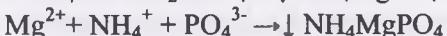
Выполнение опыта: В пробирку приливают 2-3 мл из раствора MgSO_4 и добавить такое же количество раствора NaOH . Наблюдайте за образованием аморфного осадка. В другой пробирке к 2-3 мл раствора MgSO_4 добавьте 2 мл из насыщенного раствора NH_4Cl , а затем 2 мл раствора NH_4OH . В этом случае образования осадка не наблюдается.

2. Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4

Соли магния реагируют с Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl образуют белый кристаллический осадок фосфата аммония магния NH_4MgPO_4 , растворимой в минеральных кислотах и CH_3COOH .



или



Выполнение опыта: В пробирку с 2-3 мл раствором MgSO_4 добавляют 2-3 мл из раствора NH_4OH и в полученный осадок добавляют из раствора NH_4Cl , встряхивая смесь, пока $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не растворится. Затем добавьте 4-5 мл из раствора Na_2HPO_4

прозрачный раствор смешайте стеклянной палочкой, через 15-20 минут наблюдается образования белого осадка.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Какие катионы являются катионами первой аналитической группы?
2. Объясните биологические свойства катионов I группы.
3. Какова роль препаратов в сельском хозяйстве, которые содержат ионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

Лабораторная работа № 2.6.

Общая характеристика катионов II аналитической группы и их качественные реакции

Катионы группы II включают ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Это металлы, входящие в основную подгруппу II группы периодической системы

Д. Менделеева. Карбонаты этих катионов нерастворимы в воде, но в HCl , HNO_3 и CH_3COOH хорошо растворимы. По этой причине соль $(NH_4)_2CO_3$ используется в качестве группового реагента в щелочной среде. Соли катионов этой группы в виде сульфатов, фосфатов и оксалатов также менее растворимы в воде. Сульфиды BaS , SrS и CaS хорошо растворимы в воде, поэтому катионы второй группы можно разделить от сульфидов катионов III и IV групп, которые нерастворимы в воде.

Ионы кальция находятся на поверхности поглощающего комплекса в почвы. Поглощающая способность почвы зависит от содержащихся в ней ионов кальция. Структура почвы и водный режим также зависят от содержания кальция. В кислых почвах ионы Ca^{2+} замещают ионы Na^+ , а в солончаках - Ca^{2+} катионы на Na^+ . Почва с высокой кислотностью кальцифицируется с $CaCO_3$, а в засоленные почвы добавляется $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Кальций и фосфорные соединения используются в сельском хозяйстве в качестве фосфорных удобрений.

$Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$ - фосфоритная мука

$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$ - простой суперфосфат

$Ca(H_2PO_4)_2$ - двойной суперфосфат

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ - преципитат

Соединения кальция с азотом, такие как цианамид кальция CaCN_2 и нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, также могут быть использованы для вышеуказанных целей.

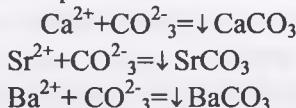
Ионы кальция растворимы в воде в виде соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Потребность на Ca^{2+} в почве и посевах в определенной степени удовлетворяется в результате полива. Недостаточность ионов Ca^{2+} в организме проводить нарушение костной ткани, зубов и плохая свёртываемость крови.

Ионы Ba^{2+} токсичны, но соль BaSO_4 нерастворима в воде и поэтому безвредна. BaSO_4 используется в медицине для рентгеноскопии. Соли BaCl_2 и BaCO_3 используются в сельском хозяйстве в качестве токсичных препаратов.

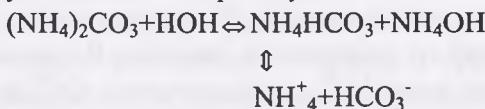
Действие группового реагента на катионы второй группы

Карбонат аммония может быть использован в качестве общего реагента для осаждения катионов II группы в форме карбонатов. Если для этой цели используется Na_2CO_3 или K_2CO_3 , мы можем предварительно ввести ионы Na^+ или K^+ в раствор, и будет трудно определить, присутствовали ли эти ионы в анализируемом растворе.

Под воздействием реагента $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образуются нерастворимые в воде карбонаты ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} :

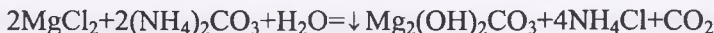


Реагент группы сильно гидролизуется водой:



Реакция гидролиза показывает, что раствор также содержит ионы HCO_3^- , чьи соли, образованные катионами, растворимы в виде $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$. Поэтому некоторая часть катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} остаются в растворе, то есть не осаждаются.

При воздействии гидроксида аммония свободные кислоты нейтрализуются, так что среда переходит в щелочной, и катион Mg^{2+} может образовывать основную соль:



Когда в раствор добавляют соли NH_4Cl , равновесие смешается влево, и ион Mg^{2+} остается в растворе.

Чтобы изучить влияние группового реагента на катионы, в трёх пробирки добавьте по 2–3 мл в первой из раствора CaCl_2 , во второй SrCl_2 , на третий из раствора BaCl_2 каждому пробирку добавьте по 1 мл из 2 н. растворов NH_4OH и 2 н. NH_4Cl , а затем нагрейте пробирки в водяной бане, наблюдайте образование белых осадков (CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3).

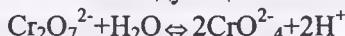
Карбонаты второй группы легко растворимы в HCl , HNO_3 и CH_3COOH , так как они являются слабо кислотными солями, которые этими кислотами взаимодействуют расщепляя CO_2 .



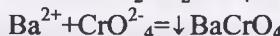
Реакции на катион Ba^{2+}

Реакции проводятся с использованием 0,1н. растворы BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

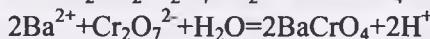
1. Реакция с бихроматом калия. При взаимодействии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с ионами Ba^{2+} образуется продукт BaCrO_4 , а не BaCr_2O_7 так как в водных растворах имеет место следующее взаимодействие.



Действие солей хрома на катионы Ba^{2+} можно выразить следующими уравнениями: $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{BaCrO}_4 + 2\text{KCl}$



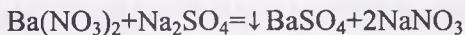
или $2\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$



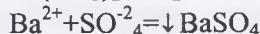
Осадок BaCrO_4 растворим в сильных (HNO_3 , HCl) кислотах, но нерастворим в CH_3COOH . Если проводят реакцию определения в присутствии CH_3COONa , происходит взаимодействие $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$, доберёмся польного осаждения BaCrO_4 .

Выполнение опыта: В пробирку с 2–3 мл раствором соли бария добавляют 1–2 мл из раствора CH_3COONa и 2–3 мл раствора бихромата калия

2. Реакция с растворимыми сульфатами или серной кислотой Ионы Ba^{2+} образуют белый осадок BaSO_4 с SO_4^{2-} анионом растворимых сульфатов:

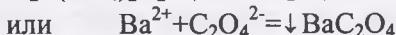
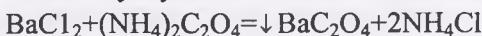


или



Выполнение опыта: В пробирку с 2-3 мл раствором соли бария добавляют 2-3 мл из раствора серной кислоты (или солей K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

3. Реакция с оксалатом аммония. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами Ba^{2+} образует белый кристаллический осадок BaC_2O_4 , который растворим в соляной и азотной кислотах, а при нагревании растворяется и в уксусной кислоте

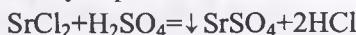


Выполнение опыта: В пробирку с 2-3 мл раствором соли бария, добавьте 2-3 мл из раствора оксалата аммония

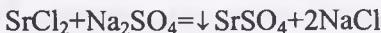
Реакции на катион Sr^{2+}

Реакции могут проводиться с водными растворами солей SrCl_2 или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

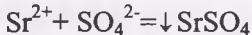
1. Реакция с серной кислотой и растворимыми сульфатами. Катионы Sr^{2+} образует белый осадок при взаимодействии с серной кислотой и растворимыми сульфатами:



или



в ионной форме



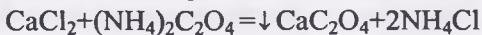
1. Реакция с использованием гипсовой воды. С ионами Sr^{2+} насыщенный водный раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также образует белый осадок SrSO_4 .

Выполнение опыта: В пробирку с 2-3 мл раствором соли стронция, добавьте 5-6 мл насыщенный раствор гипсовой воды.

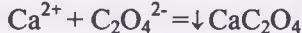
Реакции на катион Ca^{2+} .

Реакции могут быть проведены с использованием водными растворами солей CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

1. Реакция с оксалатом аммония. Ионы Ca^{2+} с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ образуют белый осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте:



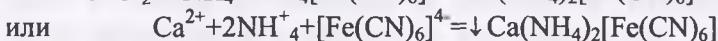
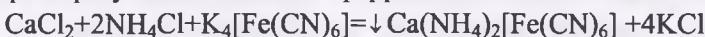
или



Нагревая реакционную смесь ускоряет процесс осаждения.

Выполнение опыта: В пробирку с 1-2 мл раствором соли кальция добавьте 1-2 мл из раствора оксалата аммония.

2. Реакция с ферроцианидом калия. С катионами Ca^{2+} реагент $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$ буферного раствора образует белый осадок ферроцианида кальция-аммония.



Осадок нерастворим в CH_3COOH и растворяется в минеральных (HNO_3 , HCl) кислотах.

Выполнение опыта: В пробирку с 1-2 мл раствором соли кальция добавляя 2 мл 1н. раствор NH_4Cl и 2 мл 1н. раствор NH_4OH доводят $\text{pH}=9$ смесь нагревают до 40°C , а затем приливают 3-4 мл из свежеприготовленного насыщенного раствора ферроцианида калия.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. Опишите характерные реакции катионов второй аналитической группы.
2. Перечислите основные соединения катионов II аналитической группы.
3. Применение соединений кальция и бария в животноводстве и сельском хозяйстве.
4. Почему неиспользуется Na_2CO_3 или K_2CO_3 в качестве группового реагента для катионов II группы, а используется $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$?

Лабораторная работа № 2.7.

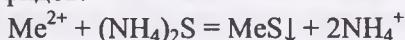
Катионы III аналитической группы и их качественные реакции

К катионам третьей аналитической группы относятся ионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , многие из которых окрашены водных растворах, в отличие от катионов I и II аналитических групп. Также сульфиды катионов третьей группы нерастворимы в воде, но растворяются в разбавленных растворах сильных кислот.

Для катионов этой группы (при $\text{pH}>7$) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ используется в качестве группового реагента. Сульфиды ионов Al^{3+} и Cr^{3+} Al_2S_3 и Cr_2S_3 гидролизуются и осаждаются в виде гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и

$\text{Cr}(\text{OH})_3$. Все остальные ионы осаждаются в виде сульфидов под воздействием группового реагента $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Разделения катионов третьей группы на две под группы основана на взаимодействии катионов с NH_4OH в среде NH_4Cl . Концентрация ионов превышает произведении растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и выпадает в осадок в виде гидроксидов, они осаждаются с NH_4OH в присутствии солей хлорида аммония, а ионы Fe^{3+} в присутствии NH_4Cl с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ восстановливаясь превращаются в ионы Fe^{2+} и образует FeS , вторая подгруппа состоит из Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} выпадают осадок в виде сульфидов:



Соли катионов III группы образованные анионами сильных кислот имеют в водных растворах кислую среду. Гидроксиды алюминия, хрома и цинка проявляют амфотерные свойства.

Катионы алюминия и цинка имеют постоянную степень окисления.

Соли катионов III аналитической группы имеют большое биологическое значение. Катионы Al^{3+} присутствуют в слабокислых почвах. Многие культуры растут медленно в этой почве. Растворимые соли Al^{3+} вредны для организма человека и животных.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ смешивается с небольшим количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде, образуется $\text{Al}(\text{OH})_3$, и он как коагулянт забирает собой в осадок плавающие частицы и вода осветляется. Ионы железа находятся в тканях животных и растений. Катион Fe^{2+} входит в ядро гемина в гемоглобине крови, и если он недостаточен, он может вызвать анемию. Если в почве недостаточно концентрации ионов железа, частицы хлорофилла в растениях уменьшаются, и листи теряют зеленоватую окраску.

В тканях животных и растений очень малом количестве содержится ионы Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Ионы Mn^{2+} стимулируют окислительно-восстановительные процессы в клетках и тканях, способствуют росту и образованию крови. Ионы Zn^{2+} принимают непосредственное участие в образовании хлорофилла, витаминов и

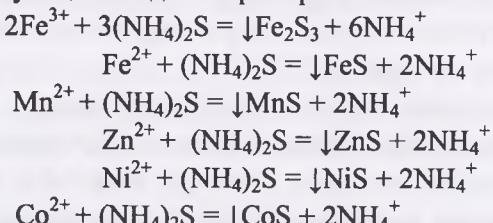
ростовых веществ. Мази, содержащие ZnO, используются в ветеринарных лечении коженных заболеваний. Раствор ZnSO₄ используется для лечения болезни глаз. Недостаток ионов Co²⁺ в почве негативно влияет на развитие таких растений, как пшеница, сахарная свекла, люцерна и конопля. Добавление солей Co²⁺ в корма животных увеличивает количество гемоглобина в крови и витаминов в тканях.

Действия группового реагента на катионы

Для катионов третьей группы (NH₄)₂S является реагентом группы. При осаждении катионов третьей группы с этим реагентом необходимо иметь в виду, что Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ осаждаются в виде сульфидных солей, а Al³⁺ и Cr³⁺ образуют гидроксиды.

Присутствующие сильные свободные кислоты в растворах катионов третьей группы нейтрализуют раствором NH₄OH. Причина в том, что может выделяться сероводород при воздействии сильных кислот на сульфиды металлов. Действие группового реагента на катионы можно изучить проводив следующие опыты.

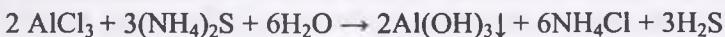
Опыт 1. В пробирки номерами 1-6 приливают по 2 мл из растворов солей катионов Fe³⁺(1), Fe²⁺(2), Mn²⁺(3), Zn²⁺(4), Ni²⁺(5) и CO²⁺(6) и добавить к ним по 3-4 мл из раствора (NH₄)₂S. Обратите внимание на образующих осадки в пробирках:



Опыт 2. Возьмите две пробирки, в первую наливайте 2 мл из раствора Al³⁺ и в другой из раствора соли ионов Cr³⁺ и добавьте каждому по 3-4 мл из раствора (NH₄)₂S. Наблюдается образования белого Al(OH)₃ и серо-пурпурного Cr(OH)₃ осадки. Гидролиз (NH₄)₂S приводит к образованию в растворе ионов S²⁻ и OH⁻.

Поскольку произведения растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ невелики, поэтому осаждаются гидроксиды алюминия и хрома.

Образованию гидроксидов соответствует следующим уравнениям:



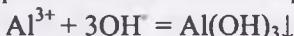
Или



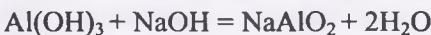
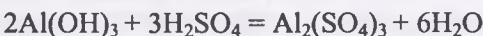
$\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ гидроксиды растворяются в разбавленных растворах сильных кислот, также как сульфиды катионов III групп.

Реакции на катион Al^{3+}

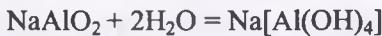
1. Реакция со щелочью. Соли алюминия взаимодействуют с NaOH или KOH с образованием белого аморфного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$:



В результате растворения гидроксида алюминия в щелочах образуются соли метаалюмината:



Поглощение молекул воды в метаалюминат натрия может привести к образованию тетрагидроксоалюмината натрия:

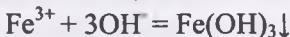


Выполнение опыта. В пробирку с раствором соли Al^{3+} добавляют 1-2 мл из раствора гидроксида натрия, образуется белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Содержимое в пробирке делится на две пробирки, в первую добавляют раствор HCl во – вторую раствор щелочи. Обоих пробирках наблюдается растворение осадки.

Реакции на катион Fe^{3+}

Разбавленные растворы солей железа (III) желтые, а концентрированные растворы красно-коричневого цвета. Реакции проводят используя водные растворы соли FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

1. Реакция с едкими щелочами и гидроксидом аммония. NaOH , KOH , NH_4OH с ионами железа (III) образуют аморфный красно-коричневый осадок растворимый в кислотах $\text{Fe}(\text{OH})_3$, но не растворимый в больших количествах щелочи:



Выполнение опыта. В пробирку с 2-3 мл раствором соли железа (III) добавляют такое же количества раствора щелочи. Наблюдается образование красновато-коричневого осадка гидроксида железа (III).

2. Реакция с ферроцианидом калия.

$K_4[Fe(CN)_6]$ с ионами железа (III) образуют темно – «синий берлинский» лазурь осадок.



Это реакция, специфичная для ионов Fe^{3+} .

Выполнение опыта. К 1-2 мл раствору соли хлорида железа (III) в пробирке добавляют и 2-3 мл из раствора ферроцианида калия.

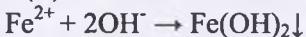
Катионы Zn^{2+} с комплексной солью $K_4[Fe(CN)_6]$ образует белый осадок который растворим в щелочи .



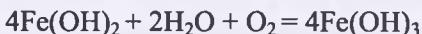
Реакции на катион Fe^{2+}

Соли железа (II) в растворе светло-зеленые. Реакции проводят с использованием раствора $FeSO_4$ в виде соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$.

1. Реакция с едкими щелочами или NH_4OH . $NaOH$ и KOH осаждают ионы железа (II) в темно-зеленом $Fe(OH)_2$ виде осадка.

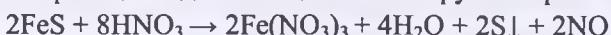


$Fe(OH)_2$ растворим в кислотах, легко окисляется под действием кислорода воздуха и образуется гидроксид железо (III) – бурого цвета.



Выполнение опыта. К раствору 2–3 мл сульфатный соли железа (II) в пробирку добавляют такой же объем щелочи или NH_4OH .

2. Определение иона Fe^{2+} окислением его до Fe^{3+} . Окислители, такие как HNO_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$ превращают ион Fe^{2+} в Fe^{3+} . Образующийся осадок под воздействием группового реагента на катионы третьей группы, растворяет в концентрированной HNO_3 , чтобы переводит в дальнейшем анализируемый растворов.



Ионы Fe^{3+} полностью осаждаются щелочами, поэтому желательно окисление ионов Fe^{2+} с применением окислителей.

Реакции на катион Mn^{2+}

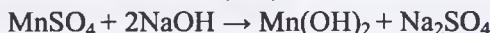
Соли ионов Mn^{2+} светло-розовые в растворе и бесцветные в разбавленных растворах. Реакции могут быть проведены с использованием водных растворов солей MnSO_4 или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

1. Реакция окисления иона Mn^{2+} до MnO_4^- . Под воздействием различных окислителей катион Mn^{2+} превращается в анион MnO_4^- . Эта реакция является характерной реакцией в определении ионов Mn^{2+} . Различные вещества могут быть использованы в качестве окислителей. Ниже приводится реакция окисление иона Mn^{2+} двуоксидом свинца в присутствии азотной кислоты.



Выполнение опыта. В пробирку поместите примерно 0,1 гр. PbO_2 добавьте к нему 1-2 мл разбавленной (1:1) азотной кислоты и нагрейте смесь на водяной бане. В окислительную смесь добавляя 1-2 мл из раствора MnSO_4 перемешивается со стеклянной палочкой и снова нагревается. При охлаждении через некоторое время раствор становится розово-фиолетовым.

2. Реакции с щелочами и NH_4OH . NaOH , KOH и гидроксидом аммония Mn^{2+} образует белый осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$



Осадок растворим в кислотах, нерастворим в щелочах. Окисляется кислородом воздуха.

Выполнение опыта. К 2-3 мл раствору марганцевой соли MnSO_4 в пробирке добавляют такой же объём из раствора щелочи или NH_4OH . Цвет выпавшего осадка постепенно меняется.

Реакции на катион Zn^{2+}

Растворы солей ионов цинка бесцветны. Опыты выполняются с использованием растворов солей ZnSO_4 или ZnCl_2 .

1. Реакция с сероводородом. Сероводород с ионами Zn^{2+} образует белый осадок сульфида цинка:



Осадок выпадает неполным, поскольку полученный осадок частично растворяется в соляной кислоте.

Выполнение опыта. Пробирку наливают 2-3 мл из раствора соли цинка и 2-3 мл из раствора соли CH_3COONa и через этот приготовленный смесь пропускают сероводородный газ.

2. Реакция с едкими щелочами или NH_4OH . NaOH и KOH из раствора солей осаждают гидроксид цинка в виде белого осадка:



Металлический цинк и его гидроксид обладает амфотерными свойствами, так же как гидроксиды алюминия и хрома (III), и поэтому растворим как в кислотах, так и в щелочах.

Выполнение опыта. Пробирку наливают 2 мл из раствора к нему соли цинка добавить, 1 мл из раствора щелочи и наблюдайте образования осадка. К раствору с осадком добавляет 3 мл из раствора щелочи, наблюдается растворение осадка.

Реакции на катион Co^{2+}

Водные растворы солей кобальта (II) розовые. Реакции можно проводить с водными растворами солей CoCl_2 или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

1 Реакции с щелочами или NH_4OH . При добавлении растворов NaOH или KOH к растворам соли ионов Co^{2+} , образуется гидроксохлорид $\text{Co}(\text{II})$ голубого цвета:



Если смесь нагревают и добавляют щелочь, голубоватый осадок $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ превращается в розовый осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Выполнение опыта. В пробирку наливают 4-5 мл из раствора соли Co^{2+} к нему добавьте 1 мл из раствора NH_4OH , наблюдайте образования голубого осадка. Затем в эту же смесь добавьте ещё 2-3 мл из раствора NH_4OH встряхните и нагрейте. Осадок приобретает розовую окраску.

2. Реакция с роданидом аммония. NH_4CNS образует с ионом кобальта комплекс $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CNS})_4$ синего цвета:



Если добавить в реакционную смесь амилового спирта комплексные соединения переходят в слой органического растворителя, который окрашивается синий цвет и чувствительность реакции намного увеличивается.

Выполнение опыта. В пробирке наливают 2 мл из раствора NH_4CNS , 5 мл из раствора NH_4OH и 5-6 мл из амилового спирта и встряхните. При отстаивании содержимое в пробирке расслаивается и верхний слой окрашивается в синий цвет.

Реакции на катион Ni^{2+}

Водные растворы соли никеля (II) имеют зеленый цвет. Эксперименты могут быть выполнены с использованием водных растворов солей NiCl_2 или NiSO_4 .

1. Реакции с растворами едких щелочей и NH_4OH . NaOH или KOH с ионом Ni^{2+} образуют зеленый осадок Ni(OH)_2 :



Выполнение опыта. В пробирку наливают 4-5 мл из раствора соли NiCl_2 добавляют 1-2 мл из раствора щелочи. Зеленый осадок растворим в разбавленных растворах кислот, аммиачной воде и в присутствии аммониевых солей. Аммиак осаждает ионы Ni^{2+} в виде основной соли $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$, избыток NH_4OH растворяет его и образует комплексный соль зелёного цвета.

2. Реакция с реагентом диметилглиоксим. Диметилглиоксим $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ в аммиачной среде с ионом Ni^{2+} образует комплексный соль окрашенный цвет красного тюльпана

$$\text{NiSO}_4 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Выполнение опыта. В пробирку наливают 2-3 мл из раствора соли никеля и 4-5 мл из разбавленного раствора NH_4OH , затем из 1%ного раствора диметилглиоксина в спирте, при этом образуется осадок диметилглиоксмат никеля.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

- Напишите характерные реакции для каждого из катионов III аналитической группы.
- Почему некоторые катионы III группы под воздействием группового реагента выпадают в осадок в виде гидроксидов, а другие в виде сульфидов?
- Объясните биологическое значение соединений катионов III аналитической группы.

4. Чем отличаются катионы Al^{3+} и Cr^{3+} от других катионов III аналитической группы?

Лабораторная работа № 2.8.

Анализ смеси катионов I-II-III аналитических групп

Перед началом анализа следует определить pH раствора. Это связано с тем, что создание подходящей среды является одним из важнейших условий проведения аналитических реакций. Кроме того, по значению pH можно сделать отдельные выводы о составе раствора. pH раствора определяется с помощью индикаторной бумаги.

Ионы NH_4^+ в растворе определяют нагреванием раствора щелочью или реагентом Несслера. Остальные катионы группы I не мешают обнаружению ионов Mg^{2+} . Таким образом, на следующем этапе анализа можно обнаружить ион Mg^{2+} из отдельной части раствора. Для этого к исследуемому раствору добавляют Na_2HPO_4 и NH_4OH . Образование белого кристаллического осадка MgNH_4PO_4 указывает на присутствие в растворе ионов Mg^{2+} .

Поскольку ион аммония мешает обнаружению ионов калия и натрия, требуется его удаление. Для этого раствор упаривают до образования сухого остатка. Полученный сухой остаток обрабатывают HCl или HNO_3 , и соли NH_4^+ термически разлагаются. Сухой остаток растворяют в воде и полноту удаления NH_4^+ проверяют реагентом Несслера. Систематический анализ раствора, содержащего ионы NH_4^+ , проводится по следующей схеме. К раствору, содержащему ионы NH_4^+ добавляют раствор винной кислоты. Раствор охлаждают и растирают стеклянной палочкой по стенки пробирки. Ионы K^+ выпадают в осадок в виде $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. В растворе остаются ионы Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ . Осадок отделяют центрифугированием. Добавляют K_2CO_3 в центрифугату и смесь нагревают. При этом осаждаются Li_2CO_3 , $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Осадок центрифицируют и отделяют. Ион Na^+ из раствора определяется KH_2SbO_4 . Осадок Li_2CO_3 и $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ кипятят, добавляя раствор KOH , при этом $\text{Mg}(\text{OH})_2$ выпадает в осадок, а ионы Li^+ переходит в раствор. Ионы Li^+ из раствора обнаруживаются с NH_4F . Ионы

магния из осадка с HCl переводят в раствор и определяют с добавлением $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ при нагревания. Образует белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 . Схема разделения смеси ионов K^+ , Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} приведена на схеме 3.1.

Схема систематического анализа смеси катионов I группы

Схема 3.1

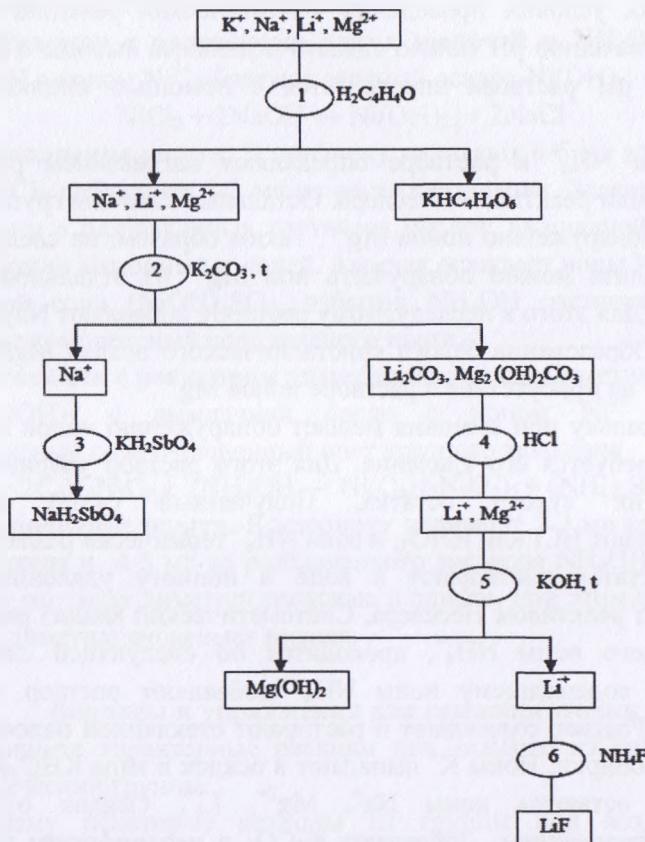


Схема систематического анализа смеси катионов II группы

Схема разделения смеси ионов Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} приведена на схеме 3.2. Катионы II группы осаждаются в виде BaCO_3 , CaSO_4 , SrCO_3 . Осадок растворяют в 2н. CH_3COOH . Ионы Ba^{2+} в смеси

осаждаются $K_2Cr_2O_7$. Этому не препятствуют ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} . Избыток $K_2Cr_2O_7$ делает раствор желтым и мешает обнаружению ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} Следовательно, Ca^{2+} и Sr^{2+} в растворе K_2CO_3 ($pH < 10$) выпадают в осадок в виде $CaCO_3$ и $SrCO_3$.

Схема 3.2

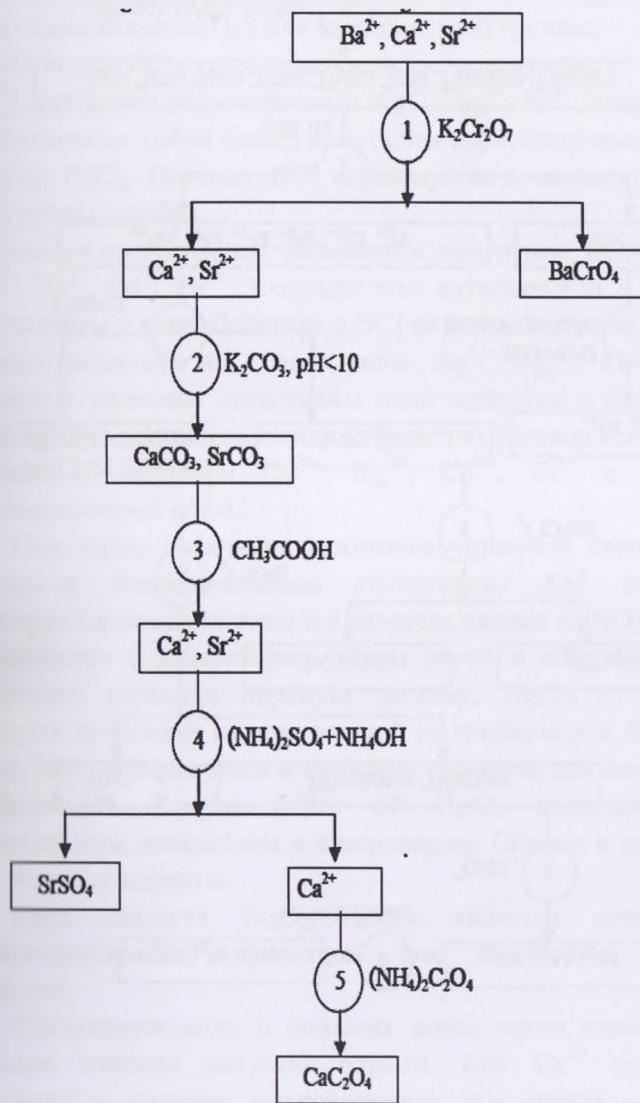
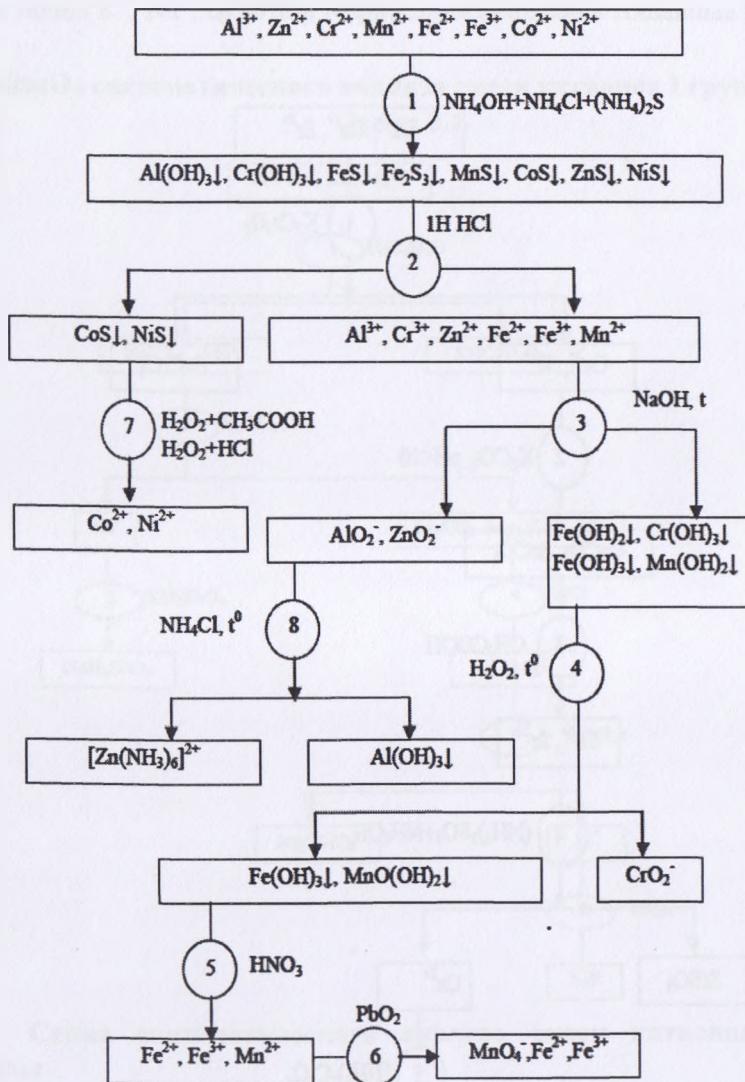


Схема систематического анализа смеси катионов III группы

Схема 3.3



Лабораторная работа № 2.9.

Катионы IV группы и их качественные реакции

IV группа включает катионы следующих металлов: Ag^{1+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} . Сульфиды этих катионов Ag_2S , Hg_2S , PbS , CuS , HgS , CdS , нерастворимы в воде и растворах HCl кислоты, растворимы в концентрированной HNO_3 . Общим групповым реагентом является H_2S для катионов этой группы.

Катионы IV группы делятся на две подгруппы.

I подгруппа включает ионы Ag^{1+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , хлориды которых представляют собой белые кристаллы нерастворимые в воде AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 . Поэтому HCl используется в качестве реагента для подгруппы серебра .

Остальные катионы называется подгруппа меди и включает Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} . Хлориды этих катионов CuCl_2 , HgCl_2 , CdCl_2 растворимы в воде. Действуя с HCl на смесь катионов IV группы их можно разделить на 2 подгруппы. Ag^{1+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} выпадает в осадок, а катионы подгруппы меди остаются в растворе. Путем фильтрации осадок отделяются. Фильтрат раствор используется для осаждения катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} с применением сероводородной воды.

Некоторые соединения катионов четвертой группы обладают важными биологическими свойствами. Ag^+ ион обладает бактерицидным действием и в качестве ляписа AgNO_3 используется в медицине и ветеринарии. Пары ртути и соли Hg^{2+} токсичны, действует отравляя нервную систему. HgCl_2 - это препарат, который защищает семена овощей от грибковых и бактериальных спор. HgJ_2 используется в качестве лекарства для лечения кожных заболеваний. Хлорид ртути (II) HgCl_2 является токсичным, смертельным лекарством в ветеринарии. Свинец в виде металла и все его соли ядовиты.

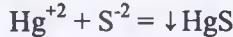
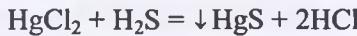
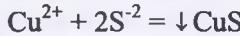
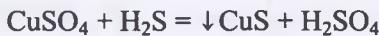
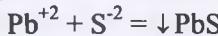
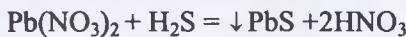
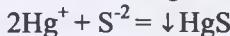
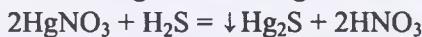
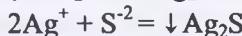
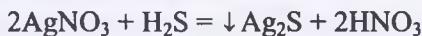
Соль висмута $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ является антисептиком и ранозаживляющим средством при некоторых заболеваниях желудка.

Соединения меди в больших дозах также ядовиты, поэтому медные емкости покрыты оловом. Ион Cu^{2+} необходим для растений в качестве микроэлемента, что влияет на метаболизм

углеводов и повышает устойчивость растений к грибковым заболеваниям. Снижение содержания ионов меди в почве приводит к снижению урожайности. Недостаток ионов Cu^{2+} в кормах способствует прогрессированию заболевания у животных, а $CuSO_4$ используется как антигельментный препарат.

Действие группового реагента

Для катионов IV группы H_2S является групповым реагентом. Под его воздействием образуются нерастворимые в воде сульфидные соли катионов:

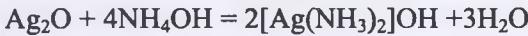


Частные реакции катиона серебра

1. Реакция с щелочами: Щелочи и гидроксид аммония образуют с ионами серебра оксида серебра в виде чёрного осадка.

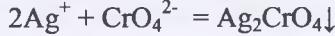
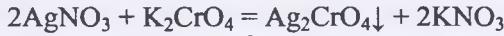


Ag_2O нерастворим в кислотах и щелочах, растворимый за исключением в HNO_3 и избытке NH_4OH .



Выполнение опыта: В пробирку наливают 2-3 мл из раствора нитрата серебра, и к нему добавляют 2-3 мл из раствора щелочи, образуется тёмно-коричневый осадок.

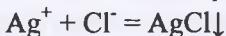
2. Реакция с хроматом калия. K_2CrO_4 с ионами серебра образует красно-кирпичный осадок хромата серебра.



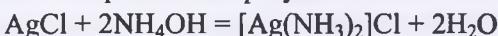
Осадок растворяется в азотной кислоте и гидроксида аммония, но не растворяется в уксусной кислоте.

Выполнение опыта: В пробирку с 1-2 мл раствором хромата калия наливают 1-2 мл из раствора нитрата серебра.

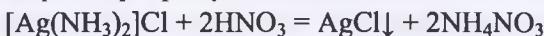
3. Реакция с соляной кислотой. HCl и его растворимые соли с ионами серебра образуют белый осадок хлорида серебра:



Осадок AgCl под воздействием света затемнеется то есть разлагается с образованием металлического серебра. Хлорид серебра не растворяется в разбавленных кислотах, но растворим в гидроксида аммония и при этом образуется комплексная соль:

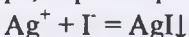


С небольшим количеством азотной кислоты комплексная соль разлагается и хлорид серебра будет снова в осадке:



Выполнение опыта: В пробирку с 2-3 мл раствором нитрата серебра добавляют 2-3 мл из раствора соляной кислоты. К раствору с осадком добавьте 5-6 мл из раствора аммиака и смесь встряхните и наблюдайте растворение осадка. Затем в это же раствор капните несколько мл из раствора азотной кислоты. Наблюдается образования хлорида серебра в виде белого осадка.

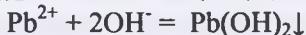
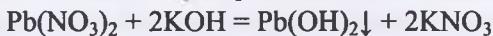
4. Реакция с йодидом калия. KI с ионами серебра образует желтый осадок иодида серебра, нерастворимый в NH₄OH:



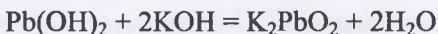
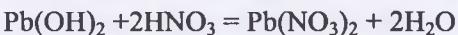
Выполнение опыта: В пробирку с 2-3 мл раствором AgNO₃ добавляется 2-3 мл из раствора йодида калия.

Частные реакции катиона свинца

1. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH с ионами свинца образуют белый осадок гидроксида свинца

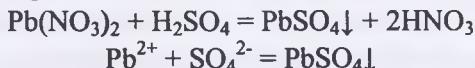


Гидроксид свинца амфотерный - растворим в азотной и уксусной кислотах, а также в щелочи:

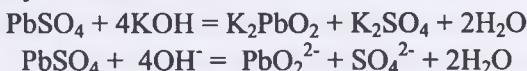


Выполнение опыта. В пробирку наливают 3-4 мл из раствора соли свинца, добавляют к нему 1-2 мл из раствора щелочи. Полученный осадок делится на две пробирки, в первую добавляют небольшое количество азотной кислоты, во второй приливают 3-4 мл из раствора щелочи. В обоих пробирках наблюдается растворения осадка.

2. Реакция с серной кислотой. H_2SO_4 и его растворимые соли с ионами свинца образуют белый осадок сульфата свинца.

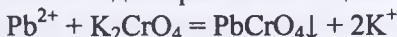


Смесь сернокислого свинца и гидроксида калия при нагревании плавится и образует плюмбиты:



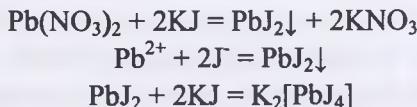
Выполнение опыта. В пробирку с 2-3 мл раствором соли свинца добавьте 3-4 мл из раствора серной кислоты. В полученный раствор с осадком выливают немного из раствора щелочи и смесь нагревают. Наблюдается растворения осадка.

3. Реакции с хроматом калия. K_2CrO_4 или Na_2CrO_4 с ионами свинца образуют желтый осадок хромата свинца:



Осадок не растворяется в уксусной кислоте, а растворяется в азотной кислоте и щелочах.

4. Реакция с йодидом калия. KJ с ионами свинца образует желтый осадок растворимый в горячей воде, избытке йодида калия и уксусной кислоте.

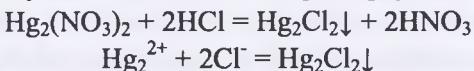


Выполнение опыта. В пробирку с 2-3 мл раствором нитрата свинца из раствора йодистого калия добавляется такое же количества, 8-10 мл дистиллированной воды и нагревают пробирку до полного растворения выпавшего осадка. Затем пробирку охлаждают под водой крана или оставляют в штативе для постепенного охлаждения. Наблюдается образования золотисто-

желтого осадка. Если в пробирку образовавшим осадком, добавим 3-4 мл из раствора йодида калия, наблюдается растворение осадка.

Частные реакции на Hg_2^{2+} катиона

1. Реакция с соляной кислотой. HCl и его растворимые соли с ионами Hg_2^{2+} образуют белый осадок хлорида ртути (I)

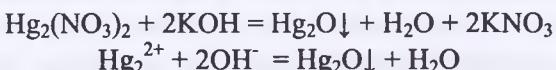


Осаждение ускоряется при добавлении гидроксида аммония при этом образуется комплексное соединение амидхлорид ртути белого цвета и черного осадка металлической ртути:



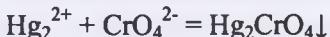
Выполнение опыта. В пробирку наливают 2 мл из раствора нитрата ртути (I), к нему добавляет такое количество из раствора соляной кислоты. Наблюдается образования белого осадка. В эту же пробирку добавляется 2-3 мл из раствора аммиака и осадок затемнеет.

2. Реакция с едкими щелочами. NaOH и KOH с растворами солей одновалентной ртути образуют черный осадок оксида ртути (I).



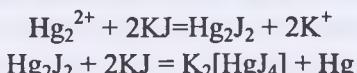
Выполнение опыта. В пробирку с 2-3 мл раствором соли ртути (I) добавьте такой же объем из раствора едкой щелочи.

3. Реакция с хроматом калия. K_2CrO_4 с ионами Hg_2^{2+} образует красный осадок хромата ртути (I) который растворяется в азотной кислоте при нагревании.



Выполнение опыта: В приборку с 2-3 ма раствором соли ртути (I) добавляют такой же объем из раствора хромата калия.

4. Реакция с йодидом калия. KJ из растворов солей одновалентной ртути осаждает йодид ртути (I) в виде мутно-зеленого осадка.

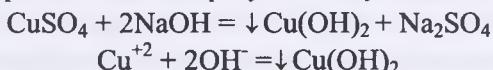


Выполнение опыта. В пробирку с раствором 2-3 мл соли ртути (I) добавляют 2-3 мл из раствора йодида калия, наблюдается

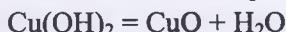
образования осадка. К раствору с осадком добавляют несколько 4-5 мл реагента KJ и наблюдается растворение осадка с образованием комплексной соли.

Частные реакции на Cu²⁺ катионы

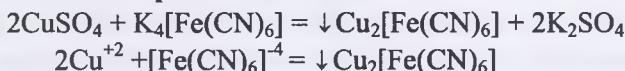
1. Реакции с щелочами. При добавлении к растворам соли меди из растворов щелочей, образуется голубой осадок Cu(OH)₂.



Cu(OH)₂ нерастворим в щелочи, растворим в кислотах. При нагревании голубой, осадок становится черным.



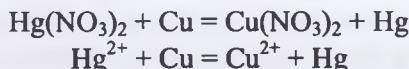
2. Реакция жёлтой кровяной солью:



Бурый осадок не растворяется в разбавленных растворах кислот но, растворяется в гидроксиде аммония с образованием тетрааммиаката меди.

Частные реакции на Hg²⁺ катионы

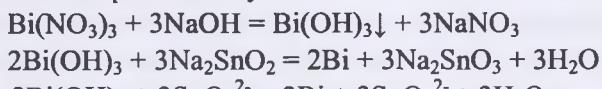
Реакция с металлической медью. Металлический медь вытесняет ртуть из его солей.



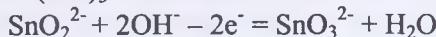
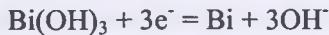
Выполнение опыта. На медную пластину капните 1-2 капли раствора соли ртути (II). Через некоторое время на пластинке образуется пятно, когда его протирает фильтровальной бумагой появится серый блеск.

Частные реакции катиона Bi³⁺

Растворимые соли катиона висмута Bi³⁺ окисляют двухвалентные ионы олова Sn²⁺ до стannатных ионов Sn⁴⁺, при этом образуется осадок черный висмута:



или ионном виде: 2Bi(OH)₃ + 3SnO₂²⁻ = 2Bi + 3SnO₃²⁻ + 3H₂O



Выполнение опыта. В пробирку наливают 2-3 мл из раствора SnCl_2 добавляют $\text{Sn}(\text{OH})_2$ из щелочного раствора до образования белого осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и затем до полного его растворения. К полученному раствору добавляют 1-2 мл из солевого раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Наблюдается кристаллическое образование висмута в виде чёрного облака.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

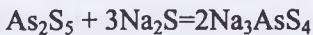
1. Почему катионы IV аналитической группы делятся на две подгруппы?
2. Какие соединения катионов аналитической IV группы используются в качестве лекарств?
3. Какие соли катионов используются в качестве токсичных препаратов?
4. Объясните роль иона Cu^{2+} в качестве микроэлемента.

Лабораторная работа № 2.10.

Катионы пятой группы и их качественные реакции

Катионы пятой аналитической группы состоят из катионов As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} и Sn^{4+} и растворимость в воде сульфидных соединений этих катионов значительно меньше, чем растворимость катионов IV аналитической группы. Однако катионы V группы отличаются от катионов IV группы свойствами. За исключением того, что их сульфиды, кроме SnS , под действием Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ образуют тиосолы и переходят в водорастворимую форму.

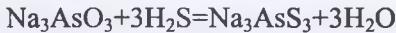
Например:



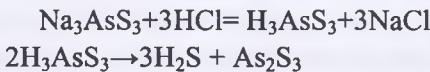
Катионы пятой группы осаждаются в виде сульфидов под действием H_2S при кислой среде раствора ($\text{pH} = 0,5$). Для этого в испытуемый раствор добавляют HCl и пропускают через него сероводород (под вытяжным шкафом). В результате катионы V группы выпадают в осадок в виде сульфидов.

Например: $2\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 6\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$

Когда среда раствора будет нейтральной или щелочной, воздействием H_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ получить осадок невозможно из-за образования тиосоединений:



На тиосоли влияет HCl, и они сразу же разлагаются, потому что они нестабильны кислых растворах.



Таким образом HCl добавленный в раствор, сначала разлагает тиосолы, тем самым предотвращает и образование в коллоидных растворов сульфидных солей.

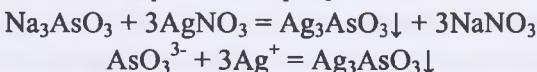
Из катионов V аналитической группы соединения мышьяка имеют важное биологическое значение. Соединения мышьяка присутствуют в очень небольшом количестве в тканях животных и растений, что оказывает положительное влияние на их рост и развитие. Повышенное содержание соли арсенита калия K_3AsO_3 в почве приводит к увеличению урожайности ячменя, капусты и других растений. Поскольку соединения мышьяка (особенно As^{3+}) токсичны, они используются в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями грызунов.

Частные реакции ионов мышьяка

Соединения мышьяка токсичны, поэтому при выполнении опытов необходимо соблюдать меры предосторожности техники безопасности.

Частные реакции на ион As^{3+}

1. Реакция с нитратом серебра. AgNO_3 с ионами AsO_3^{3-} образуют жёлтый осадок арсенита серебра.



Осадок растворим в HNO_3 и NH_4OH . При растворении осадка в NH_4OH образуются комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, когда в этот раствор будет добавлен небольшое количества кислоты, снова образуется осадок.

Выполнение опыта. В пробирку наливайте 3-4 мл из раствора арсенита натрия и добавьте 2-3 мл из раствора AgNO_3 .

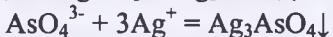
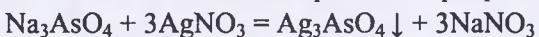
2. Реакция с йодной водой. Раствор молекулярного йода окисляет AsO_3^{3-} арсенит-ионы до арсенат ионов AsO_4^{3-} , йод восстанавливается до йодид ионов и раствор обесцвечивается:



Выполнение опыта: В пробирки с 3-4 мл раствором Na_3AsO_3 добавляют несколько кусок кристаллов NaHCO_3 и 1-2 мл из раствора йода.

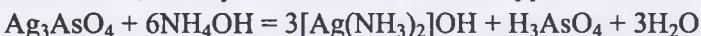
Частные реакции иона As^{5+}

1. Реакция с нитратом серебра. AgNO_3 с ионами, AsO_4^{3-} образуется шоколадного цвета осадок арсената серебра.



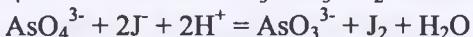
Осадок растворим в HNO_3 и NH_4OH .

Растворение в NH_4OH осуществляется согласно уравнению.



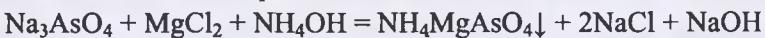
Выполнение опыта: В пробирку с раствором 2-3 мл арсената натрия добавляют 2-3 мл из раствора нитрата серебра. Полученному осадку добавляют гидроксид аммония наблюдается его растворения.

2. Реакция с йодидом калия. В кислой среде KJ окисляется до свободного йода под действием арсенат-ионов и раствор окрашивается в желтый цвет.



Выполнение опыта. В пробирки наливают 2-3 мл из раствора арсената натрия добавить к нему 1-2 мл из 6 н. раствора HCl и 3 мл бензин или бензола, а затем 2-3 мл из раствора KJ , при встряхивании образующихся молекулярный йод переходит в слой бензина или бензола который становится фиолетовым.

3. Реакция с магнезиальной смесью. ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) реагирует с арсенат-ионами, образуется белый кристаллический осадок арсената магния-аммония.

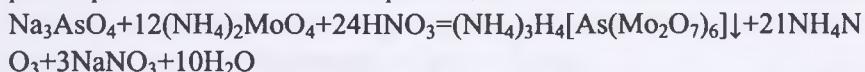


Осадок растворим в минеральных кислотах, но нерастворим в NH_4OH .

Выполнение опыта: В пробирку наливают 2-3 мл из раствора хлорида магния, добавляют 2-3 мл из раствора гидроксида аммония и такое количество раствора хлорида аммония который достаточно для полного растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Полученный прозрачный раствор нагревают и добавляют к нему 1-

2 мл из раствора арсената натрия и наблюдается образования осадка.

4. Реакция с молибденовой жидкостью. Реактив молибденовый жидкость $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ растворено в HNO_3 образует с арсенат ионами желтый кристаллический осадок, растворимый в щелочах и гидроксиде аммония.



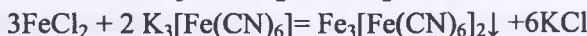
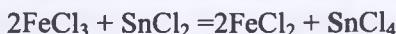
Выполнение опыта: В пробирку наливают 2-3 мл из раствора арсената натрия и 10-15 мл из раствора молибденовой жидкости и небольшое количества NH_4NO_3 затем слегка нагревают.

Частные реакции ионов олова

Соли Sn^{2+} или Sn^{4+} водных растворах бесцветные независимо от их степеней их окисления.

Частные реакции на ион Sn^{2+}

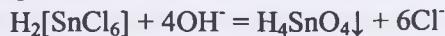
1. Реакция с хлоридом железа (III). Ионы Sn^{2+} восстанавливают Fe^{3+} катионы в Fe^{2+} , который с красной кровянной солью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует темно-синий осадок турыбулевой соль.



Выполнение опыта. Возьмите в пробирке 4-5 мл из раствора FeCl_3 и добавьте 2 мл из растворы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 3 мл из раствора хлорида олова (II). Наблюдаются образования темно-синего осадка.

Частные реакции на ион Sn^{4+}

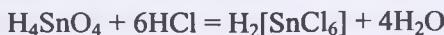
1. Реакции с едкими щелочами и гидроксидом аммония. NaOH , KOH и NH_4OH с ионами олова (IV) образуют белый аморфный осадок ортостанатовой кислоты H_4SnO_4 .



Осадок растворяется в избытке гидроксида натрия и образуется стannат натрия.



Осадок также растворим в соляной кислоте:



Выполнение опыта. Наливайте в пробирку 4-5 мл из раствора соли SnCl_4 добавьте к нему 1-2 мл из раствора щелочи до

образования осадка. Испытайте растворения осадка в избытке щелочи.

2. Реакция с металлическим железом. Металлическое железо восстанавливают ионы олова (IV) в ионы Sn^{2+} .



Выполнение опыта. В пробирку наливают 3-4 мл из раствора SnCl_4 и добавляют 2-3 мл из 2 н. HCl и бросают несколько кусочков железа. Смесь некоторое время нагревают на водяной бане. Затем добавив щелочь переводят среду раствора в сильно щелочной. Образовавшийся осадок гидроксида железа (II) отделяют и раствору добавьте 1-2 мл из раствора соли висмута. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Если раствор содержит ионы олова (II) образуется черный осадок металлического висмута.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. При каких условиях образуются сульфиды и тиосолы катионов V группы?
2. Использование соединений мышьяка в сельском хозяйстве.
3. В каких целях используется олово и его сплавы в народном хозяйстве?
4. Почему катионы V аналитической группы осаждаются сероводородом H_2S только в кислой среде?

Лабораторная работа № 2.11.

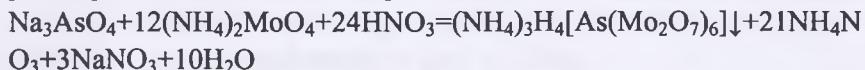
Классификация анионов на аналитические группы. Анионы I-аналитической группы

Разделение анионов на группы основано на различные действия реагентов. Растворы соли бария, стронция, магния, кальция, серебра, свинца и других металлов, некоторых кислот, окислителей и восстановителей используется в качестве реагента. Эти реагенты образуют с анионами газобразные вещества, осадки и окрашенные соединения.

Анионы I группы включают: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , Анионы этой группы с катионом бария в нейтральных или слабощелочных условиях образуют соли, которые нерастворимы в разбавленных минеральных кислотах (кроме BaSO_4).

2 мл из раствора арсената натрия и наблюдается образования осадка.

4. Реакция с молибденовой жидкостью. Реактив молибденовый жидкость $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ растворено в HNO_3 образует с арсенат ионами желтый кристаллический осадок, растворимый в щелочах и гидроксиде аммония.



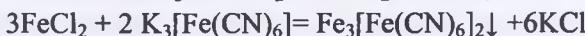
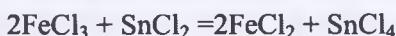
Выполнение опыта: В пробирку наливают 2-3 мл из раствора арсената натрия и 10-15 мл из раствора молибденовой жидкости и небольшое количества NH_4NO_3 затем слегка нагревают.

Частные реакции ионов олова

Соли Sn^{2+} или Sn^{4+} водных растворах бесцветные независимо от их степеней их окисления.

Частные реакции на ион Sn^{2+}

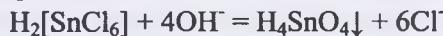
1. Реакция с хлоридом железа (III). Ионы Sn^{2+} восстанавливают Fe^{3+} катионы в Fe^{2+} , который с красной кровянной солью $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует темно-синий осадок турыбулевой соль.



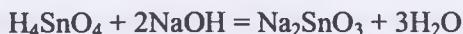
Выполнение опыта. Возьмите в пробирке 4-5 мл из раствора FeCl_3 и добавьте 2 мл из растворы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 3 мл из раствора хлорида олова (II). Наблюдается образования темно-синего осадка.

Частные реакции на ион Sn^{4+}

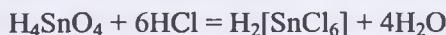
1. Реакции с едкими щелочами и гидроксидом аммония. NaOH , KOH и NH_4OH с ионами олова (IV) образуют белый аморфный осадок ортостанатовой кислоты H_4SnO_4 .



Осадок растворяется в избытке гидроксида натрия и образуется стannат натрия.



Осадок также растворим в соляной кислоте:



Выполнение опыта. Наливайте в пробирку 4-5 мл из раствора соли SnCl_4 добавьте к нему 1-2 мл из раствора щелочи до

образования осадка. Испытайте растворения осадка в избытке щелочи.

2. Реакция с металлическим железом. Металлическое железо восстанавливают ионы олова (IV) в ионы Sn^{2+} .



Выполнение опыта. В пробирку наливают 3-4 мл из раствора SnCl_4 и добавляют 2-3 мл из 2 н. HCl и бросают несколько кусочков железа. Смесь некоторое время нагревают на водяной бане. Затем добавив щелочь переводят среду раствора в сильно щелочной. Образовавшийся осадок гидроксида железа (II) отделяют и раствору добавьте 1-2 мл из раствора соли висмута. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Если раствор содержит ионы олова (II) образуется черный осадок металлического висмута.

Вопросы и упражнения для самоподготовки

1. При каких условиях образуются сульфиды и тиосолы катионов V группы?
2. Использование соединений мышьяка в сельском хозяйстве.
3. В каких целях используется олово и его сплавы в народном хозяйстве?
4. Почему катионы V аналитической группы осаждаются сероводородом H_2S только в кислой среде?

Лабораторная работа № 2.11.

Классификация анионов на аналитические группы. Анионы I-аналитической группы

Разделение анионов на группы основано на различные действия реагентов. Растворы соли бария, стронция, магния, кальция, серебра, свинца и других металлов, некоторых кислот, окислителей и восстановителей используется в качестве реагента. Эти реагенты образуют с анионами газобразные вещества, осадки и окрашенные соединения.

Анионы I группы включают: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , Анионы этой группы с катионом бария в нейтральных или слабощелочных условиях образуют соли, которые нерастворимы в разбавленных минеральных кислотах (кроме BaSO_4).

Анионы группы II включают: Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-} . Анионы этой группы с раствором нитрата серебра образуют нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте соли.

Анионы III группы включают: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , их соли с ионами бария и серебра растворяются в воде.

Деление анионов на аналитические группы

Аналитическая группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика образовавшегося осадка
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) .	BaCl ₂ в нейтральной или слабощелочной среде	Соли бария, они нерастворимы в воде
II	Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-}	AgNO ₃ в присутствии 2Н. раствора азотной кислоты	Соли серебра, они нерастворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
III	NO_3^- , CH_3COO^- , NO_2^-	Нет общего реагента	Соли бария и серебра растворяются в воде

I - аналитическая группа анионов: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) и их общая характеристика

Групповой реагент анионов I группы хлорид бария BaCl₂ осаждает анионы только в нейтральных или слабощелочных средах. Анионы первой группы с катионами Ba²⁺ образуют соли с низким содержанием воды, но легко растворимые в разбавленных минеральных кислотах (за исключением BaSO₄).

Определение анионов I группы имеет практическое значение, их соединения широко используются в сельском хозяйстве. K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ - минеральное удобрение, медный $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и железный $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ купоросы используются для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

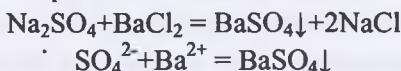
Содержание $MgCO_3$ больше в почве, чем в другие карбонаты, а карбонаты щелочных металлов небольшим количестве. Карбонат кальция $CaCO_3$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ используется для нейтрализации кислых почв.

Почва также содержит фосфаты, некоторые из которых могут усваиваться растениями. Фосфор является одним из макроэлементов, необходимых для питания растений, и его недостаток в почве компенсируется введением в почву фосфорных удобрений. Большинство этих удобрений являются солями фосфорной кислоты. В частности, фосфорит и апатит содержат фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$. Минеральные удобрения преципитат содержит $CaHPO_4$, а двойной суперфосфат - $Ca(H_2PO_4)_2$. Большая часть фосфатов у животных находится в костной ткани и мозговом веществе, в составе АТФ и АДФ. Соединения кремния накапливаются в некоторых растениях, например, в организме злаков. Из-за недостатка кремния в почве рост зерна, кукурузы, ячменя, свеклы и других растений замедляется.

Частные реакции сульфат аниона SO_4^{2-}

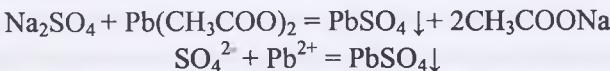
В проведении опытов можно использовать бесцветные растворы водорастворимых солей серной кислоты.

1. Реакция с хлоридом бария. $BaCl_2$ реагируя с анионами SO_4^{2-} образуют белый кристаллический осадок $BaSO_4$:



Выполнение опыта. В пробирку наливают 4-5 мл из раствора сульфата натрия и добавьте 4-5 мл из раствора $BaCl_2$. Через минуту образуется белый кристаллический осадок $BaSO_4$, который разделяет на две пробирки, в первую добавляет соляной кислоты, а во-вторую щелочи и испытывают растворимость осадка.

2. Реакция с ацетатом свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Он с анионами SO_4^{2-} образует белый кристаллический осадок $PbSO_4$.

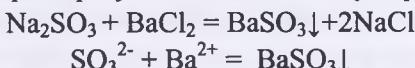


Выполнение опыта. В пробирку наливают 3-4 мл из раствора ацетата свинца (II) к нему добавляет 4-5 мл из раствора сульфата натрия. Образуется белый кристаллический осадок, который нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в едких щелочах.

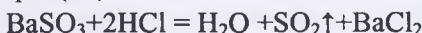
Частные реакции сульфит аниона SO_3^{2-}

Для проведения реакций используют водные растворы солей K_2SO_3 , Na_2SO_3 .

1. Реакция с хлоридом бария. BaCl_2 с анионом SO_3^{2-} в реакционном растворе образует белый осадок сульфита бария:

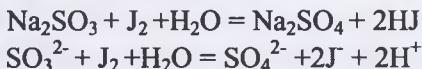


В результате растворения осадка в солянной или азотной кислоте выделяется оксид серы (IV).



Выполнение опыта. В пробирку наливайте 4-5 мл из раствора сульфита натрия и добавьте столько же из раствора реагента BaCl_2 и наблюдается образования белого осадка. При растворении выпавшего осадка в кислотах выделяется оксид серы (IV), который похож на запах горящей серы.

2. Реакция с йодной или бромной водой. Они обесцвечиваются в растворах сульфитных солей, их взаимодействие соответствует уравнению.



Выполнение опыта. В пробирку наливают 1-2 мл йодной воды, и к нему добавить 3-4 мл из раствора Na_2SO_3 и 5 мл из 0,1 н. раствора H_2SO_4 . Коричнево-бурый водный раствор йода обесцвечивается.

- реакция может быть проведена в нейтральных и кислых средах. Когда кислотность среды эта реакция завершается полностью. В щелочной среде окраска J_2 обесцвечивается вследствие реакции диспропорционирования;

- присутствие восстановливающих и окисляющих ионов в растворе препятствует протеканию реакции.

3. Реакция с раствором фуксина. При взаимодействии SO_3^{2-} -ионов с фуксином в нейтральной среде красный цвет фуксина исчезает и раствор обесцвечивается.

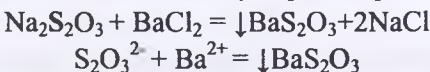
Выполнение опыта. В стеклянную пластинку с каплей раствора нейтральной сульфитной соли наносит каплю раствора фуксина. (Кислые растворы нейтрализуются с NaHCO_3 , через щелочные растворы пропускают газообразный CO_2 до тех пор пока малиновая окраска фенолфталеина исчезнет). Раствор фуксина обесцвечивается SO_3^{2-} анионом. Условия проведения опыта следующие:

- реакцию проводят в среде раствора с $\text{pH} = 7-8$;
- кислые растворы сначала нейтрализуются гидрокарбонатом натрия;
- присутствии S^{2-} анионов препятствует обнаружению SO_3^{2-} , поскольку ионы S^{2-} также нейтрализуют раствор фуксина.

Частные реакции тиосульфат-аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Водный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используется для проведения реакций

1.Реакция с хлоридом бария. BaCl_2 с ионами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в растворе образуют белый осадок тиосульфата бария:



Выполнение опыта. В пробирке с 5-6 мл раствором тиосульфата натрия добавляют 8-10 мл из раствора BaCl_2 . Наблюдается образования белого осадка. Условия проведения опыта:

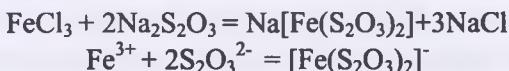
- реакцию проводить с добавлением значительного количества раствора BaCl_2
- внутреннюю стенку пробирки необходимо протереть стеклянной палочкой для образования зародышей осадка.

1.Реакции с сильными кислотами. При взаимодействии разбавленные растворы сильных кислот с растворами тиосульфатов образуются. Из-за выделения серы раствор мутнеет.



Выполнение опыта. В пробирке наливают 5-6 мл из раствора тиосульфата натрия, к нему добавьте 3-4 мл из 2 н. раствора серной кислоты. Через некоторое время смесь становится мутным. Сульфиты не образуют серу, даже когда SO_2 удаляется подкислением раствора. Следовательно, эта реакция позволяет обнаруживать SO_3^{2-} в присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и является одной из наиболее важных специфичных реакций на тиосульфат анион.

3. Реакция с хлоридом железа (III). Реактив FeCl_3 с растворами тиосульфат иона образуют комплексное соединение темно-фиолетового цвета:



Выполнение опыта. В пробирке наливайте 2-3 мл из раствора тиосульфата натрия и к нему добавьте 1 мл из раствора хлорида железа (III). Сразу же появляется темно-фиолетовое окрашивание. Этот цвет исчезает через 1-2 минуты и раствор обесцвечивается.

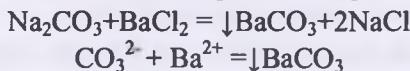
Условия реакции:

- опыт проводится в кислой среде, поскольку добавленный раствор FeCl_3 образует кислую среду;
- наличие окислителей и ингибиторов мешают протеканию реакции;
- анионы SO_3^{2-} не дает фиолетового окрашивания с FeCl_3 . Появления темно-феолетовой окраски в растворе хлорида железы (III) характерно только для аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Частные реакции карбонат аниона CO_3^{2-}

Опыты проводятся с использованием бесцветных растворов Na_2CO_3 , K_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

1. Реакция с хлоридом бария. BaCl_2 с карбонат CO_3^{2-} анионами образуют белый осадок карбоната бария:



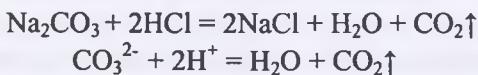
Полученный осадок растворим в солянной, азотной кислотах и даже в уксусной кислоте.

Выполнение опыта. В пробирке наливайте 4-5 мл из раствора BaCl₂ и 4-5 мл из раствора карбоната натрия. Наблюдается образования белого осадка.

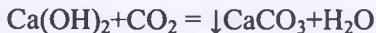
Условия проведения опыта:

- среда раствора должна быть нейтральной или слабощелочной;
- анионы SO₄²⁻, SO₃²⁻ мешают проведению реакции потому что они также образуют белый осадок с катионами Ba²⁺.

2. Реакция с сильными кислотами. Разбавленные растворы сильных кислот разлагают карбонаты с образованием углекислого газа:



Выполнение опыта. В пробирку с газоводной трубкой с резиновым шлангом наливают 4-5 мл из раствора карбонатной соли и добавить такое же количество 2 н. раствора HCl. Выделяющийся газ пропускается с помощью резиновым шлангом через прозрачный раствор известковой воды во второй пробирке. Известковая вода помутнеет:



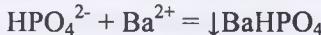
Условия эксперимента:

- реакцию проводят в растворе при pH < 7;
- известковая вода должна быть свежеприготовленной и прозрачным;
- Анионы SO₃²⁻ мешают в этой реакции, потому что ионы SO₃²⁻ также выделяют газ SO₂ под воздействием кислоты, а сернистый газ также вызывает помутнение известковой воды. Если раствор содержит анионы SO₃²⁻, до определения анионов CO₃²⁻ (для окисления SO₃²⁻ до SO₄²⁻) добавляют 4-5 капель перекиси водорода, а затем определяют CO₃²⁻ анионы.

Частные реакции фосфат аниона PO₄³⁻

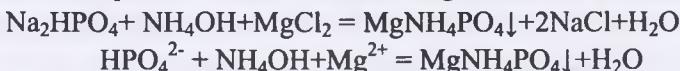
Раствор гидрофосфата натрия можно использовать для проведения опытов.

1. Реакция с хлоридом бария. BaCl₂ с раствором гидрофосфата натрия реагирует с образованием белого осадка гидрофосфата бария:



Выполнение опыта. В пробирку наливайте 4-5 мл из раствора гидрофосфата натрия и добавьте к нему 2-3 мл из раствора BaCl_2 . Образуется белый осадок. Осадок BaHPO_4 растворим в сильных кислотах (кроме H_2SO_4) и в уксусной кислоте.

2. Реакция с магнезиальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Фосфат анионы PO_4^{3-} с реагентом образуют белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 :



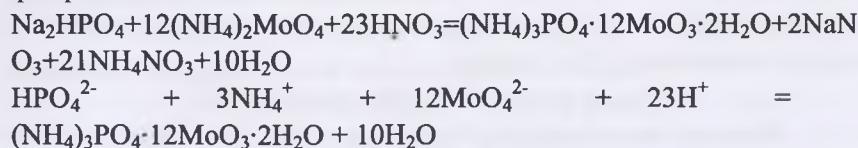
Выполнение опыта. В пробирке к раствору 5-6 мл хлорида магния добавляют 1 мл из раствора аммиака, образовавшийся осадок гидроксида магния полностью растворяет добавляя из раствора NH_4Cl . Затем смесь в пробирке нагревают на водяной бане и добавляют к нему 3-4 мл из раствора гидрофосфата натрия, наблюдается образования белого осадка - фосфата магния-аммония MgNH_4PO_4 .

Условия выполнение опыта.

- старайтесь соблюдать меру добавления NH_4Cl , а его избыток растворяет осадок с образованием комплексных ионов;
- нагревание раствора ускоряет процесс образования осадка.

Присутствие ионов AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в растворе мешают в реакцию определения PO_4^{3-} ионов.

2. Реакция с молибденовой жидкостью (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте). Реагент с PO_4^{3-} анионами образуют желтый кристаллический осадок молибдофосфат аммония:



Выполнение опыта. В пробирку наливают 8 мл из раствора молибдата аммония и 8 мл концентрированная азотная кислота. К этой смеси добавляют 2-3 мл из раствора гидрофосфата натрия, смесь перемешивают стеклянной палочкой и нагревают при

температуре до 40-50°C на водяной бане. Образуется желтый осадок.

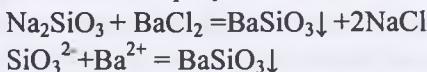
Условия проведения опытов:

- реакцию проводят в растворе при pH < 1;
- проведение реакции в теплой воде ускоряет процесс образования осадка;
- анионы-восстановители и HCl мешают в реакцию определения;
- добавление NH₄NO₃ то есть одного типа анион содержащий соли и избыток молибдата аммония ускоряет процесс образования осадка.

Реакции силикат аниона SiO₃²⁻

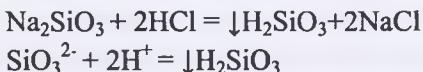
Для реакции используется в воде растворимые Na₂SiO₃ и K₂SiO₃ соли.

1. Реакция с хлоридом бария. BaCl₂ с ионами SiO₃²⁻ растворимые в воде соли образуют белый осадок силиката бария.



Выполнение опыта. В пробирку наливают 5-4 мл из раствора силиката натрия добавить к нему, 3-4 мл из раствора BaCl₂. Образуется белый аморфный осадок.

2. Реакция с разбавленными растворами сильных кислот. Сильные минеральные кислоты реагируют силикат ионами и образуют белый осадок (гель) кремниевой кислоты:

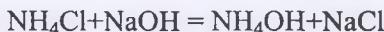


Выполнение опыта. В пробирку наливают 5-4 мл из раствора силиката натрия, добавить к нему 3-4 мл из 0,1 н. раствора HCl. Образуется белые тучи образные осадки.

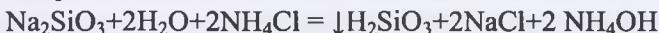
3. Реакция с солями аммония (NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂CO₃). Силикат натрия (калия) в водных растворах подвергаются на гидролиз и, образуется кремниевая кислота и щелочи, последний ускоряет обратную реакцию, то есть растворения осадка H₂SiO₃.



Добавленная аммониевая соль реагирует с одним из продуктов гидролиза - гидроксидом натрия:



Следовательно, равновесие гидролиза смещается в сторону образования кремниевой кислоты.



Выполнение опыта. В пробирку наливают 5-4 мл из раствора силиката натрия Na_2SiO_3 , добавить к нему 4-5 мл смесь дистиллированной воды и 2-3 кристалла хлорида аммония NH_4Cl . Смесь нагреть на водяной бане. В результате гидролизе образуется белый осадок кремниевой кислоты.

Условия проведения опыта:

- реакция проводится в присутствии значительного количества NH_4Cl ;
- В теплом растворе усиливается гидролиз и ускоряется образования осадка.

Вопросы и упражнения для самоподготовки обучения

1. Объясните общие характеристики анионов I аналитической группы.
2. Напишите формулы биологически важных соединений анионов I аналитической группы.
3. Как можно предотвратить вмешательство анионов SO_3^{2-} в процесс обнаружения CO_3^{2-} ?
4. Почему соль BaSO_4 безвредна для животных и человека, а соль BaCl_2 токсичная?

Лабораторная работа № 2.12.

Общая характеристика анионов II аналитической группы

Вторая группа включает хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- , йодид-ион I^- , сульфид-ион S^{2-} и некоторые другие анионы.

Эти анионы с катионами Ag^+ образуют соли, нерастворимые в воде и азотной кислоте. Общим групповым реагентом на анионы второй группы является нитрат серебра AgNO_3 в присутствии азотной кислоты. Большинство из числа анионов I группы также образуют нерастворимые в воде соли с нитратом серебра, но все они растворимы в азотной кислоте и не мешают открытию анионов второй группы. Хлорид бария не образует осадок с анионом второй группы.

Некоторые соли анионов второй группы является биологически активными и играют значительную роль в сельском хозяйстве и животноводстве.

Хлорид-ион всегда присутствует в природной воде. Соленость наблюдается, когда почва содержит соединения хлорид ионов и содержит больше 2% солей в верхнем слое . Засоление происходит в основном за счет солей NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 .

У млекопитающих желудочная жидкость содержит соляную кислоту и играет важную роль в пищеварительном процессе. Хлорид-ионы повышают активность пищеварительных ферментов в слюне.

Бромиды в виде NaBr соли оказывают успокаивающее действие на центральную нервную систему.

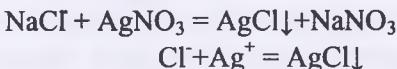
Соединения йода являются микроэлементами (0,01-0,001%) в тканях растений и животных. Йодид ионы в тканях содержится в виде йод органических соединений, которые необходимы для функции щитовидной железы. Дефицит йода в природной воде и питательных веществах растений и, следовательно, в продуктах вызывает у человека заболевание эндемического зоба.

Сульфиды и сероводород образуются в результате разложения белковых веществ в природе. Предельно допустимая концентрация H_2S в воздухе 10 мг/м³.

Частные реакции хлорид анионов Cl^-

Опыты проводятся с использованием бесцветных водных растворов солей хлоридов.

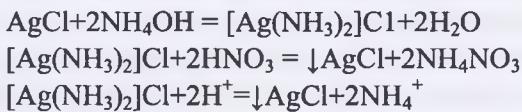
1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . С этим реагентом хлорид-ионы Cl^- образует белый осадок хлорида серебра, нерастворимый в воде и кислотах:



Осадок растворяется в NH_4OH , где образуется комплексный соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Выполнение опыта. В пробирку наливают 2-3 мл из раствора хлорида натрия и к нему добавьте 1-2 мл из раствора AgNO_3 . Полученный белый осадок отделяют используя центрифуги, раствор над осадком выливает, в осадок добавляют

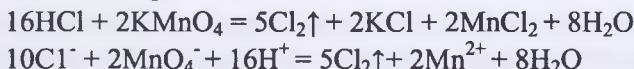
раствор аммиака до полного растворения осадка. К полученному прозрачный раствор добавляют азотную кислоту, разрушается комплексный соль, и мы увидим образования осадка хлорида серебра.



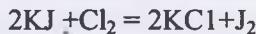
Условия эксперимента:

- реакция проводится в азотнокислой среде;
- Анионы SCN^- и CN^- препятствует протеканию этой реакции, поскольку они также образуют осадки с катионом Ag^+ .

2. Реакция с сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Окислители в кислой среде окисляют хлорид-ион Cl^- до свободного хлора.



Выполнение опыта. В пробирку наливают 5 мл из раствора NaCl добавить к нему 5 мл из концентрированного раствора KMnO_4 и 3-4 мл из конц. H_2SO_4 и смесь нагревают в вытяжном. В результате реакции розовая окраска раствора KMnO_4 может быть частично или полностью обесцвечивается, и выделяется газообразный хлор. Выделяющий газообразный хлор могут быть идентифицируется по запаху или с помощью йодно-крахмальной бумаги (фильтровальная бумага, пропитанная раствором KJ и кластером крахмала). У горлошки пробирки йодно-крахмальная бумага становится синей из-за выделения элементарного йода в результате реакции вытеснения его из состава KJ газообразным хлором:



Условия реакции:

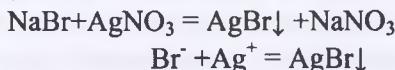
- реакции окисления анионов Cl^- происходят в сильнокислой среде. Окисление хлорид ионов не происходит в нейтральной и щелочной средах.
- когда KMnO_4 используется в качестве окислителя реакция будет демонстративным потому что розовая окраска раствора обесцвечивается в присутствии иона Cl^- ;

- в теплых растворах окислительно-восстановительная реакция протекает с большой скоростью.

Частные реакции бромид аниона Br^-

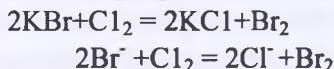
Для проведения реакций используется водорастворимые соли (NaBr , KBr) бромид аниона.

1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . Бромид ионы с реагентом образуют светло-желтый осадок бромида серебра:



Выполнение опыта. К 5-6 мл раствора бромида натрия в пробирке добавляют 2-3 мл из раствора нитрата серебра. Образуется светло-желтоватый осадок, который не растворяется в азотной кислоте, но растворим под воздействием водного раствора аммиака при этом образуется комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$.

2. Реакция с хлорированной водой. Раствор реагента окисляет бромид-ионы и превращает их в молекулярный бром.



Выполнение опыта. В пробирку наливают 3-5 мл из раствора бромида калия и 1-2 мл из 2н. раствора H_2SO_4 . Затем добавьте 2-3 мл из хлорированной воды. Раствор окрашивается в бурый цвет из-за образования молекулярного брома. Добавив 5-6 мл бензола содержимое в пробирке встряхните. Бензольный слой окрашивается красновато-коричневый цвет («бензольное кольцо»). Если хлорированная вода добавлен в избытке из-за образования хлорида брома цвет раствора переходит в желтовато-лимонное.

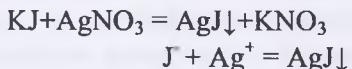
Условия проведения опыта:

- реакция дает хорошие результаты при $\text{pH} = 5-7$;
- хлорированная вода, добавляется каплями, избыток хлора образует свободный хлористый бром желтого цвета;
- хлороформ, бензин и другие органические растворители могут использоваться вместо бензола.

Частные реакции йодид аниона J^-

Для реакции используются растворы растворимые в воде йодидов - NaJ , KJ .

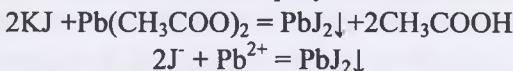
1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . Раствор реагента с йодид-анионами J^- образуют желтый осадок AgJ .



Выполнение опыта. В пробирку наливают 3-4 мл из раствора йодида калия, к нему добавляют такое же количества из раствора нитрата серебра. Наблюдается образования желтого осадка. Осадок нерастворим как в азотной кислоте, так и в аммиачном растворе. Однако осадок AgJ легко растворяется под воздействием тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



2. Реакция с растворимыми солями свинца (II). Йодид анионы с реагентом ацетат свинца образуют желтый осадок PbJ_2 :

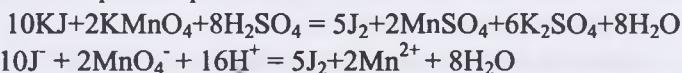


Выполнение опыта. В пробирку наливают 4-5 мл из раствора йодида калия и добавляют такое же количества раствора ацетата свинца. Желтый осадок PbJ_2 растворяется в воде при нагревании а при охлаждении снова образуется мелкие золотистые кристаллы.

Условия выполнения опыта

- опыт проводится в растворах ($\text{pH} < 7$) путем добавления в смесь уксусной кислоты.
- небольшой избыток KJ не оказывает мешающего влияния на реакцию.

3. Реакция с перманганатом калия KMnO_4 . В кислой среде окисляет йодид анионы до свободного йода. J^- анионы легко окисляются чем хлорид и бромид анионы.



Выполнение опыта. В пробирку наливайте 3-5 мл из раствора KJ и добавьте к нему 1-2 мл из 0,1н. H_2SO_4 и 2-3 капли раствора KMnO_4 . Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия.

Условия выполнения опыта:

- реакция проводится в кислой (сернокислой или уксуснокислой) среде;
- слабый нагрев раствора способствует протекание реакции.

4. Реакция с нитритом калия (или натрия) KNO_2 , NaNO_2 .
Они также в кислой среде окисляют йодиды до свободного йода:



Выполнение опыта. В пробирку наливают 1-2 мл из раствора йодида калия, добавляют такое же количества раствора KNO_2 , затем с помощью 2н. раствора H_2SO_4 создается кислая среда, и добавляют 1-2 мл из раствора крахмала. Крахмал и свободный J_2 дает синее окрашивания (при использовании бензола или бензина вместо крахмала слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет).

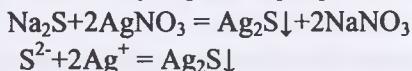
Условия проведения реакции:

- опыт проводится в охлажденном растворе и слабокислой среде, поскольку йод-крахмальный раствор обесцвечивается при нагревании;
- в этих условиях бромид ионы Br^- не окисляются нитрит ионами;
- наличие восстановителей, которые окисляются свободным йодом, мешают реакцию.

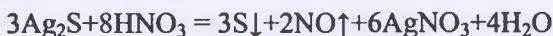
Частные реакции сульфид аниона S^{2-}

Для реакции используются растворимые в воде сульфиды Na_2S , K_2S .

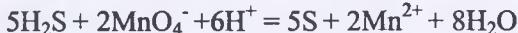
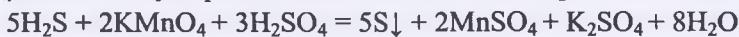
1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . Реагент с сульфидами ионами образует черный осадок сульфида серебра:



Выполнение опыта. В пробирку наливают 1-2 мл из раствора сульфида натрия и 2-3 мл из раствора AgNO_3 . Наблюдается образование черного осадка. Этот осадок не растворяется в гидроксиде аммония, а при кипячении растворяется в разбавленной азотной кислоте:



2. Реакция с перманганатом калия. KMnO_4 в кислой среде (H_2SO_4) окисляет сульфид анионы до свободной серы.



Выполнение опыта. В пробирку (с пробкой газотводным трубкой) вложит 3-4 кусок из соли FeS и наливают из 15% ного раствора HCl, горловина пробирки закрывают с заранье подготовленной пробкой. Выделяющийся газ пропускается через смесы растворов серной кислоты и KMnO₄. Фиолетовая окраска раствора исчезнет, а появится муть из-за выделения серы.

Условия выполнения опыта:

- 15% раствор соляной кислоты используется для разрушения (FeS) сульфидов;
- не рекомендуется использовать азотную или серную кислоту вместо HCl, так как могут протекать дополнительные окислительно-восстановительные реакции;
- раствор KMnO₄ должен быть достаточно высокой концентрации;
- другие восстановители в частности оксид серы (IV) не приводить к помутнению раствора.

3. Реакция с нитропруссидом натрия. Na₂[Fe(CN)₅NO] с сульфид S²⁻ ионами образует комплексное Na₄[Fe(CN)₅NOS] - красно-фиолетового цвета.



Выполнение опыта. В пробирку наливают по 1-2 мл из растворов Na₂S, NaOH и нитропруссида натрия. Появится красно-розовая окраска. Когда среды раствора переводят в кислую, происходит обесцвечивание.

Из анионов II группы только сульфид-анионы образуют красновато-фиолетовую окраску с нитропруссидом натрия.

Вопросы и упражнения для самоподготовки.

1. Почему анионы II группы включают галогенид и сульфид ионов?
2. Объясните биологические свойства солей галогенидов.
3. Напишите частные реакции анионов II аналитической группы.
4. Объясните вредное воздействие H₂S на организм человека и животных.

Лабораторная работа №2.13.

Анионы III аналитической группы NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-

III аналитическая группа анионов включает нитрит NO_2^- , нитрат NO_3^- , ацетат CH_3COO^- и другие ионы. Соли этих анионов, включая соли бария и серебра, хорошо растворимы в воде. Анионы III группы не имеют группового реагента.

Азот является одним из важнейших питательных веществ для растений. Азот в почве содержится в виде нитрат и аммоний ионов растения которых могут усваивать. Степень усвоемости азота в растениях определяется путем определения количества нитратных и аммонийных соединений в водной вытяжке почвы.

- В состав большинство минеральных удобрений, входят такие нитраты-натрия NaNO_3 , калия KNO_3 , аммония NH_4NO_3 и кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Предельно допустимая концентрация NO_3^- ионов 20 мг/л воды.

Нитриты, в отличие от нитратов, очень токсичны и делают воду непригодной для потребления сельскохозяйственными животными и растениями.

Ацетат-анионы встречаются во многих лекарственных препаратах, а уксусная кислота используется для консервирования сельскохозяйственных продуктов.

Частные реакции нитрит-анионов NO_2^- .

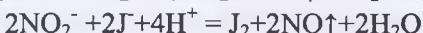
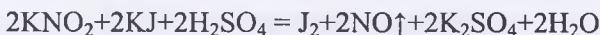
Для проведения реакций используется растворы NaNO_2 или KNO_2 в воде.

1. Реакция с сильными кислотами. Сильные минеральные кислоты расщепляют соли нитритов с выделением бурого газа, оксида азота (IV) и бесцветного газа NO .



Выполнение опыта. В пробирку наливают по 6-8 мл из растворов нитрита натрия и добавляют к нему 5-6 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдается образование бурого диоксида азота NO_2 .

2. Реакция с йодидом калия KJ . Йодид ионы окисляются до свободного йода под действием нитритов в присутствии разбавленной серной кислоты.

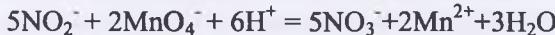
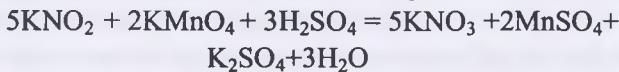


Выполнение опыта. В пробирку наливают 4-5 мл из раствора нитрита калия и добавьте к нему 2-3 мл 2 н. раствор H_2SO_4 . Затем добавьте 2-3 мл из раствора йодида калия, 1-2 мл бензола (бензина) или 1-2 мл раствор крахмала. Образующий молекулярный йод окрашивает бензол фиолетовый цвет, а в другом случае крахмал образует с йодом синюю окраску.

Условия выполнения реакции:

- реакцию проводят при комнатной температуре в слабо кислотной среде, поскольку йод-крахмальный раствор обесцвечивается при нагревании.

3. Реакция с перманганатом калия KMnO_4 . Реактив в кислой среде окисляет нитрит ионы NO_2^- до нитрат ионов NO_3^- , красновато-фиолетовая окраска раствора обесцвечивается.



Выполнение опыта. В пробирку наливайте по 2-3 мл из растворов KMnO_4 и 2-3 мл из 0,1 н. раствора H_2SO_4 и смесь нагрейте до 50-60°C в водяной бане. Затем добавьте 5-6 мл из раствора KNO_2 и наблюдайте обесцвечивание раствора KMnO_4 .

Условия выполнения реакции:

- pH раствора должен быть менее 7;
- нагревание (не кипячение) ускоряет реакцию;
- наличие других восстановителей, которые окисляются с перманганат ионами, препятствует обнаружению NO_2^- .

4. Реакция с сульфаниловой кислотой $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ и α -нафтиламином $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$. Когда эти вещества взаимодействуют с нитрит-ионами, образуются красители красного цвета:

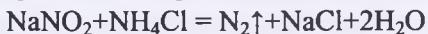


Выполнение опыта. В часовое стекло нанесите 1-2 каплю раствора NaNO_2 (или KNO_2) нейтральной или подкисленный уксусной кислотой и капните в него по 1-2 каплю из растворов сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина и появится красная окраска.

Условия выполнения реакции:

- присутствие в растворе других окислителей нитрит ионов NO_2^- могут мешать в реакции;
- проводить реакцию желательно в растворах небольшой концентрацией анионов NO_2^- ;
- эта реакция не является специфичной для NO_3^- нитрат-аниона.

5. Удаление из раствора нитрит-иона NO_2^- . Нитрат-анион с NO_2^- анионом имеет общую реакцию. Поэтому при обнаружении анионов NO_3^- часто требуется предварительного удаления нитрит-ионов. Это достигается путем нагревания раствора содержащего нитрит-ионы добавляя кристаллического хлорида аммония или сульфата аммония. Образующийся при этом NH_4NO_2 полностью разлагаются при нагревании с образованием свободного азота:

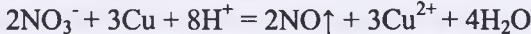
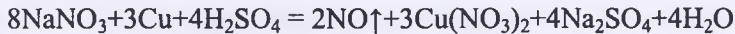


Выполнение опыта. В пробирку наливают 3-4 мл из раствора нитрит натрия к нему добавляют из кристаллов хлорида аммония и смесь нагревают в течение 5-6 минут в водяной бане. Польната удаления ионов NO_2^- может быть проверена с помощью с перманганатом калия или раствором смесь крахмала и КЖ.

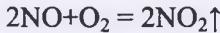
Частные реакции нитрат аниона NO_3^-

В опытах используется водорастворимые нитратные соли.

1. Реакция с металлической медью и концентрированной серной кислотой. В их присутствии наблюдается превращение нитрат-иона NO_3^- в оксид азота (II).



Полученный оксид азота (II) под действием кислорода воздуха окисляется до оксида азота (IV) бурого цвета.



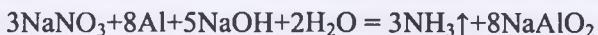
Выполнение опыта. В пробирку наливают по 1-2 мл из раствора нитрата натрия и конц. H_2SO_4 , добавляют кусок металлической меди и смесь нагревают. Наблюдается выделение бурого газа-оксида азота (IV).

Условия выполнения реакции:

- поверхности кусочек металлической меди необходимо очистить и обезжирить;

- если в растворе присутствуют NO_2^- ионы , их мешающие влияния устраняются добавив в смесь NH_4Cl и нагреванием.

2. Реакция с металлическим алюминием. Металлический алюминий в сильно щелочной среде восстановливает превращает их в аммиак:



Выполнение опыта. В пробирку наливают 4-5 мл из раствора нитрата натрия, добавляют к нему 1-2 мл из б. н. раствора гидроксида натрия и кусок металлического алюминия и смесь нагревают. Влажная красная лакмусовая бумага поддержанный у горлошки пробирки, синеет.

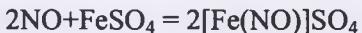
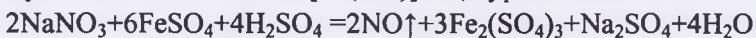
Условия выполнения реакции:

- процесс восстановления проводится в слабощелочной среде (чтобы процесс протекал медленно);

- в растворе имеются если ионы NH_4^+ они удаляются нагреванием предварительно добавив щелочи;

- присутствие аниона NO_2^- в растворе также препятствует обнаружению аниона NO_3^- .

3. Реакция с сульфатом железа (II). Нитрат-анионы превращается в оксид азота (II), смесью концентрированной серной кислоты и соли FeSO_4 , образующийся NO и избытком FeSO_4 образует комплексной соли $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ бурого цвета.



Выполнение опыта. В часовое стекло наносите 2-3 капли из раствора нитрата натрия и в него бросают 4-5 кусков кристаллов FeSO_4 и добавьте 1 капли концентрированной H_2SO_4 . Вокруг кристалла образуется бурое кольцо в результате образования комплексного соединения.

Условия выполнения реакции:

- реакция проводится в сильнокислой среде с использованием кристаллов FeSO_4 или его концентрированного раствора;

- нитрит ионы также взаимодействует с FeSO_4 , поэтому нитриты должны быть предварительно удалены;

- образовавшийся комплекс нестабилен и распадается при нагревании. Поэтому реакция проводится холодных растворах.

4. Реакция с дифениламином $(C_6H_5)_2NH$. Нитрат-ион NO_3^- с реагентом образует темно-синий продукт.

Выполнение опыта. В часовое стекло наносит 3-4 капли из концентрированного сернокислого раствора дифениламина и добавьте 1 каплю раствора соли нитрата. Размешайте стеклянной палочкой. Вследствие окисления дифениламина в присутствии аниона NO_3^- раствор окрашивается в темно-синий цвет. Анион NO_2^- также дает тот же цвет.

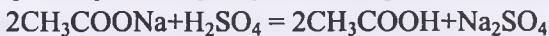
Условия выполнения эксперимента:

- окисленные иодид-ионы до J_2 под воздействием окислителей в присутствии концентрированной H_2SO_4 , мешают в данной реакции;
- восстанавливающие анионные (SO_3^{2-} , S^{2-}) реагенты мешают обнаружению NO_3^- .
- для реакции желательно использовать разбавленные растворы испытуемого вещества.

Частные реакции на ацетат анионы CH_3COO^-

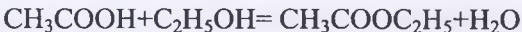
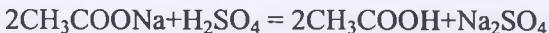
Опыты проводятся с водорастворимыми солями уксусной кислоты.

1. Реакция с серной кислотой. Серная кислота вступая в реакцию с ацетатными солями вытесняет из них свободную уксусную кислоту. Уксусная кислота испаряется при нагревании из разбавленного раствора и почувствуем специфический запах уксуса.



Выполнение опыта. В пробирку наливают 5-6 мл из раствора ацетата натрия и добавьте к нему 2 мл из концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагревают. Образование уксусной кислоты определяется по ее запаху.

2. Реакция с этиловым спиртом C_2H_5OH . Растворы ацетатных солей с этиловым спиртом в присутствии концентрированной H_2SO_4 образуют уксусно-этиловый эфир. Образующиеся эфир можно отличить по его специальному запаху:



Выполнение опыта. В пробирку наливают 0,5 мл раствора ацетата натрия добавьте к нему 1 мл этилового спирта и 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 и нагреть смесь в пробирке. Полученный этилацетатный эфир имеет приятный аромат.

Условия выполнения реакции:

- реакция проводится в сильнокислой среде;
- нагрев раствора ускоряет реакцию образования эфира;
- присутствия серной кислоты (как катализатор) в растворе ускоряет реакцию.

3. Реакция с хлоридом железа (III) FeCl_3 . При взаимодействии растворов ацетатных солей с реагентом FeCl_3 образуются комплексной соли красного цвета. Этот комплекс подвергается гидролизу при разбавлении и нагревании с образованием осадка дигидроксо-ацетатной соли $\text{Fe(OH)}_2\text{CH}_3\text{COO}$ железа (III) красно-бурового цвета.

Выполнение опыта. В пробирку наливают 5-6 мл из раствора ацетата натрия добавляют к нему такое же количества из раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и смесь нагревают.

Наблюдается образования осадка соли красновато-бурового цвета.

Условия выполнения реакции:

- реакция протекает при pH 5-8 раствора;
- анионы CO_3^{2-} , I^- , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} мешают обнаружению ацетат-аниона. Они предварительно осаждаются хлоридом бария и нитратом серебра и удаляются из раствора;

Вопросы и упражнения для самоподготовки.

1. Почему нет группового реагента для анионов III аналитической группы?
2. Укажите наиболее специфические реакции для анионов NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- ?
3. Какие соли, содержащие NO_3^- ионы, используются в качестве минеральных удобрений?
4. Применение ацетат-анион содержащих соединений в народном хозяйстве.

Лабораторная работа № 2.14.

Анализ смеси анионов I-II-III аналитических групп

Анализ смеси анионов I аналитической группы.

Первоначально проверяется наличие в растворе анионов I группы. В 3-4 капли исследуемого раствора в пробирке (нейтральная или слабощелочная среда) добавляют 5-7 капель раствора BaCl_2 . Образование осадка указывает на присутствие анионов I группы .

1. Определение SO_4^{2-} . К 4-5 капель исследуемому раствору в пробирке добавляют 2-3 капель 2 н. HNO_3 и 3-4 капли 2 н. BaCl_2 . Образование белого осадка указывает на присутствие ионов SO_4^{2-}

2. Определение SO_3^{2-} . Налейте в пробирку 5-6 капель из исследуемого раствора, подкислите 1-2 капель 2 н. раствором H_2SO_4 и закройте горлышко пробирки пробкой с газоотводной трубкой с шлангом приливайте 1-2 капли разбавленный раствор йода окрашенный крахмалом в синий цвет. Выделяемый SO_2 обесцвечивает этот раствор йода с крахмалом и подтверждает присутствие иона SO_3^{2-} .

3. Определение CO_3^{2-} . Добавьте 6-8 капель из раствора HCl , к 4-5 капель исследуемому раствору в пробирке. Если раствор содержит CO_3^{2-} , выделяется газ CO_2 который пропускают через известковую воду, при этом наблюдается помутнение.

4. Определение SiO_3^{2-} . Добавляют несколько кристаллов NH_4Cl добавляют к 6-8 каплям анализируемого раствора в пробирке и смесь слегка нагревают. Образование белого аморфного вещества указывает на присутствие ионов SiO_3^{2-} в исследуемом растворе.

5. Обнаружение PO_4^{3-} . В пробирку наливают 7-8 капель из раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 6-7 капель 6 н. раствора HNO_3 , к полученной смеси добавляют 5-6 капель анализируемого раствора и смесь слегка нагревают. Образование желтого фосфата молибдата аммония указывает на присутствие PO_4^{3-} в исследуемом растворе.

6. Определение аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. а) В пробирку наливают 4-5 капель раствора HCl или H_2SO_4 добавляют к нему 4-5 капель из исследуемого раствора и смесь слегка нагревают. Мутность

раствора в результате выделения серы и выделения пузырьков диоксида серы указывает на присутствие ионов $S_2O_3^{2-}$ в анализируемом растворе.

б) 5-6 капель исследуемого раствора наливайте в пробирку добавьте к нему 5-6 капель из раствора $AgNO_3$. Сначала появится белые осадки, а затем постепенно они темнеют. Это указывают на присутствие ионов $S_2O_3^{2-}$ анализируемом растворе.

7. **Определение аниона BO_2^- .** 4-5 капель исследуемого раствора упаривают в фарфоровой чашке до полного высыхания, охлаждают и к остатку добавляют 5-6 капель этилового спирта и 2-3 капли концентрированной H_2SO_4 . Затем смесь сжигается. Пламя окрашивается в зеленый цвет, что указывает на присутствие в исследуемом растворе борат анионов.

Анализ смеси анионов II аналитической группы

Соли анионов второй группы образуют соединения с серебром не растворимые в воде и разбавленной азотной кислоте. Групповым реагентом является раствор нитрата серебра $AgNO_3$ с добавлением азотной кислоты. Большинство анионов первой группы также образуют нерастворимые в воде соли с нитратом серебра, но все они растворимы в азотной кислоте и не мешают обнаружению анионов второй группы. Бариевые соли анионов второй группы растворимы в воде, в отличие от бариевых солей анионов первой группы, поэтому хлорид бария не осаждает анионов второй группы.

1. **Определение Cl^- аниона.** а) В отсутствие анионов Br^- и I^- к исследуемому раствору добавляют 5-6 капель раствора $AgNO_3$ с добавлением HNO_3 и смесь нагревают. Осадок ($AgCl$, AgJ , Ag_2S) отделяют центрифугированием, промывают горячей водой и добавляется из 2 н. раствора NH_4OH . К этому полученному раствору добавляют раствор HNO_3 до тех пор, пока он не станет кислым. Образование белого осадка $AgCl$ указывает на присутствие ионов Cl^- .

б) В присутствии ионов Br^- и I^- или только иона Br^- к исследуемому раствору добавляют 4-5 капель раствора HNO_3 , смесь слегка нагревают и добавляют раствор $AgNO_3$ до полного осаждения. Раствор с осадком центрифугируют, центрифугают раствор выбрасывают и осадок обрабатывают 10-12% раствором

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хлорид серебра растворяется с образованием комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$, в то время как бромид серебра и йодид остаются в осадке. Осадок отделяют на центрифуге и выбрасывают, в центрифугат раствор добавляют 3-4 капли HNO_3 . Образование белого осадка указывает на присутствие хлорид-ионов в анализируемом растворе.

2. Br^- и J^- анионы. а) При отсутствии восстанавливающих ионов к исследуемому раствору добавляют 5-7 капель разбавленной H_2SO_4 , 5-6 капель органического растворителя (бензол, хлороформ, бензин и т. д.) и 1-2 капли хлорированной воды. При энергичном встряхивании раствора слой органического растворителя становится пурпурным в присутствии йода и желтым только в присутствии брома. В отсутствие Br^- и J^- ионов раствор остается бесцветным. Когда слой органического растворителя станет пурпурным, к смеси по каплям добавляют хлорированную воду и вытряхивает. Это приводит к окислению йода до йодистой кислоты (HJO_3), в результате чего обесцвечивается бензольный слой. Если в растворе присутствуют бромид ионы, бензольный слой становится желтым.

б) Если присутствуют восстанавливающие ионы, они должны быть удалены до обнаружения ионов Br^- и J^- . Потому что восстановители препятствуют обнаружению этих ионов. Для этого в 10-12 капель исследуемого раствора добавляют несколько капель разбавленной H_2SO_4 и смесь кипятят. По мере испарения жидкости по каплям добавляют воду, чтобы предотвратить испарение HJ и HBr во время кипячения. Если раствор становится желтым при добавлении H_2SO_4 , значит, одновременно присутствуют J^- и NO_3^- ионы. В дополнение к этой реакции, J^- -ионы также могут быть обнаружены в кислой среде с помощью реакции с KNO_2 . Для этого в исследуемый раствор добавляют несколько кристаллов KNO_2 (или 2-3 капли его раствора), 2-3 капли раствора H_2SO_4 и 2-3 капли раствора крахмала, который с образующийся свободным йодом в результате реакции синее окрашивание.

3. Определение S^{2-} -аниона. а) К 5-6 каплям исследуемого раствора добавьте такое же количество раствора HCl или H_2SO_4 и держите фильтровальную бумагу около горлошко пробирки

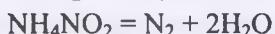
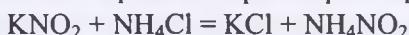
пропитанную растворов 2-3 капель соли свинца и 2-3 капель NaOH. Потемнение фильтровальной бумаги указывает на присутствие сульфид ионов.

б) К 4-5 каплям исследуемого раствора добавляют 2-3 капли раствора соли кадмия или раствора AgNO₃. Желтый осадок CdS в первом случае или черный осадок Ag₂S, растворимый в HNO₃ во втором случае, указывает на присутствие ионов S²⁻.

Анализ смеси анионов аналитической III группы

1. Определение NO₂⁻. 1) Присутствие иона NO₂⁻ определяется добавлением H₂SO₄ и KJ. К 2-3 каплям раствора KNO₂ прибавьте столько же 2н. H₂SO₄, 2-3 капли раствора KJ и 1-2 капли бензина или раствора крахмала. Слой бензина йодом окрашивается в фиолетовый цвет, а крахмал дает с J₂ синее окрашивание.

2. Реакция с сульфаниловой кислотой и α-нафтиламином. К капле нейтрального (или уксуснокислого) раствора KNO₂ на часовом стекле прибавьте 1-2 капли смеси сульфаниловой кислоты с α-нафтиламином. Появляется красное окрашивание. Нитрат ионы не дает этой реакции. Ионы NO₂⁻ мешают обнаружение NO₃⁻ ионов. Следовательно их необходимо удалить до обнаружения NO₃⁻ ионов. Достигается это нагреванием раствора нитрита с твердым NH₄Cl.



Выполнение опыта. Сухой NH₄Cl добавляют до насыщения к 4-5 капель раствору, содержащий NO₂⁻ ионов и нагревают на водяной бане в течение 7-8 минут. Полноту удаления NO₂⁻ ионов проверяется в отдельной порции раствора с помощью KMnO₄.

2. Определение NO₃⁻. При отсутствии NO₂⁻ и J⁻ ионов в растворе анион NO₃⁻ обнаруживается с помощью реакции с FeSO₄, или дефиниламином восстановлением его до NO или NO₂. Если в растворе обнаружены NO₂⁻ ионы, их необходимо удалить в присутствии твердого NH₄Cl (пункт 1), прежде чем обнаруживать ионы NO₃⁻.

3. Определение CH₃COO⁻. Ионы ацетата обнаруживаются в отдельной порции исследуемого раствора. Их также можно обнаружить по реакции образования уксусно-этилового эфира или с помощью FeCl₃ в отсутствие ионов PO₄³⁻, CO₃²⁻, SO₃²⁻, J⁻, S²⁻.

которые препятствуют обнаружению ацетат-ионов. Их необходимо удалить из раствора путем осаждения под действием хлорида бария и нитрата серебра последовательно.

Анализ смеси анионов I-II-III аналитических групп

Систематического анализа анионов нет. Как упоминалось ранее, анионы обычно определяются в отдельных порциях исследуемого раствора. Анализ начинается с первоначальных проверок. Результаты этого теста определяют, присутствует ли некоторое виды анионов. Присутствие катионов второй-пятой групп, которые образуют осадки нерастворимых солей со многими другими анионами, тем самым препятствует обнаружению анионов. Следовательно, эти осадки необходимо удалить из раствора, прежде чем приступить обнаружению анионов. Рассмотрим случай, когда в растворе находятся только анионы I группы.

1. Определения pH раствора. Кислая среда указывает на присутствие слабого основания и свободных кислот, образованных в результате гидролиза солей, образованных из сильной кислоты. Если среда раствора является кислым, в нем не будет SO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- и CH_3COO^- ионов. Если среда раствора щелочной, анионы слабых кислот SO_3^{2-} , S^{2-} не будут и могут быть только $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- и CH_3COO^- .

2. Проба на восстанавливающие анионы. К небольшой порции в пробирке исследуемого раствора добавляют 4-5 капель слегка нагретой 1н. раствор H_2SO_4 и каплю 0,01 н. раствора KMnO_4 . Изменение разового цвета раствора перманганата калия указывает на присутствие восстанавливающих ионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^- , J^- , Br^- и Cl^- .

3. Проба на окисляющие анионы. Если восстанавливающие анионы не обнаружены, то к небольшой порции в пробирке исследуемого раствора добавляют 4-5 капель 2н. серный или уксусной кислоты, добавляют 2-3 капли раствора KJ и несколько капель раствора крахмала. Синий цвет исследуемого раствора из-за выделения йода указывает на присутствие в нем окисляющих анионов.

4. Проверка наличие анионов первой группы и определение SO_4^{2-} ионы. Если раствор кислый, его нейтрализуют, добавляя по

каплям NH_4OH . Затем налейте 4-5 капель раствора хлорида бария в исследуемый нейтральный или слабощелочной раствор. Образование осадка указывает на присутствие анионов первой группы. Нерастворимость осадка в разбавленной HCl или HNO_3 указывает на присутствие SO_4^{2-} ионов.

5. Проверка наличие анионов второй группы. К небольшой порции исследуемого раствора в пробирке добавляют 4-5 капель раствора AgNO_3 добавленный небольшое количество HNO_3 . Образование осадка указывает на присутствие анионов второй группы. Если осадок желтый, значит присутствуют Br^- или I^- ионы. Если осадок белого цвета и растворяется в NH_4OH , значит присутствуют хлорид ионы. Оранжевой оттенок цвета осадка указывает на присутствие S^{2-} ионов.

6. Проверка выделяется ли газ. Если к исследуемому раствору добавить небольшое количество H_2SO_4 , появится шипящий звук, закипание и выделение бесцветного газа, значит, раствор содержит CO_3^{2-} ионы. Добавление кислоты к исследуемому раствору указывает на присутствие также SO_3^{2-} ионов. Если раствор медленно мутнеет в результате выделения разложения серы, то в этом процессе участвуют $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионы. Если выделяется газ с запахом тухлого яйца при добавлении кислоты, то раствор содержит S^{2-} ионы. Если пахнет уксусом, это указывает присутствии на CH_3COO^- ионов, а выделение коричневого цвета газа указывает наличие NO_3^- анионов.

Вопросы для самоподготовки

1. Дайте общую характеристику на анионы I аналитической группы.
2. Напишите формулы соединений анионов I аналитической группы имеющие биологическое значения.
3. При определении SO_3^{2-} и CO_3^{2-} анионов, как устраняется мешающие влияния друг другу.
4. Почему BaCl_2 используется как инсектицид, а BaSO_4 медицинский препарат в диагностике?
5. Почему галогенид и сульфид ионы являются анионами II аналитической группы?

6. Важнейшие соединения галогенидов имеющие биологические значения.
7. Напишите примеры на специфичные реакции на анионы II аналитической группы.
8. Опишите отравляющие действие сероводорода (S^{2-} иона) на организм человека.
9. Причина отсутствия группового реагента на анионы III аналитической группы
10. Напишите самые специфичные реакции обнаружения NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- анионов.
11. Почему контролируется содержания NO_3^- ионов в продовольственных товарах?
12. Опишите ход анализа анионов I-II-III аналитических групп.

Лабораторная работа 2.15.

Методы и задача количественного анализа. Весовой анализ

Количественный анализ аналитической химии представляет собой совокупность методов количественного определения состава исследуемого вещества. Метод применяются для определения процентного состава элементов в соединении.

Химическая формула вещества составляется на основе процентного содержания его компонентов, найденных в ходе анализа. Количественном анализе используется химические, физические и физико-химические методы. Химические методы анализа включает весовой, объемный и газовая анализы. Физические и физико-химические методы анализа основаны на измерении электропроводности или оптической плотности раствора, коэффициента преломления света и другие свойства веществ. Физическим методам относится количественный спектральный и флуоресцентный, а физико-химическим методам фото колориметрический, нефелометрический, хроматографический и другие методы анализа.

Весовой анализ

Взвешивание образца в зависимости от степени точности анализов в химических лабораториях используются следующие весы:

1. Технохимические весы (взвешивается масса образца точностью до 0,01г)
2. Аналитические весы (взвешивается масса образца точностью до 0,0002г).
3. Микро весы (взвешивается масса образца точностью до 0,000001 г)
4. Ультрамикро весы (взвешивается масса образца точностью до $10^{-9} - 10^{-12}$ г).

Количественном, полумикро и макроанализе в аналитической химии используется аналитические весы.

Существует два типа аналитических весов:

1. Бездемпферные;
2. С демпферами (которая с помощью сопротивления воздуха приостанавливается колебания плечи веса).

В настоящее время в количественном анализе используется электрические весы с цифроблатами указывающие массу навески.

Подготовка образца к анализу. В количественном анализе образец анализируется исходя из следующих задач:

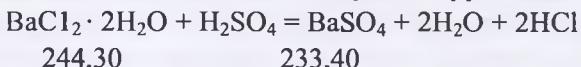
1. Требуется определить химический состав чистого вещества по процентному содержанию элементов;
2. Требуется определить количественного процентного содержания вещества в смеси.

Подготовка образца для элементного анализа, это очистить его от примесей то есть сделать вещество химически чистым. Для этого используется метод перекристаллизация. Который состоит в растворении очищаемого вещества в как можно меньшем количестве холодного растворителя, фильтрации полученного горячего раствора и осадить чистых кристаллов вещества путем охлаждения фильтрата отделить и высушить. Используется также метод сублимации и перегонка вещества они также дает хорошие результаты. Если предстоит задача определение содержания вещества в смеси необходимо правильно взять среднюю пробу вещества, из смеси подлежащего анализу. Основа средней выборки состоит в том, что средняя проба должна состоять из большего количества фрагментов (частей) исследуемого вещества, которые случайным образом получены из любого места смеси.

Расчеты в весовом анализе. Данные, полученные в результате анализа исследуемого вещества будут выражены в процентах. Для этого необходимо точно знать массу образца исследуемого вещества, массу осадка и его химическую формулу. В некоторых случаях химическая формула соединения, которое основана на процентном содержании элементов является основой исследуемого образца. В остальных случаях определяется количество основного компонента в техническом продукте. Например, определяется количество содержания $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ионов Ba^{2+} в товарном препарате хлорида бария. Ход анализа для этих двух случаев одинакова, но методика расчета результатов анализа может отличаться. Мы рассмотрим это в примерах.

Пример 1. Определение чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в техническом хлориде бария. Масса навески технического хлорида бария 0,5956 г. Масса осадка BaSO_4 после нагревания составляет 0,4646 г.

Решение. Анализ основан на следующем уравнении реакции:



Рассчитаем количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответствующее 0,4646 г осадка BaSO_4 , образовавшегося в ходе анализа из 244,30 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется 233,40 г BaSO_4 а из x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется- 0,4646 г BaSO_4 г.

$$x = \frac{244,30 \cdot 0,4646}{233,40} = 0,4862 \text{ g } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Обозначим процентное содержание чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в техническом хлориде бария, полученном для анализа.

0,5956 г технического хлорида бария ---- 100%.

0,4852 г чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ----- x %.

$$x = \frac{0,4862 \cdot 100}{0,5956} = 81,83 \%$$

Таким образом технический хлорид бария содержит 81,83% чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Пример 2. Определение процентного содержания иона Ba^{2+} , в химически чистым $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ препарате. Масса образца $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 0,4872 г, масса осадка BaSO_4 после нагревания составляет 0,4644 г.

Решение. Сначала рассчитаем массу ионов Ba^{2+} (137,4 г его атомной массы), содержащихся в 0,4644 г осадка BaSO_4 .

233,40 г BaSO_4 содержит ----- 137,40 г Ba^{2+} катионов

0,4644 г BaSO_4 содержит ----- x г Ba^{2+} катионов

$$x = \frac{0,4644 \cdot 137,0 \cdot 40}{233,40} = 0,2733 \text{ г}$$

Рассчитаем процентное содержание иона Ba^{2+} в чистом $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взятого для анализа:

0,4872 г чистый $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ----- 100%

0,2733 г ионы Ba^{2+} ----- составляет x%.

$$x = \frac{0,2733 \cdot 100}{0,4872} = 59,09 \%$$

Следовательно, чистый $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит 59,09% ионов бария Ba^{2+} . Если определяемый элемент или ион обнаруживается в другом виде соединения, чем в полученном образце, тогда при пересчете результатов анализа используется поправочные коэффициенты F, значения которого определяются отношением атомной (или молекулярной) массы вещества к молекулярной массе осадка. Коэффициент пересчета показывает, какая массовая доля определяемого вещества находится в 1 г осадка. Коэффициент пересчета для конкретного случая можно найти следующим образом:

Определяемые соединения	Образующийся осадок (взвешиваемая форма)	Коэффициент пересчета
Ba	BaSO_4	$A_{\text{Ba}} / M_{\text{BaSO}_4}$
Fe	Fe_2O_3	$2A_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
FeO	Fe_2O_3	$2M_{\text{FeO}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
MgO	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2M_{\text{MgO}} / M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$

Если определяемый ион бария образующийся осадок и взвешиваемая форма соответствует формуле BaSO_4 , коэффициент пересчета, то есть аналитический множитель будет равным на:

$$F = \frac{A_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887$$

Значения коэффициента пересчета приведены в справочных материалах. При расчете результатов анализа используется готовая формула, в нём учитывается числовое значение коэффициента пересчета:

$$x_{\%} = \frac{F \cdot b}{a} \cdot 100\%$$

где:

a - масса навески исследуемого вещества, гр

b - взвешиваемая масса образца, гр

F - коэффициент пересчета.

Используя эту формулу и данные примера 2, мы можем рассчитать процентное содержание Ba^{2+} ионов бария в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$x_{\%} = \frac{F \cdot b}{a} \cdot 100\% = \frac{0,5887 \cdot 0,4644}{0,4872} \cdot 100\% = 59,09\%$$

Таким образом, с помощью готовой формулы гораздо проще рассчитать. Результаты анализа должны своевременно регистрироваться в лабораторном журнале, когда анализ был выполнен, дата анализа, название анализа, методика анализа, результаты взвешивания, а также расчет результатов анализа.

Определение содержания $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образцах

Навеску соли $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отбирают и растворяют в воде. Затем ионы Ba^{2+} осаждается в виде иона BaSO_4 :



Образующийся осадок сульфат бария отвечает требованиям весового анализа, то есть он стабилен на воздухе и не растворимый в виде полное соответствие состава с химической формулой. Применяются меры, направленные на получения крупные кристаллические осадки.

а) Взятие навески и его растворение. Масса осадка сульфата бария в кристаллическом состоянии желательно должно составляет около 0,5 г. При осаждении из 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (244,3 г) образуется 1 моль BaSO_4 (233,4 г). Поскольку молекулярные массы двух солей почти одинакова, исходя из этого необходимо взять навеску, около 0,5 гр $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для образования осадка BaSO_4 в количестве 0,5 г.

В технохимических весах отбираются 0,5 г навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и помещаются в часовое стекло и взвешиваются на аналитических весах для установления точного массы. Навеска помещается в химический стакан ёмкостью 200-300 мл, а пустое часовое стекло взвешиваются на аналитических весах. Разницей масс при взвешивания определяют массу взятой навески. Взятую навеску растворяют в 90-110 мл дистиллированной воды перемешивая с помощью стеклянной палочки. Затем к нему добавляют 2-3 мл из 2 н. раствора HCl , чтобы предотвратить образование коллоидного раствора.

б) Осаждение. В этом процессе используется 2 н. раствор серной кислоты. Рассчитывается количество H_2SO_4 , необходимое для полного осаждения ионов Ba^{2+} . Реактив H_2SO_4 берут примерно в 1,5-2 раза больше, чем рассчитанное количества. Анализируемый раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревают до кипения. В другой стакан наливают около 30 мл дистиллированной воды добавляя к нему 5 мл из 2 н. раствора H_2SO_4 и нагревают до кипения. Затем горячий раствор серной кислоты по каплям добавляют к раствору хлорида бария перемешивая раствор с стеклянной палочкой. Во время перемешивания стеклянная палочка не должна касаться дна и стенок стакана в противном случае на дне и стенках стакана могут образовываться центры кристаллизации, и образовываться осадок. Затем стакан с раствором оставляют на горячей водянной бане чтобы образовывались крупные кристаллы.

Когда раствор над осадком в стакане становится прозрачным проверяется полностью ли осаждены ионы Ba^{2+} . Для этого капните 2-3 капли серной кислоты в раствор вдоль стеклянной палочки. Если в области попадания капли кислоты в раствор нет помутнения, процесс осаждения считается завершенным.

Не удаляя палочку из стакана с осаждаемым раствором с одним листом бумаги покрывают ее, чтобы предотвратить попадания пыль и оставляется содержимое в стакане до следующего занятия, чтобы "созрелся" осадок.

с) Фильтрования и промывания осадка. Возьмите толстый фильтр (голубая лента) для фильтрации, поместите его в воронку и начните деканттировать прозрачную жидкость над осадком. Воронка

вставляется на неподвижное кольцо-штатива, помещает под нее чистый стакан и осторожно отделяется кристаллы от жидкости. Если фильтрат грязный, он снова фильтруется через тот же фильтр. Как только фильтрат прозрачный его можно выливать и осадок на фильтре промывают.

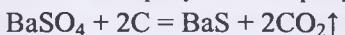
Для приготовления моющей жидкости в стакане наливают 200-250 мл тёплой дистиллированной воды и добавьте 4-5 капель из 2 н. раствора H_2SO_4

20-30 мл из моющей жидкости наливают в стакане с осадком стеклянной перемешайте палочкой и дайте оседание осадка, и промывающий жидкость вылейте в раковину. Промывка повторяется несколько раз, пока ионы хлора не будут полностью вымыты, то есть моющая вода не помутнеет при добавлении $AgNO_3$.

После этого весь осадок переводится в фильтровальную бумагу установленный воронке. Осадок в фильтре промываются дистиллированной водой для удаления избытка ионов SO_4^{2-} . Промывка будет продолжаться до тех пор, пока не прекратится образования муты, когда фильтрату в отдельной пробирке добавляется $BaCl_2$.

д) **Сушка и прокаливания осадка.** Накройте верхнюю часть осадка бумагой и поместите фильтр с осадком в сушильный шкаф с температурой 100-105°C. Затем фильтр вместе с осадком осторожно вставляется в тигель, который предварительно приведена в постоянную массу. Тигель с фильтрованной бумагой с осадком нагревают на электрической плите в вытяжном шкафу. Затем с помощью щипца тигель переносит в муфельный печь. Тигель охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Прокаливание повторяются до тех пор, пока масса тигля с осадком останется неизменной. Когда фильтровальная бумага с осадком нагревается, $BaSO_4$ восстанавливается до BaS с углем образовавшегося в результате превращения фильтра в пепел:



но BaS окисляется под действием кислорода при высоких температурных условиях



Когда масса тигеля с осадком достигает постоянной величины, это указывает на то, что вышеуказанные процессы завершены и сульфат бария не содержит примесей сульфида бария.

е) Расчеты. Все результаты процесса взвешивания заносятся в лабораторную журнал и рассчитывается процентное содержание хлорида бария в образце.

Форма записи	
1. Взвешивание анализируемого образца	
Масса с образцом часовом стекло составляет	6,1988гр
Масса часовом стекла	5,6436 гр
Масса образца	0,5852 гр
2. Взвешивание осадка	
Масса тигеля после первого прокаливания	11,1240гр
Масса тигеля после второго прокаливания	11,1233 гр
Постоянная масса тигеля	11,1233 гр
Масса тигеля с BaSO_4	11,6888 гр
После первого прокалибания	
Масса тигеля с BaSO_4 после второго прокаливания	11,6819 гр
Постоянная масса тигеля	11,6819 гр
Масса осадка BaSO_4	0,5586 г

Расчеты производится следующим образом:

Рассчитаем какое количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответствует образовавшегося осадку BaSO_4 .

233,43 г BaSO_4 соответствует ----- 244,30 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0,5586 г BaSO_4 соответствует ----- x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$x = \frac{0,5586 \cdot 244,31}{233,43} = 0,584 \text{ г}$$

Рассчитаем процентное содержание $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце.

0,5852 г навеска ----- 100%

0,5846 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ----- x %

$$x = \frac{0,5846 \cdot 100}{0,5852} = 99,89 \%$$

Описанный выше методику можно использовать для расчета процентного содержания других солей в различных образцах.

Лабораторная работа 2.16.

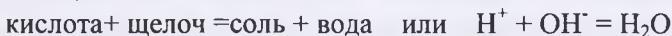
Объёмный метод количественного анализа

Различные типы химических реакций используются в титриметрическом анализе. В зависимости от типа реакции объемные методы анализа могут быть разделены на несколько групп:

- 1) методы, основанные на взаимодействии ионов;
- 2) методы, основанные на окислительное-восстановительные реакции
- 3) методы, основанные на реакции комплексообразования.

Первая группа включает реакции нейтрализации и осаждение, второй группе относится различные окислительное-восстановительные реакции, а образования комплексных соединений в растворе электролита лежат на основе методов третьей группы.

Метод нейтрализации основана на реакции между кислотами и щелочами, то есть:



Этот метод чаще всего используется для определения концентрацию кислоты или щелочи в растворах. Метод нейтрализации также можно использовать для определения концентрации гидролизуемых солей в растворе. Кислотный раствор используется в качестве стандартного рабочего раствора при определении концентрации солей, образующие в водных растворах щелочную среду в результате гидролиза. Этод метод определения называются ацидиметрией (лат. Acidum - acid).

Раствор щелочи используется в качестве стандартного рабочего раствора для определения концентрации кислоты или соли, образующие в водных растворах кислую среду в результате гидролиза. Такой метод называются алкалиметрией (латинское alcali - щелочное). Для определения эквивалентной точки в методе

нейтрализации может быть использованы изменение цвета индикатора. В качестве индикатора часто используются фенолфталеин, лакмусовая кислота, метилоранж, метиловый красный. В методе осаждения обнаруживаемый ион по действует стандартный рабочий раствор, который образует труднорастворимое соединение. Во время осаждения среда изменится, что позволяет определить эквивалентную точку. Например, исследуемый раствор для определения ионов Cl^- титруют раствором AgNO_3 . Раствору в качестве индикатора добавляется соли K_2CrO_4 . Когда ионы Cl^- из исследуемого раствора полностью осаждены в виде AgCl , добавленный AgNO_3 с K_2CrO_4 образует осадок Ag_2CrO_4 красно-кирпичного цвета. Образования Ag_2CrO_4 осадка позволяет определить эквивалентную точку и процесс титрования считается завершенным.

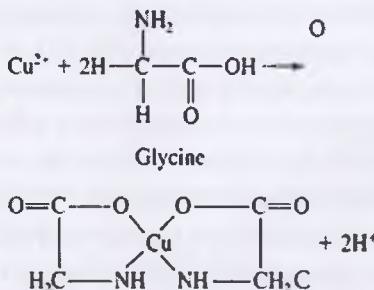
Титриметрические методы осаждения называют с использованием названия стандартного рабочего раствора. Например, при использовании раствора AgNO_3 метод называется аргентометрия, а при использовании в качестве рабочего раствора NH_4SCN -роданометрия.

Титриметрический метод, основанный на комплексообразовании, основан на образовании неионизируемое комплексных ионов. Титриметрическим методом можно определить различные катионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{6+}) и анионы (CN^- , F^- , Cl^-) используя свойства их комплексных соединений. В последнее время широко используются методы титриметрического анализа, основанные на взаимодействию этих ионов с органическими веществами (комплексонами).

Комплексонометрическое титрование использовалось более века назад. В 1940 году внутримолекулярные координационные комплексы стали называть хелатами

Этот класс соединений стал использоваться в аналитической химии. Иону хелат образующего металла связывание лиганда обусловлена с образованием пяти или шести членного цикла. К этому примером является хелат меди с глицином имеющие двух или более донорных групп. Ион меди образует с кислородом в

карбоксильной группы глицина, а неподеленные пары электроны азота аминогруппы притягиваются центральному иону металла образуя координационная связь.



Комплексное соединение меди с глицином

Методы основанные на окислительно-восстановительные реакции, происходящие между ионами в исследуемом растворе и ионами в стандартном рабочем растворе.

В зависимости от природы иона в растворе для количественного определения используются в качестве стандартного рабочего растворы солей, содержащих восстановливающие ионы (Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- и т. д.) или окисляющие ионы ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ClO_3^- , Fe^{3+} и т. д.). Название окислительно-восстановительного метода основано на используемый стандартного рабочего раствора в процессе анализа.

Количественном анализе используется окислительно-восстановительные методы, такие как перманганатометрия, йодометрия и хроматометрия.

Перманганатометрия. Этот метод использует применение KMnO_4 в качестве стандартного рабочего раствора. Он действует как окислитель в реакциях количественного определения.

Йодометрия. Свободный йод J_2 действует как окислитель в химических реакциях, а йодид ионы как восстановитель. В йодометрии крахмал использует в качестве индикатора в определении эквивалентной точки.

Хроматометрия. Этот метод основан на окислении обнаружаемого иона или элемента стандартным рабочим раствором $K_2Cr_2O_7$.

В методах обратного окисления используются в качестве окислителей $KBrO_3$ в броматометрии и NH_4VO_3 в ванадатометрии.

Независимо от того, какой метод титриметрического анализа необходимо: 1) Приготовление стандартного рабочего раствора; 2) выбрать подходящего индикатора; 3) Обратить особое внимание на правильное измерение объемов взаимодействующих растворов.

Лабораторные работы по методу нейтрализации.

Приготовление стандартного рабочего раствора соляной кислоты. Определение количества щелочи в растворе

В методе нейтрализации используется в качестве рабочего раствора соляной кислоты для определения концентрации щелочей, а также солей, которые образуют щелочную среду при гидролизе. Для приготовления рабочего раствора соляной кислоты сначала готовят раствор HCl с концентрацией около 0,1 н используя её высококонцентрированного раствора, а затем титрованием с раствором буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) устанавливается точная концентрация HCl .

1. Приготовление примерно 0,1 н раствора соляной кислоты. Рабочий раствор соляной кислоты готовят путем разбавления необходимым количеством воды в её концентрированного (химически чистый) раствора. Например, необходимо приготовить 200 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

$\bar{E}_{HCl} = 36,46$ г, тогда 1 экв HCl ----- 36,46 г

0,1 н ----- 3,646 г

Для приготовления 1000 мл 0,1 н. необходимо-- 3,646 г HCl

200 мл 0,1 н. ----- x г HCl

$$x = \frac{3,646 \cdot 200}{1000} = 0,7291 \text{ г}$$

Для дальнейшей работы необходимо определить плотность в лаборатории имеющийся концентрированной соляной кислоты. Для этого имеющийся в лаборатории длинный мерный цилиндр заполняется соляной кислотой и измеряется его плотность ареометром. Допустим, плотность кислоты составляет 1,179 г/см³.

Из справочной таблицы определим процентное содержание HCl 36% при той же плотности соляной кислоты. Затем рассчитываем необходимое количество концентрированной соляной кислоты для приготовления 200 мл 0,1 н. раствора HCl:

100 г 36 % солянная кислота содержать 36 г HCl

X г 36 % солянная кислота содержать 0,7291 г HCl

$$x = \frac{100 \cdot 0,7291}{36} = 2,03 \text{ г}$$

Из-за неудобства взвешивания жидкости масса кислоты преобразуется в объем:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{2,03 \text{ гр}}{1,179} = 1,7 \text{ мл}$$

С пипеткой отмеряют 1,7 мл 36% -ной соляной кислоты, помещают ее в мерную колбу на 200 мл и наполняют дистиллированной водой до её метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

2. Приготовление титрованного раствора Бура и расчет его концентрации.

Бура реагирует с соляной кислотой следующим образом:



Уравнение реакции показывает, что один моль буры реагирует с двумя молекулами иона водорода. Следовательно, эквивалент буры составляет половину его молекулярной массы:

$$\mathfrak{e}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{381,42}{2} = 190,71$$

Вычислим количества буры необходимый для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора, который будет равным 1,9071 г.

Трудно взвесить точное количество соли на аналитических весах, что занимает много времени. Сначала взвесим 1,91 г соли на технохимических весах, затем переводим массу на сухую часовое стекло или бюксу и взвешиваем на аналитических весах. Общая масса заносится в лабораторный журнал.

В мерную колбу объемом 100 мл вставляется воронка, и на него переносится навеска буры из часового стекла (или бюкса). После этого пустой часовое стекло (или бюкс) взвешивается аналитических весах по разнице в первого и второго взвешивания

определяется масса навески буры взятой для приготовления 100 мл раствора.

Соль в воронке отмываются дистиллированной водой переводят в колбу. Затем в колбу добавляется теплая дистиллированная вода (до 2/3 объема колбы) снимает воронку, закрывая крышку колбы, содержимое в колбе встряхивают до полного растворения соли.

Раствор колбы охлаждают до комнатной температуры и дистиллированной водой объем раствора доводят до его метки, плотно закрыв крышку колбы раствор тщательно перемешивают.

Приготовленный раствор не так точен, примерно равен 0,1 н. Следовательно, находим поправку в 0,1 н на концентрации раствора . При определении величины поправочного коэффициента для растворов необходимо разделить измеренную массу навески на теоретическую. Если фактическая взвешенная масса составляет 1,9132 г

$$K = \frac{1,9132}{1,9071} = 1,0032$$

Таким образом, поправочный коэффициент для приготовленного раствора составляет K = 1,0032.

Концентрация приготовленного раствора также может быть рассчитана по следующей методике. Сначала делив массу навески (1,9132 г) на объем раствора (100 мл) определяем титр приготовленного раствора буры.

$$T = \frac{1,9132}{100} = 0,01913 \text{ г/мл}$$

Титр 1н. раствора буры составляет-- 0,19071 г/мл.

Titр X н. ----- 0,01913 г/мл

Решая приорию может быть рассчитана фактическая нормальность раствора.

$$x = \frac{0,01913}{0,19071} = 0,1003 \text{ н.}$$

Для приготовленного 0,1 н. раствора используя поправочного коэффициента, определим точную нормальность.

$$0,1 \text{ н} \cdot 1,0032 = 0,1003 \text{ н.}$$

Точное значение титра или нормальности раствора всегда должно быть четырехзначным.

Если титр раствора известно, мы сможем вычислить нормальную концентрацию раствора, используя следующую формулу:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$$

Или для данного практического случая:

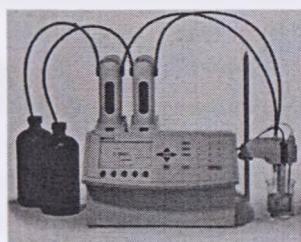
$$N = \frac{0,01913 \cdot 1000}{0,190,71} = \frac{19,13}{190,71} = 0,1003 N$$

Метод нейтрализационного титрования широко используется для количественного определения кислот и оснований. Кроме того, титрование в методе нейтрализации также используется для указания на процесс реакции, который генерирует или потребляет ионы водорода. Например, в клинической химии панкреатит диагностируется путем измерения уровня липазы в сыворотке. Липаза гидролизует триглицерид на жирные кислоты с длинной цепью. Отделяются от каждого моля триглицерида; два моля жирной кислоты и один моль β -моноглицерида в результате реакции, которые будут присутствовать в растворе;

липаза



Реакция протекает в течение определенного периода времени, а затем свободно отделяется ион водорода от жирной кислоты. Исследуемый раствор титруется стандартным раствором NaOH с использованием индикатора фенолфталеин или pH-метра. Количество высвобождаемой жирной кислоты в это время зависит от активности липазы.



Автоматический титратор

3. Установка нормальности раствора соляной кислоты с помощью стандартного рабочего раствора буры

Титрование производится с применением индикатора метилового оранжевого путем приливания раствора HCl из бюретки к раствору буры в стакане. Пщтельно вымытую бюретку дважды ополосните небольшими порциями раствора HCl для удаления остаточных капель воды. Пользуясь воронкой, наполните бюретку раствором HCl так чтобы мениск его был несколько выше нулевого деления. Заполните раствором пипеточный кончик бюретки вытеснив из нее пузырки воздуха. Затем уберите воронку, с которой может капать раствор и выпуская лишнюю кислоту, установите дно мениска на нулевом делении бюретки. В таком состоянии бюретка будет готовым к работе. Чистую пипетку еткостью 15 мл ополосните раствором буры и отмерьте 15,00 мл его перенесите в коническую колбу (ёмк.100 мл) для титрования. Не выдувайте из пипетки последнюю каплю раствора, а только прикоснитесь концом ее к стене колбы. Прилейте к раствору буры одну каплю метилового оранжевого. Для удобства титрования в другой коническую колбе приготовьте «свидетел». Отмерьте в нее 30 мл дистилированной воды, прибавьте 1 каплю метилового оранжевого и 1-2 капли HCl. При этом раствор должен приобрести очень слабое, но заметное разовое окрашивание.

На основание штатива положите лист белой бумаги, подставьте колбу с раствором буры под бюретки и по каплями добавляется из раствора HCl до тех пор, чтобы жёлтая окраска индикатора переходила в бледно-розовую от одной избыточной капли раствора HCl. Титрование повторяйте 2-3 раза, пока объёмы израсходованной кислоты не будет отличаться не более чем на 0,10 мл.

Допустим, на 15 мл 0,1003 н. раствора буры при трёх титрованиях было израсходовано 14,85; 14,90; 14,95 мл HCl, находим среднюю

$$V_{\text{среднюю}} = 14,85 + 14,90 + 14,95 / 3 = 14,90 \text{ мл}$$

В результате титрования определяем нормальность соляной кислоты:

$$N_{HCl} \cdot 14,90 = 0,1003 \cdot 15,00$$

откуда

$$N_{HCl} = \frac{0,1003 \cdot 15,00}{14,90} = 0,1009 \text{ н}$$

Зная нормальную концентрацию соляной кислоты, после ее титрования можно вычислить и его титр:

$$T = \frac{N \cdot Э}{1000} = \frac{0,1009 \cdot 36,46}{1000} = 0,003679 \text{ гр/мл}$$

Однако для большинства анализов достаточно знать нормальность рабочего раствора.

3. Определение содержания щелочи в растворе.

Рабочий титрованный раствор служит для определения содержания щелочей в растворах. В мерную колбу емкостью 100 мл берите небольшое количество кристаллов NaOH (около 0,5 гр), растворяя их примерно в 50 мл дистиллированной воде, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. Подготовьте бюретку как описано выше (пункт №3) для титрования щелочи соляной кислотой. Промойте пипетку анализируемым раствором щелочи. Затем 10,0 мл из раствора щелочи перенесите пипеткой в коническую колбу, прибавьте одну каплю метилового оранжевого и титуйте рабочим раствором HCl. До перехода, от одной капли раствора HCl, из желтой в бледно-розовую используется при формула расчета результатов анализа.

$$N_{NaOH} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

Вычислить сначала нормальность приготовленного раствора щелочи, а затем точную массу (гр) NaOH в 100 мл анализируемом растворе.

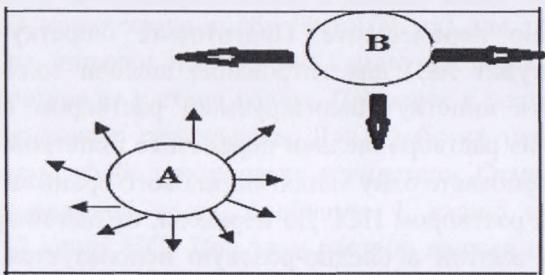
Вопросы и упражнения для самостоятельного обучения.

1. Характеристика методам количественного анализа.
2. Виды весов, их использование в химическом весовом анализе.
3. Объясните виды метода объёмного анализа.
4. Как определяется эквивалентная точка в объёмном анализе?

Часть III
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ
Лабораторная работа № 3.1.

Методы определения поверхностного натяжения

Капля жидкости похожа на пузырь с очень маленькой площадью поверхности. Состояние молекул, находящихся в поверхностном слое, существенно отличается от состояния молекул в глубине жидкости. Если мы определим молекулы в жидкости А и В, силы, действующие на них, будут разными. Силы, действующие на молекулу А, симметричны во всех направлениях. Молекула В находится в другом положении, то есть силы, действующие на молекулу, стремятся втягивать ее внутрь жидкости.



Поскольку на поверхности жидкости есть молекулы, которые не находятся с неравномерными межмолекулярными силами взаимодействия, в этом слое создается поверхностная свободная энергия. Эта энергия всегда имеет тенденцию к уменьшению объема, т.е. на поверхности жидкости образуется пленка, обладающая свойством поверхностного натяжения. Чтобы увеличить поверхность раздела жидкости, необходимо затратить работу A (Дж). Работа, необходимая для расширения поверхности раздела S на 1 см^2 , считается мерой поверхностной энергии и называется коэффициентом поверхностного натяжения, или сокращенно поверхностным натяжением (δ сигма). Единица измерения поверхностного натяжения: δ ($\text{Дж}/\text{м}^2 = \text{Н}\cdot\text{м}/\text{м}^2 = \text{Н}/\text{м}$) - результат некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое.

Из-за поверхностного натяжения, жидкость вытекающая из капилляра, образует каплю. Когда вес капли превышает поверхностное натяжение, она отрывается от капилляра. Используя это, можно определить поверхностное натяжение.

Некоторые вещества изменяют поверхностное натяжение жидкости. Вещества, снижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными, а повышающие поверхностное натяжение - поверхностно-неактивными. К поверхностно-активным веществам относятся высшие органические кислоты и спирты. Поверхностно-неактивные веществам относятся растворы минеральных кислот, щелочей и солей.

Опыт 1. Определение поверхностного натяжения с помощью сталагмометра.

Сталагмометр представляет собой трубчатое устройство с широким участком посередине; выше и ниже расширения находятся две отметки (а и б) ограничивающие определенный объём нижняя часть сталагмометра заканчивается капилляром с отшлифованной поверхностью.

При использовании сталагмометра он крепится к штативу вертикально. Жидкость всасывается на высоту выше отметки (а). (внутри сталагмометра не должны быть пузырьков воздуха).

Затем жидкость отпускает по каплям из капилляра. Подсчет начинается с момента, когда уровень жидкости достигает верхней (а) отметки, и отсчет заканчивается, когда уровень жидкости достигает нижней (б) отметки.

Опыт повторяется несколько раз и получается среднее значение количества капель.

Необходимое оборудование и реактивы: сталагмометр, штатив-фиксатор, этиловый, пропиловый, бутиловый спирты, дистиллированная вода.



Выполнение опыта: метод заключается в определении сколько капель образуется при протекании дистиллированной воды, помещенной в стаканчик, и сколько капель образуется в том же объеме испытуемой жидкости, которая определяется в описанном выше порядке. Поверхностное натяжение можно рассчитать по следующей формуле.

$$\delta = \frac{\delta_0 \cdot d \cdot n_0}{d_0 \cdot n}$$

δ , d , n - поверхностное натяжение, плотность и количество капель испытуемой жидкости.

δ_0 , d_0 , n_0 - поверхностное натяжение, плотность и количество капель дистиллированной воды. Напишите результаты в Таблицу 1.

Таблица 1.

Вещества	Плотность, гр/см ³	Поверхностное натяжение, н/м $72,75$ (при 20°C)
H_2O	1,0	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,7895	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,8035	
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,8086	

Опыт 2. Определение поверхностного натяжения методом наибольшего давления газовых пузырков.

Величина поверхностного натяжения зависит не только от природы раствора и от концентрации в нем растворенного вещества. Эту связь можно установить с помощью устойства П.А.Ребиндера. Измерение поверхностного натяжения таким способом основана в определении давления, необходимого для отрыва образующегося на кончике капилляра пузырка воздуха. Давление P необходимо для того, чтобы пузырьки воздуха вышли из погруженного конца капилляра в жидкость. Чем выше поверхностное натяжение жидкости, тем больше давление требуется для выхода через капилляр пузырька воздуха: $\delta = k \cdot P / 1$.

В этом случае: δ - поверхностное натяжение k - является постоянной величиной и зависит от радиуса капилляра. Давление

(P) в момент отрыва пузырька измеряется манометром. Чтобы найти значение k , сначала измеряется давление P_0 , необходимое для отрыва пузырька в дистиллированной воде δ_0 , а из таблицы 3

$$k = \frac{\delta_0}{P_0}$$

берут его значение Используя их соотношение $\frac{\delta_0}{P_0}$. Вычислим численное значение постоянной величины прибора. После расчета значения постоянной прибора k можно определить поверхностное натяжение различных исследуемых растворов замеряя для каждой из них давление (P) используя формулы (1).

Необходимое оборудование и реагенты: прибор П.А. Ребиндера, термометр, 0,5 М раствор CH_3COOH , вода дистиллированная, бюретка, штатив, воронка, 6 колб ёмкостью 100 мл.

Выполнение опыта . Прибор Ребиндера (рис. 2) состоит из стеклянного сосуда (1) которая связана с трубкой (4), к которой приварен манометр (5). Горловина сосуда (1) плотно закрывается пробкой (3), через эту пробку проведена стеклянная трубка (2) с капиллярным наконечником. Изогнутый конец трубки (4) проходит через пробку, которая плотно закрывает горловину аспиратора (6). Аспиратор (6) наполняется водой, под ним ставится чашка (8). Перед началом опыта убедитесь, что высота жидкости с обеих сторон манометра одинакова. Наливается дистиллированная вода в сосуд (1), горловина которого закрывается пробкой (3), а капиллярный конец трубки (2) слегка погружается в воду. Затем кранник аспиратора (7) медленно открывает, так что пузырь воздуха из капиллярного конца трубки (2) выходит со скоростью, которую можно легко подсчитать. После того, как пузырь воздуха начал течь равномерно, максимальная разница в уровней жидкости в обеих трубках манометра измеряется с помощью шкалы не менее 3 раза, тем самым определяется значение P_0 , кранник (7) закрывают. Значение поверхностного натяжения воды при температуре, при которой проводился этот опыт, берут из таблицы-3 и вычисляют значение постоянной (k) величины.

Вода из сосуда (1) сливаются, сосуд и трубка с капилляром (2) ополаскиваются исследуемым раствором. Сосуд (1) сначала

заполняется с менее, а затем более концентрированным раствором и для каждого (1-6 растворы, табл.1) определяется значения Р (численное значение h) их заносят в таблицу 2.

Для приготовления исследуемых растворов, 0,5 молярный раствор уксусной кислоты и дистиллированная вода смешивают в следующих соотношениях.

Таблица-1

Колбы	1	2	3	4	5	6
CH ₃ COOH мл	2	4	8	12	16	20
H ₂ O, мл	18	16	12	8	4	-
Концентрация раствора. моль/л	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Таблица-2

Колбы, номер	Концентрация раствора моль/л	давления Р измеренный манометром				Поверхностное натяжение, н/м
		1	2	3	средние	
1	вода					
1	0,05					
2	0,1					
3	0,2					
4	0,3					
5	0,4					
6	0,5					

Изобразите графическую зависимость между концентрациями уксусной кислоты отложив их ординат и а значения δ отложив по оси абсцисс.

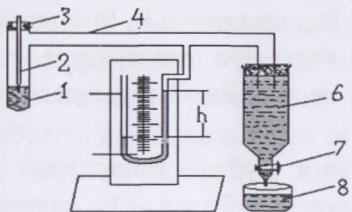


Рис.2. Прибор П.А.Ребиндера
1-сосуд, 2-трубка капилярным
кончиком, 3-пробка,
4-соединительная трубка,
5-манометр, 6-аспиратор,
7-кранник, 8-чашка.

Значения поверхностного натяжения воды

Таблица 3.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Поверхностное натяжение, Н/м
15	73,26
20	72,53
25	71,78
30	71,03

Упражнения и вопросы для самостоятельного изучения

1. Причина возникновения поверхностного натяжения у жидкостей? Роль поверхностного натяжения в жизнедеятельности растений.
2. В каких единицах измерения выражается поверхностное натяжение?
3. Как влияют поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества на поверхностное натяжение?
4. Какие методы используется для определения поверхностного натяжения жидкостей?

Лабораторная работа №3.2.

Явления диффузии и осмоса

В разбавленных растворах молекулы растворителя и растворенного вещества стремятся равномерного распределения. Этот процесс связано с кинетической энергией молекул. Распределение молекул растворенного вещества в среде растворителя называется диффузией. Это хорошо видно в процессе растворения кристаллов окрашенного вещества в прозрачном (бесцветном) растворителе.

Опыт 1. Изучение влияния температуры на процесс диффузии.

Необходимое оборудование и реагенты: стакан ёмкостью 200 мл, пинцет, кристаллы KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или K_2CrO_4 , силикатный клей.

Выполнение опыта: Кристалл цветного вещества (KMnO_4 или соли хроматов) с помощью пинцета подержав в жидком kleю в

течение нескольких секунд, а затем вынимают и бросают в стакан с водой. По мере растворения kleевого слоя кристаллы цветного вещества начинают растворяться и молекулы беспорядочно распределяются в среде растворителя.

Опыт проводится с использованием воды в двух стаканах для изучения влияния температуры на процесс диффузии. Воду в первом стакане следует хранить при комнатной температуре, а второй нагревать до 60° - 70° С. Скорость растворения в стаканах сравнивается и делается соответствующий вывод.

Опыт 2. Наблюдение явления осмоса с помощью осмометра

Необходимое оборудование и реагенты: осмометр, штатив стакан, 30% раствор сахарозы (сахар), с добавлением небольшого количества красителя.

Выполнение опыта: Простейшая схема осмометра показана на рисунке (рис.1). Который состоит из стеклянной (градированной) трубы, расширенный конец которой плотно закрыт полупроницаемой мембраной (коллоидий или целлофановая бумага). Внутренний сосуд наливают раствор с концентрацией C_2 , её погружают в стакан с раствором концентрацией, C_1 , отметив уровень жидкости h в градированной трубке.

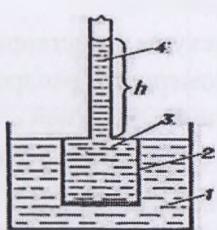


Рис.1. Простейшая схема

осмометра.

1-раствор с концентрацией, C_1

2-мембрана из целофана

3- раствор с концентрацией, C_2

4- стеклянная (градированная) трубка

Когда молекулы воды проходят через полупроницаемую мембрану во внутреннюю сосуд (осмос), объем раствора в нём увеличивается, и уровень жидкости в стеклянной трубке начинает расти. Этот процесс продолжается до тех пор осмотическое давление жидкостей в внутреннем сосуде и стакане выравниваются. Если осмометр подключается к манометру, тогда можно измерить осмотическое давление раствора в внутреннего сосуда.

Оsmотическое давление раствора равное кровяному давлению, называется изотоническим. Нормальное с осмотическим давлением крови животных при $+37^{\circ}\text{C}$ составляет $7,8\text{-}8,1 \cdot 10^5$ Паскаль. Раствор с осмотическим давлением, превышающий осмотическое давление крови, называется гипертоническим, если меньше гипотоническим раствором.

Опыт 3. Набухание искусственной клетки Траубе

Необходимое оборудование и реагенты: штатив с пробирками, пипетки, 5% раствор CuSO_4 , кристаллы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Выполнение опыта: обменная реакция раствором CuSO_4 и кристаллами соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ соответствующая следующему уравнению.



Используют для получения искусственные полупроницаемые перегородки.

Избыток $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на поверхности $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует избыточные количество кристаллов создают искусственную полупроницаемую мембрану, который и проводит молекулы воды в одностороннем порядке. В результате искусственные ячейки полупроницаемое покрытие, создающие кристаллы, укрупняются. Для наблюдения опыта в пробирку помещают 4-5 мл из 5% раствора CuSO_4 и 4-5 крупинки кристаллов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Пробирка с раствором закрепляется в штативе и в течение 3-4 минут наблюдает за процессом искусственного роста клеток.

Опыт 4. Влияние растворов имеющие различные значения осмотического давления на эритроциты и растительные клетки

Необходимое оборудование и реагенты: микроскоп и связанные с ним стеклянные пластины, пробирки, стеклянные палочки, 0,1; 0,8 и 10% растворы хлорида натрия, кровь, лук.

Выполнение опыта: Разбавленные растворы делится на изотонические, гипотонические и гипертонические, в зависимости от их величины осмотического давления.

В изотонических растворах клетки растений и животных не меняют своего физиологического состояния, то есть поддерживают свое нормальное состояние.

В гипотонических растворах молекулы растворителя всасываются в клетку, и ткани набухают. Этот процесс в биологии называется явления *тургор*.

Если эритроцит или растительная клетка погружает в гипертонический раствор, они теряют воду и в результате чего клетки сжимаясь уменьшают свой объём. Это явление в биологии называется *плазмолизом*.

Для того чтобы увидеть выше изложенного, берут три пробирки наливают по 2 мл из следующих растворов NaCl:

В пробирку из 10%, вторую пробирку из 0,8%, третьей пробирку из 0,1%. Затем в каждую пробирку добавляют по 1-2 капли крови (или кусочек лука) и смешивают содержимые в пробирках. Из пробирок, с помощью стеклянной палочки берут по капли крови, наносит стеклянной пластинке и наблюдают изменения в эритроцитах под микроскопом. Другом варианте опыта ломтики лука берут из растворов, сравнивают относительные изменения их объема под микроскопом и делают соответствующий вывод.

Вопросы и упражнения для самостоятельного обучения

1. Объясните причину возникновения явления осмоса.
2. Как рассчитать осмотическое давление?
3. Как влияют на величину осмотического давления концентрация и температура раствора?
4. Рассчитать осмотическое давление 0,1 М раствора глюкозы при 20° С.
5. Объясните роль явления осмоса в биологических процессах.

Лабораторная работа №3.3.

Определения теплоты растворения солей

При растворении солей в воде, выделяется или поглощается тепло. Термовые эффекты процессов могут быть изучены методом термохимии. Термохимия основана на следующем законе, описанном академиком Г.И.Гессом в 1840 году: тепловой эффект химической реакции зависит от состояния исходных и конечных веществ и не зависит каким способом осуществлено данная

реакция. С помощью этого закона можно рассчитать тепловой эффект этапа, которую трудно реализовать на практике.

Например: Для определения теплоту образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мы сначала определяем теплоту растворения солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и CuSO_4 затем используем эти значения и по формуле

$$Q = Q_{\text{CuSO}_4} - Q_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$
 рассчитываем искомую величину.

Процесс растворения солей состоит из нижеследующих:

1. Разрушается их кристаллические решетки, молекулы диссоциируются на ионы, при этом поглощается (Q_1) количество тепла.

2. Ионы окружается молекулами воды, то есть происходит гидратация, при этом выделяется Q_2 количество тепла.

Общая теплота растворения солей является суммой эффектов обоих процессов $Q_{\text{раствор}} = Q_1 + Q_2$

Прочные кристаллические решетки, в узлах которого расположены ионы слабо гидратируются, при растворении таких солей поглощается тепло. Если кристаллическая решетка не прочная, в узлах которого расположенные ионы сильно гидратируются, при растворении таких солей выделяется тепло. Для правильного результата количество растворителя и растворимой соли, должны быть (200-400) : 1 мольном соотношении.

Теплота растворения вещества - это тепло, выделяемое при растворении 1 моля вещества таком количестве растворителя, при дальнейшем добавлении растворителя не должно наблюдаться дополнительного выделения теплоты. Термометр и калориметр используются для измерения теплового эффекта процессов. Точность используемого термометра должна составлять от 0,02 до 0,01. Мы используем самые простые калориметры. Калориметр состоит из двух большой и маленькой стеклянных стаканов, маленький помещают в большом через деревянную подушку. Стены стаканов не должны касаться друг друга. Внутреннем стакане устанавливают термометр и смеситель. При определении теплоты растворения необходимо наблюдать изменение показателя

температуры в процессе растворения в внутреннем стакане калориметрического устройства и предметов окружающей среды.

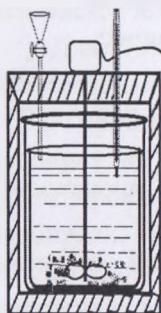
Количество тепла, растворенного или поглощенного в процессе растворения в калориметре, берется из стакана мешалки, термометра, воды и солей или наоборот. Поэтому их теплоемкость и масса (в граммах) должны быть приняты в учет.

Необходимые оборудование и реагенты.

Калориметр, термометр (точность $0,02^{\circ}\text{C}$), мерный цилиндр (500 мл), часовое стекло, весы и гири.

Соли: NaCl , NH_4Cl , NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 .

Выполнение опыта: 1. Измеряется масса внутреннего стакана калориметра с мешалкой на технохимических весах (m_1 - гр).



2. Налить 500 мл дистиллированной воды во внутренний стакан и поместите его в большой стакан $m_2 = 500\text{гр}.$

3. Термометр устанавливается с помощью лапки штатива так, чтобы ртутный шарик его объемом V мл погружался в воду внутреннем стакане.

4. С момента погружения термометра в воду, изменения температуры регистрируются через каждую минуту. Контроль будет продолжаться до тех пор, пока значение температуры не станет постоянным в течение последней 5 минут. (t_1).

5. Предварительно взвешенные 10г (m_1) соли в часовом стекле, растворяют в воде калориметра, тщательно перемешивают с мешалкой и следят за изменениями температуры. Наблюдение будет продолжаться в течение 4-5 минут, пока температура не станет постоянной. (t_2).

6. После определения $t_2 - t_1 = \Delta t$, можно рассчитать теплоту растворения [q] соли.

Запись наблюдаемых наблюдений и расчет теплоты плавления.

Таблица будет заполняться как изменяется температура с течением времени.

Время, мин						
Температура, °C						

Количество выделенные или поглощенные тепла (Q) при растворении соли рассчитывается на 1 моль по следующей формуле:

$$Q = \frac{M \cdot q}{10};$$

Величена q – Это количество выделенная или поглощенная тепла, при растворении 10 граммов соли в 500 граммах воды. Следующая формула используется для его определения.

$$q = (m_1 c_1 - m_2 c_2 - V C_3 - m_3 c_4) \cdot \Delta t$$

m_1 – масса стакана с мещалькой грамм.

c_1 – удельная теплоемкость стекла - 0,20.

m_2 – масса растворителя - 500 грамм.

c_2 – удельная теплоемкость растворителя (воды) - 1.

V – объем ртутного шарика термометра (мл) (объем определяется погружением ртутного шарика термометра в воду бюретки, на какой объем (мл) поднимается уровень жидкости показывает шкала бюретки

c_3 – удельная теплоемкость ртутной части термометра - 0,46

m_3 – масса соли - 10 грамм.

c_4 – теплоемкость растворённой соли (из таблицы).

Соли	Теплоёмкость, C_4
NaCl	0,978
NH ₄ Cl	0,982
NaNO ₃	0,975
KNO ₃	0,976
NaH ₄ NO ₃	0,972

Вопросы и упражнения для самостоятельного обучения

- Как формулируется первый закон термодинамики?
- Дать понимание внутренней энергии и энталпии.

3. Что изучает термохимия?
4. Что такое теплота растворения?
5. Приведите примеры применения первого закона термодинамики к биологическим процессам.

Лабораторная работа №3.4.

Определение концентрации ионов водорода

Диссоциация воды $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ на ионы H^+ и OH^- может быть охарактеризована константами диссоциации в соответствии с законом действующих масс.

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (1)$$

Поскольку концентрация ионов H^+ и OH^- незначительно, концентрацию диссоциированных молекул воды можно считать постоянной величиной, если это выражать в молях для 1 л (1000гр) получим:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,56 \quad (2)$$

или

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55,56}$$

$$55,56 \cdot K = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (3)$$

Константа диссоциации воды (К) при температуре 25^0 С равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Подставляя численное значения К в формулу (3) рассчитаем для воды:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Для нейтральных растворов и воды $[H^+]$ или $[OH^-]$ равна $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$

Концентрация ионов водорода больше $1 \cdot 10^{-7}$ в кислых и меньше чем 10^{-7} в щелочных растворах.

Например, если в 0,1н. растворе кислоты $[H^+] = 10^{-2}$, определим чему равна $[OH^-]$?

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ или } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$$

Значение концентрации ионов водорода выражается в степени отрицательным числом, поэтому гораздо проще использовать pH и

выражает отрицательное значение логарифма концентрации ионов водорода

$$-\lg[H^+] = pH.$$

Если $[H^+] = 10^{-4}$ тогда pH раствора равна

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-4} = 4$$

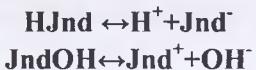
Таким образом, pH выражается в небольших (1-14) цифрах что облегчает расчет.

Используемый нами метод для определения концентрации ионов водорода в растворах колориметрический основан на использовании индикатора.

Опыт 1. Измерение pH буферного раствора с помощью индикаторов.

Этот метод основан на изменении цвета индикатора при различных концентрациях ионов водорода.

Индикаторы можно рассматривать как слабые кислоты или слабые основания. Возникающие в результате диссоциации молекул индикаторов анионы или катионы имеют разный цвет:



В кислой среде, то есть в растворе с высокой концентрацией ионов водорода, цветных анионов мало. Таким образом, раствор переходит в цвет молекул.

Концентрация OH^- гидроксильных ионов высока в щелочном растворе, и индикатор в основном находится в виде $IndOH$, а раствор будет окрашен в цвет характерной данной молекуле.

Колориметрический метод, используемый для измерения pH, основан на использовании некоторых органических соединений, таких как нитрофенол, в качестве индикаторов. Эти соединения отличаются от других соединений с точки зрения их стабильности. В этом методе содовый раствор используется для получения другого цвета, добавлением которого различных количествах к индикатору, приготавливаются растворы разных цветов.

Составы растворов должен быть следующие:

м-нитрофенол 0,300 г на 1000 мл дистиллированной воды

п-нитрофенол 0,100 г на 1000 мл дистиллированной воды

3,5-динитрофенол 0,100 г на 2000 мл дистиллированной воды
 2,6-динитрофенол 0,100 г, на 4000 мл дистиллированной воды.

В эти растворы пробирках добавляют из 0,1 н. раствора карбоната натрия в каждую (смотрите в таблицу) и объем раствора в пробирке дистиллированной водой доводят до 7 мл. Затем горлошки пробирок запаивают на поверхности ампулы приклеивают бумагу с численным значением pH. III ряду ампула №9 не вставляются, поскольку цвет раствора в нем не заметно. Ампулы упакованы в ящик с крышкой в четырех рядах (см. прибор Михаэльса).

	Номер ампул								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I-ряд, м-нитрофенольный									
Раствор индикатора, мл	5,2	4,2	3,0	2,3	1,5	1,0	0,56	0,43	0,27
Значения pH	8,4	8,2	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8
II-ряд, п-нитрофенольный									
Раствор индикатора, мл	4,05	3,0	2,0	1,4	0,94	0,63	0,40	0,25	0,16
Значения pH	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4
III-ряд 3,5-динитрофенольный									
Раствор индикатора, мл	6,6	5,5	4,5	3,4	2,4	1,65	1,1	0,51	-
Значения pH	5,4	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	-
IV-ряд, 2,6-динитрофенольный									
Раствор индикатора, мл	6,7	5,7	4,6	3,4	2,5	1,74	1,20	0,72	0,74
Значения pH	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,20	3,0	2,8

Прибор используемый для колориметрического измерения pH содержит следующие реагенты и посуды:

1. Четыре бутылки с указанными выше растворами;
2. Универсальный индикаторный раствор меняющий окраску в интервале pH = 3,0-8,0.

3. Шесть калиброванных пробирок.
4. Разположенные в четыре ряда ампулы с окрашенными растворами индикаторов, наклеинных на них бумагах указаны численное значения pH (для сравнения).
5. Три фарфоровые чащки.
6. Компаратор, (с матовым и синим стеклом) в который помещается шесть пробирок.
7. Цветная таблица pH-шкалы.

Метод позволяет определить pH точностью до 0,1, так как разница между стандартами растворами ампул в каждом ряду составляет 0,2. Для определения pH, в 1-2 мл исследуемый раствор добавляется из универсального индикатора, определив какому ряду pH соответствует, будет использован индикатор того ряда. Затем анализируемому раствору добавляют из соответствующего индикатора, окраску сравнивают окраской эталонных ампул.

Необходимые реагенты и посуды: прибор Михаэльса, три на 10 мл пипетки с точностью до 0,1 мл, на 1 мл четыре пипетки, 0,1 N растворы CH_3COOH и CH_3COONa , штатив с пробирками, 4 штук конусобразная колба емкостью 100 мл.

Опыт 1. Порядок определения pH. 3-5 мл из анализируемого раствора (одного из растворов № I-IV) и поместить в одну из фарфоровых чащек и добавить 3-5 капель из универсального индикатора. Анализируемый раствор готовят следующим образом.

Растворы 0,1 н реактивы	Номер колбы			
	I	II	III	IV
CH_3COOH , мл	16	12	8	4
CH_3COONa , мл	4	8	12	16

Сравнивая цвет раствора фарфоровой чащке с цветной pH-шкалой универсального индикатора определяем численное значение pH точностью 0,5. В зависимости от значения pH определенная использованием универсального индикатора из стандартных растворов нитрофенола находим таким же значением pH пробирку. Затем к 6 мл анализируемого раствора в пробирке

добавляют 1 мл соответствующего раствора нитрофенола. Если исследуемый раствор добавлен 3,5 динитрофенола, его цвет сравнивают с ампулами компаратора в серии 3,5-дитидрофенола (см. рис 1.).

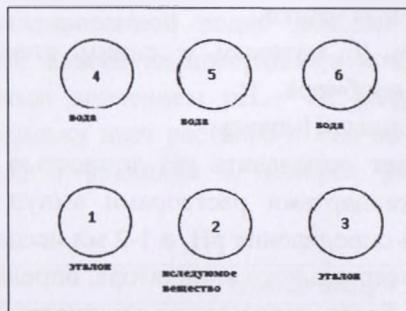


Рисунок 1. Порядок размещения пробирок в ячейках компаратора с номерами

Там может быть два случая:

А) Цвет исследуемого раствора соответствует цвету стандарта, что означает, что значения pH раствора и стандарта одинаковы.

Б) Цвет исследуемого раствора светлее, чем первый эталонный цвет, менее светлее чем соседний эталонный цвет, что означает, что pH анализируемого раствора равен средним арифметическим значения двух стандартных pH. Например, цвет, полученный путем добавления 3,5-динитрофенола к анализируемому раствору (в ряду динитрофенола), светлее чем стандартного эталона при pH = 5,0 менее светлее чем pH=4,8. В то время искомый pH равен:

$$pH = \frac{5,0 - 4,8}{2} = 4,9$$

Определенные значения записываются в следующем порядке.

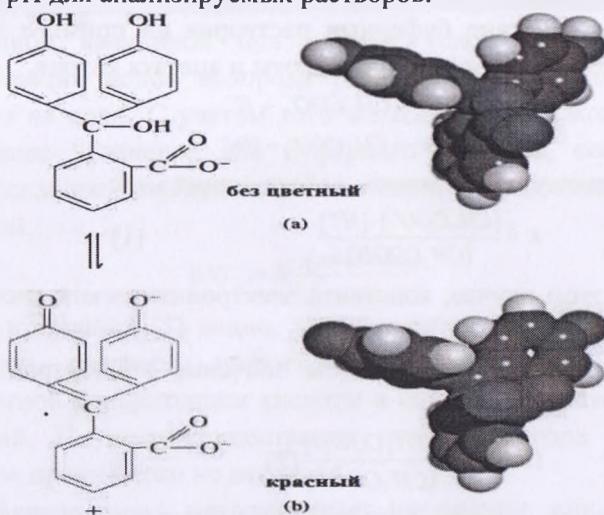
	Номер колбы			
	I	II	III	IV
Определенные значения pH				
Вычисление значения pH				

Опыт 2. Определение pH растворов с помощью универсального индикатора

Необходимые реагенты и посуды: Универсальная индикаторная бумага, цветная pH шкала, пипетки, 0,1 н растворы соляной кислоты, гидроксида натрия, сыворотка крови, моча, вода.

Выполнение опыта: универсальный индикатор состоит из смеси нескольких индикаторов, которые могут менять свой цвет в зависимости от кислотности среды. Бумага пропитанная раствором универсального индикатора, используется для определения pH. Этим методом можно определить значения pH от 1 до 10, точностью до 0,5 единицы.

Для определения pH анализируемых растворов, отрываем 5 полосек из универсальной индикаторной бумаги и с помощью пипетки в первый наносим каплю раствора HCl (0,1 н.), Второй - раствора NaOH (0,1 н.), Третий - сыворотки крови, в четвертый - мочи а в пятый воды. Появившие цвета 1-5 полосках индикаторной бумаги сравнивают с эталонной pH шкалой, и определяются значения pH для анализируемых растворов.



Строение молекулы фенолфталеина, и изменение его окраски.
(а) лактонная форма после гидролиза переходит в кислую форму.
(б) основная форма.

Вопросы и упражнения для самостоятельного обучения

1. Электролитическая диссоциация и константа диссоциации воды.
2. Что такое водородный показатель?
3. Роль концентрации ионов водорода в биологических процессах.
4. Что такое ионное произведение воды?
5. Если концентрация ионов $[OH^-]$ в растворе составляет 10^{-8} моль/л, рассчитайте значение pH.
6. Какими методами можно определить pH растворов?

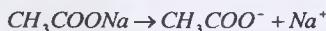
Лабораторная работа №3.5.

Буферные системы

При добавлении сильных кислот или щелочей, в некоторые растворы или при их разбавлении концентрация ионов водорода остаются в определенных пределах. Такие растворы называются буферными растворами (системами).

Буферные растворы состоят из смеси слабой кислоты и ее соли с сильным основанием или смеси слабого основания и его соли с сильной кислотой.

Рассмотрим действие буферных растворов на примере буферной смеси, состоящей из уксусной кислоты и ацетата натрия.



В соответствии с законом действующих масс

$$K = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (1)$$

K - в этом случае, константа электролитической диссоциации кислоты.

Из этой формулы находим значение концентрации ионов водорода.

$$[H^+] = K \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (2)$$

Из-за очень низкой степени электролитической диссоциации уксусной кислоты, раствор содержит большое количество недиссоциированных её молекул. При растворении в воде соли

ацетата натрия, его молекулы разлагается полностью на ионы в соответствии уравнению.



Если эту соль добавить к водному раствору уксусной кислоты, степень электролитической диссоциации кислоты снижается до такой степени, что концентрация недиссоциированных молекул кислоты почти равна концентрации этой кислоты, обычно определяемые с помощью методом аналитической химии.

В уравнении (2) вместо значения $[CH_3COOH]$ можно написать слово кислота. Точно так же ион $[CH_3COO^-]$ остается равным концентрации соли, поскольку ионы $[CH_3COO^-]$ практически образуются только в результате электролитической диссоциации ацетата натрия $[CH_3COONa]$ в растворе. $[CH_3COOH]$ и $[CH_3COO^-]$ в формуле (2) заменяются соответствующими значениями и приобразуется

$$[H^+] = K \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]} \quad (3)$$

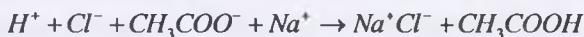
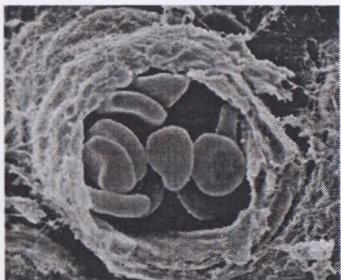
Константа электролитической диссоциации К-кислоты является постоянной величиной при данных условиях. Следовательно, концентрация ионов водорода равна отношению концентрации кислоты на соли. С учетом того же соображения можно вывести следующее уравнение для буферного раствора, состоящего из смеси слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой.

$$[OH^-] = K \cdot \frac{[\text{основания}]}{\text{соль}}$$

Из уравнения (3) видно, что концентрация ионов водорода в буферном растворе зависит не от абсолютного значения абсолютной концентрации кислоты и соли, а от соотношения этих значений. Поэтому концентрация ионов водорода в буферном растворе практически не меняется.

Буферная смесь предотвращает увеличение или уменьшение концентрации ионов водорода, поэтому буферные смеси отличаются от растворов, содержащих только кислоту (или только основание).

Фактически, если соляная кислота добавляется к смеси уксусной кислоты и ацетата натрия, она реагирует с ацетатом натрия с образованием хлорида натрия, который выделяет слабую уксусную кислоту:



Буферная емкость используется для оценки буферного эффекта. Количество эквивалентов сильной кислоты или основания, необходимое для изменения pH буферного раствора на одну единицу, называется буферной емкостью. Чем выше концентрация кислоты и соли в буферном растворе, тем больше их буферная емкость. Когда к буферной смеси добавляется немного более сильная кислота или сильное основание, концентрация ионов водорода в смеси (в пределах буферной емкости раствора) изменяется очень мало.

Буферные соединения имеют большое значение. В частности, они поддерживают постоянную концентрацию ионов водорода в крови и тканях. Гарантирует, что pH почвы не изменится резко.

Полифункциональные кислоты и основания играют важную роль во многих химических и биологических системах. В организме человека, тканях и физиологических растворах организма, таких как кровь, существуют сложные системы буферных растворов. На снимке показано изображение движущихся по артерии эритроцитов под электронным сканирующим микроскопом. Уровень pH человеческой крови колеблется от 7,35 до 7,45 что в основном контролируется буферной системой углекислота-бикарбонат ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$).

Опыт 1. Зависимость pH от состава и степени разбавленности буферных систем

Необходимые реактивы и посуды. 0,1 N CH_3COOH и 0,1 N CH_3COONa , универсальный индикатор, дистиллированная вода, с пробирками штатив, пипетка на 10 мл.

Приготовьте три ацетатных буферных раствора с различным соотношением кислоты и соли. Для этого возьмите три чистые пробирки.

Пробирка 1: налейте 9 мл 0,1N $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и 1 мл 0,1N $[\text{CH}_3\text{COONa}]$

Пробирка 2: налейте 5 мл 0,1N $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и 5 мл 0,1N $[\text{CH}_3\text{COONa}]$

Пробирка 3: налейте 1 мл 0,1N $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и 9 мл 0,1N $[\text{CH}_3\text{COONa}]$

После перемешивания пипеткой переносят по 1 мл из каждого растворов выливают соответственно второй ряд три (1^1 , 2^1 , 3^1) пробирки, затем в каждой последних наливают по 8 мл дистиллированной воды. Тем самым второй ряд буферные растворы будут разбавлены в 9 раз по сравнению с первым приготовленными растворами. Буферные растворы в шести пробирках одинакового объема (9 мл) перемешивают путем добавления по 5 капель универсального индикатора и сравнивают окраски растворов в пробирках первого ряда (1 , 2 , 3) со вторым (1^1 , 2^1 , 3^1). Сделайте вывод, что pH буферного раствора зависит только от соотношения соли и кислоты.

pH этих растворов

$$pH = pK + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}; K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

Подтвердите свой вывод расчетом по этой формуле. Значение pK в этом уравнении является обратной величиной константы ионизации уксусной кислоты.

Сравните цвета растворов в пробирках 1 и 1^1 ; 2 и 2^1 ; 3 и 3^1 и сделайте вывод о влиянии разбавления на pH буферных растворов.

Опыт 2. Влияние сильной кислоты и щелочи на буферную систему

Необходимые реактивы и посуды.

1. 0,1 н. CH_3COOH , 0,1 н. CH_3COONa , 0,9% NaCl . 0,01 н. и 0,1 н. HCl , 0,1 н. NaOH , раствор универсального индикатора.

2. штатива с пробирками.

3. 6 пипетки на 10 мл.

В две пробирки налейте по 4 мл 0,1 н. уксусной кислоты и 6 мл 0,1 н. раствора ацетата натрия. В другие две пробирки налейте по 10 мл из физиологического раствора (0,9% NaCl). В каждую из этих четырех пробирок добавьте по 5 капель универсального индикаторного раствора и перемешайте. К физиологическому раствору в одной пробирки добавляют из 0,01 н. раствора соляной кислоты до тех пор, пока их цвет не станет таким же, как цвет буфера раствора. Возьмите по одному из растворов, содержащих буферный раствор и физиологический раствор, добавьте по 5 капель 0,1 н. соляной кислоты, другим две пробирки добавьте по 5 капель из 0,1 н. раствора щелочи.

По изменению цвета растворов в пробирках с делайте выводы о влиянии сильной кислоты и щелочи на pH буферного раствора.

Опыт 3. Зависимость буферной емкости от разбавления

Необходимые реактивы и посуды: 0,1 N CH_3COOH , 0,1 N CH_3COONa , метиловый оранжевый, 0,1 N NaOH , дистиллированная вода, штатив с пробирками, 4 пипетки 10 мл.

В пробирку наливают из растворов 9 мл 0,1 н. CH_3COOH и 1 мл 0,1 н. CH_3COONa . В другой пробирке 1 мл из приготовленного буферного раствора разбавьте добавлением 8 мл дистиллированной воды. В каждую пробирку добавьте по две капли метилоранжа и перемешайте. Затем добавьте по 3-5 капель к обоим растворам из 0,1 н раствора щелочи. На основании сопоставления цветов растворов делайте выводы о влиянии разбавления на буферную емкость.

Опыт 4. Приготовление буферных растворов

Необходимые реактивы и посуды: 0,1 н. CH_3COOH , 0,1 н. CH_3COONa , раствор универсального индикатора, штатив с пробирками, 2 пипетки по 10 мл.

В 7 пробирок с помощью пипетки налейте из растворов 0,1 н. уксусной кислоты и 0,1 н. ацетата натрия в количестве, указанном в таблице, добавив по 2 капли из универсального индикатора тщательно перемешайте.

	Номер пробирки							
	1	2	3	4	5	6	7	
Количество кислоты, мл	9,8	9	8	5	3	1,5	0,2	
Количество соли, мл	0,2	1,0	2	5	7	8,5	9,8	
Значение pH определяется с помощью цветной таблица.								
Расчетное значение pH.								

Сравните окраску растворов с цветной таблицей и определите pH. Вычисляйте концентрацию ионов водорода в растворе используя следующей формулы. Сравните полученные оба результата.

$$[H^+] = K \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

$$pH = -\lg[H^+] = \lg K - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

$$K = 1,85 \cdot 10^{-5} [\text{для } CH_3COOH]$$

Опыт 5. Исследование буферного свойства молочного сыворотка

В коническую колбу вместимостью 200 мл налить 50 мл молока, нагреть на водяной бане до 40°C, и к нему добавить 0,05 г фермента ширдон и выдержать смесь на водяной бане в течение 10-15 минут. Выпавший молочный казеин отфильтровывают.

pH фильтрата определяют с помощью прибора Михаэлиса.

Возьмите 5 мл сыворотки, добавьте столько дистиллированной воды, встряхните и снова определяйте pH. Из оставшееся молочной сыворотки наливают по 5 мл в две пробирки, на которые добавляется по 1 каплю раствора универсального индикатора. К первому раствору добавляют 2 капли из 0,01 н. HCl, а ко второму 0,01 н. раствора NaOH, смеси встряхивают. Образующихся цвета сравниваются с цветами эталонных растворов. На основании результатов, полученных в ходе наблюдаемого процесса, можно сделать вывод, что молочная сыворотка обладает буферными свойствами.

Вопросы и упражнения для самостоятельного изучения

1. Какие растворы называются буферными растворами?
2. Приведите примеры на типы буферных растворов.
3. Объясните механизм буферного действия в растворах.
4. Что такое буферная емкость?
5. Объясните важность буферных растворов на примерах.
6. Проявляет ли почва свойства буферных растворов.

Лабораторная работа №3.6.

Изучение факторов, влияющих на скорость химических реакций.

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Посуда: штатив с пробирками, пипетки на 5, 10 и 15 мл.

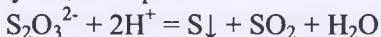
Реактивы: 1н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и разбавленные 1:5 раствор H_2SO_4 , металлическая гранула Zn, H_2O (дистиллированная).

Выполнение опыта: 1) Из раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ разлить в три пробирки: в первую 15 мл, во вторую - 10 мл, в третью - 5 мл. Во вторую пробирку налить 5 мл воды, а в третий-10 мл. Затем налейте по 5 мл из раствора 1:5 разбавленной серной кислоты на все три пробирки и встряхните. Считайте количество секунд необходимые для помутнения после добавления H_2SO_4 кислоты. Полученные данные напишите в таблицу.

Номер пробирки	Na ₂ S ₂ O ₃ раствор 1н, мл	H ₂ O, мл	1:5 разбавленный раствор H ₂ SO ₄ , мл	t - время, необходимое для создания мутности в виде 100 / т
1	15	0	5	
2	10	5	5	
3	5	10	5	

Постройте график, отложив результатов время реакции в виде 100 / т по оси ординат, концентрацию раствора С по оси абсциссы.

Уравнение реакции для восстановленного иона выглядит следующим образом:



По результатам опыта делаем вывод, что скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ.

2) Возьмите две пробирки и положите в каждую по 2 штуки гранула (одинакового размера) цинка. Налейте 5 мл (1:5) серной кислоты в первую пробирку и 5 мл (1:10) разбавленного раствора серной кислоты во вторую пробирку, одновременно. Определите, в каком растворе быстрее протекает реакция, и объясните причину.

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от размера частиц, твёрдого вещества.

Посуда: штатив с пробирками.

Реактивы: Мель, 2 н. CH₃COOH, 5% CuSO₄, 2 н. HCl, цинковая пыль, цинковая гранула.

1. Возьмите две пробирки и положите в первой 1 г мел в виде кусков, во второй 1 г мел измельченные до порошка. В оба пробирки влейте одинаковый объём 2 н. раствора уксусной кислоты. Объясните, почему во второй пробирке образуется пена быстрее и выливается раствор из нее. Напишите уравнение реакции.

2. Возьмите две пробирки и положите 1 кусок цинка в первую пробирку, цинковая пыль во вторую пробирку и налейте 1-2 мл раствора сульфата меди (II) в каждую пробирку. Объясните

причину быстрого изменения цвета раствора во второй пробирке. Напишите уравнение реакции.

3. Возьмите две пробирки и налейте 1-2 мл 2 н. соляной кислоты в первую пробирку и 1-2 мл 2 н. раствора уксусной кислоты во вторую пробирку. Положите в каждую по пробирку 1 кусочку цинка.

Убедитесь, что выделение водорода из растворов пробирок не одинаковое. Объясните причину и напишите уравнение каждой реакции.

Опыт 3. Зависимость скорости химической реакции от природы взаимодействующего вещества

Посуда: штатив с пробирками

Реактивы: 2 н. BaCl_2 , 2 н. H_2SO_4 , Zn металлический.

Выполнение опыта: 1. Влить в пробирку из растворов 1-2 мл 2 н. хлорида бария и 2 мл 2 н. серной кислоты. Обратите внимание на мгновенно образующихся белого осадка. Напишите уравнение реакции.

В пробирки положить 1 кусочек цинка и залить 2-3 мл 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдайте за выделением водорода. Убедитесь, что выделение водорода длится дольше. Обобщите влияние природы вещества на скорость реакции на основе полученных данных в опытах 1 и 2.

Опыт 4. Влияние температуры на скорость реакции

Посуда: штатив с пробирками, спиртовая лампа, водяная баня.

Реактивы: KMnO_4 , 1:20 разбавленный и 0,5н. H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1:3 разбавленный HNO_3 , CuO

Выполнение опыта: 1. В двух пробирках берите примерно равные количество кристаллов перманганата калия KMnO_4 . Нагрейте первую пробирку на слабом пламени, а вторую пробирку - на большом пламени. Наблюдайте за скоростью разложения перманганата калия во втором пробирке. Вставьте лучинку палочки в горловину пробирки. Наблюдайте за его ярким горением. Напишите уравнение реакции разложения перманганата калия.

2. В две пробирки налейте по 10 мл разбавленного 1:20 раствора серной кислоты. Нагрейте первую пробирку на водяной бане, а второй нет. В оба пробирку одновременно залить по 10 мл

0,5 н. раствора тиосульфата натрия. Установить начало реакции используя секундной стрелки часы. В результате выделения серы раствор помутнеет, затем сера выпадает в осадок. Объясните, почему в первой пробирке быстро началось помутнение. Напишите уравнение реакции.

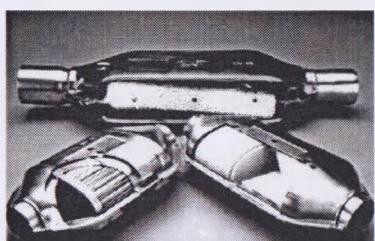
3. В две пробирки берите по 0,5 г оксида меди (II). В оба пробирку влить по 2 мл разбавленного (1:3) раствора азотной кислоты Первую пробирку нагрейте, вторую не нагревайте. Объясните причину быстрого изменения цвета раствора в нагретом пробирке. Напишите уравнение реакции.

Опыт 5. Влияние катализатора на скорость химической реакции

Посуды: штатив с пробирками.

Реактивы: 3% раствор H_2O_2 , MnO_2 , PbO_2 .

Выполнение опыта: В две пробирки налить по 5 мл из 3% раствора перекиси водорода H_2O_2 . Вставьте лучинку палочки у горлошки пробирок. Следите, чтобы лучинка палочки не пригорела. Добавьте в один из пробирок немного из порошка оксида марганца (IV) MnO_2 наблюдается выделения газа. Держите кончик лучинку палочки у горлошки обеих пробирок. Наблюдайте за горением лучинки у пробирки, содержащей оксид марганца (IV). Объясните причину. Напишите уравнение реакции разложения H_2O_2 . Повторите описанный выше опыт с оксидом свинца (IV) PbO_2 . Что изменилось? Делайте выводы.



Современные автомобили оснащены катализитическим нейтрализатором, преобразующим CO в CO_2 , H_2O , а оксиды азота в N_2 , не полностью сгоревшие углеводороды,monoоксид углерода и оксиды азота выбрасываемые в окружающую среду. Таким образом, используются два типа катализаторов: катализаторы окисления и восстановления. В качестве катализаторов обычно используются такие металлы, как платина, родий или палладий.

Вопросы и упражнения для самостоятельного изучения

1. Какова определения скорости химических реакций?
2. Перечислите и объясните факторы, влияющие на скорость химических реакций.
3. Объясните влияние концентрации реагирующих веществ и температуры на скорость реакции
4. Объясните роль катализатора в биологических процессах.

Лабораторная работа № 3.7.

Адсорбция

На поверхности любого вещества есть свободная энергия. Процессы, потребляющие эту энергию, идут самопроизвольно. Примером этого является поглощение (адсорбция) веществ на граничных двух поверхностях. Вещество, которое скапливается на поверхности, называется адсорбтивом, поглощающий веществом - адсорбентом. Адсорбцию обратимый процесс десорбция. Адсорбция зависит от природы, температуры (среды) и концентрации сорбируемого вещества. Связь между адсорбцией и концентрацией сорбтива может быть выражена эмпирической формулой Фрейндлиха.

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

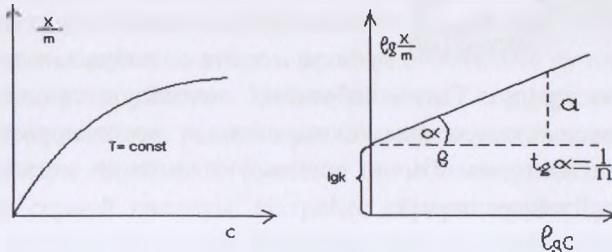
x - количество адсорбированного вещества, гр. или в молях

m - масса адсорбента, гр.

c - равновесная концентрация сорбтива

k, n - постоянные величины.

Если изобразим графическую зависимость x/m от C то получим изотерму адсорбции (рисунок 1).



Логарифмируем уравнение Фрейндлихса, и получим $\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg C$
 зависимость в координатах $\lg \frac{x}{m}$ от $\lg C$ имеет прямолинейный вид
 который представлен на рисунке 2. Этот график показывает, численные значения k и $1/n$.

Опыт 1. Адсорбция уксусной кислоты почвой

Необходимые реактивы и посуда:

1. 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 н. уксусная кислота, 0,1н. NaOH, фенолфталеин, почвы.
2. 12 конических колб емкостью 250 мл, мерный цилиндр емкостью 20 мл, 4 воронки, бюретка.

Выполнение опыта: 12 конические колбы, пронумеруются от 1 до 12. В колбы 1-4 наливают по 200 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,025 н, 0,05 н, 0,1 н, 0,2 н. Взять по 100 мл раствора из 1-4 колбы и разлить их в 5-8 колбы соответственно (т.е. из 1 колбы в 5 колбу, из 2 колбы в 6 колбу и т. д.). По 10 г четыре образца почвы взвешивают на технохимических весах и смешивают с уксусной кислотой в 5-8 (в каждую по 10 гр) колбах. Смесь взбалтывают в течение 30 минут. Затем растворы из 5-8 колб фильтруют в 9-12 колб (т.е. раствор из 5 колбы в 9 колбу, раствор из 6 колбы в 10 колбу и т.д.). Это означает, что колбы 1-4 содержат исходные растворы, а пробирки 9-12 содержат равновесные растворы уксусной кислоты после адсорбции. Из этих колб берут по 20 мл раствора, добавляют 1-2 капли фенолфталеина, титруют 0,1 н. раствором NaOH и записывают результаты в таблицу.

Концентрация кислоты	0,1 н. раствор NaOH для титрования 20 мл раствора CH ₃ COOH.									
	Колбы №	Исходный раствор				Колбы №	Равновесная концентрация			
		I	II	III	Средний титр T ₁		I	II	III	Средний титр T ₁
0,025 н.	1					9				
0,05 н.	2					10				
0,1 н.	3					11				
0,2 н.	4					12				

Количество адсорбированной уксусной кислоты выражается в миллиэквивалентах кислоты, абсорбированной на 100 г почвы, и определяется по следующему уравнению.

$$x = \frac{[T_1 - T_2] \cdot B \cdot N \cdot 100}{b_1 \cdot m}$$

x - Количество кислоты, адсорбированной в 100 г почве.

[$T_1 - T_2$] - количество уксусной кислоты, адсорбированной в почве из 20 мл раствора, эквивалентно количеству миллилитров 0,1 раствора NaOH.

b_1 - объем уксусной кислоты, взятый для титрования, (20 мл)

B - объем кислоты, взятый для адсорбции, (100 мл)

N - нормальность щелочи

m - масса почвы помещённая в каждую колбу.

100 - это число, используемое для пересчета количества адсорбированной кислоты на 100 грамм адсорбента.

Поместив данные в формулу получим следующее.

$$X = 5[T_1 - T_2]$$

Равновесная концентрация кислоты измеряется количеством миллиэквивалентов на 1 липр раствора и определяется по следующей формуле:

$$C = \frac{T_2 \cdot 1000 \cdot N}{b_1}$$

$$b_1 = 20ml$$

$$N = 0,1N$$

$$C = 5 \cdot T_2$$

Результаты опыта заносится в таблицу:

Концентрация кислоты	X	C
0,25 н.		
0,05 н. .		.
0,1 н.		
0,2 н		

Нарисуйте изотерму адсорбции на миллиметровой бумаге на основе значений, найденных в ходе опыта. Для этого откладывается значения С по абсциссе и X по ординате оси.

Опыт 2. Хроматографическое разделение солей

Необходимое оборудование и реагенты: штатив для хроматографической колонки (или бюретки), химические стаканы на 50 и 100 мл, воронка, вата, Al_2O_3 , 1% растворы солей FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Выполнение опыта: Мы используем хроматографическую колонку (или бюретку) для разделения смеси солей на компоненты. Длина колонки должна быть 20-25 см, а внутренний диаметр 15-20 мм, дно набивается ватой.

Оксид алюминия используется в качестве адсорбента. $\frac{3}{4}$ часть хроматографической колонки заполняется Al_2O_3 и устанавливается на штативе.

Для уплотнения адсорбента в бюретке наливают 10 мл дистиллированной воды и на дно колонки ставят стакан. После полного смачивания адсорбента по всей высоте в колонку наливают раствор солевой смеси из стакана. Для проведения опыта берите по 5 мл 1% растворов FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и смешайте их в одном стакане. Нарисуйте изображение колонны и покажите порядок расположения катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} используя им характерные им цвета.

Опыт 3. Изучение катионного обмена в почве

Необходимые реагенты и посуда: Растворы 1 н. хлорида аммония, оксалата аммония, почва, 2 стакана ёмкостью 100 мл, 2 штатива с воронками, фильтровальная бумага.

Выполнение опыта. Фильтровальную бумагу помещают в воронки, установленные на двух штативах, и засыпают по 10 грамм почвы. Под воронками помещают стаканы, и почву в первой воронке промывают дистиллированной водой, а во второй - раствором 1 н. NH_4Cl . Берите по 1 мл раствора из обоих стаканов в 2 пробирках и проведите качественную реакцию, используя оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, чтобы определить присутствие Ca^{2+} .

Объясните Ca^{2+} причину отсутствия ионов Ca^{2+} в водной вытяжки и присутствии в солевой вытяжке. Напишите схему ионного обмена в почве.

Опыт 4. Адсорбция красителей и золей на активированном угле и влияние природы растворителей на этот процесс

Необходимая посуда и реагенты: штатив с пробирками, воронка, пипетки, качалка, фильтровальная бумага, водяная баня, сульфат меди и бихромат калия, хлорид кобальта, растворы фуксина в воде и спирте, свежеприготовленные растворы гидроксид железы (III) и берлинской лазури, метиленовый синий, активированный уголь, раствор йода, раствор слюны, 0,1% раствор крахмала.

Выполнение опыта: Берите 6 пронумерованных пробирок в каждый наливают по 2 мл:

N 1- из раствора CuSO_4

N 2- из водного раствора фуксина

N 3- из спиртового раствора фуксина

N 4- из суспензии Fe(OH)_3

N 5- из раствора берлинской лазури

N 6- из раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

В каждую пробирку с раствором помещают по 0,1 г активированного угля. Пробирки с растворами встряхивают качалке в течение 5 мин. Затем пробирки оставляют для осветления на штативе примерно на 10 минут. Наблюдая цвета жидкостей над осадком в пробирках для каждого случая делается отдельный вывод о том, имела ли место адсорбция.

Опыт 5. Адсорбция амилазы слюны на активированном угле

Необходимая посуда и реагенты: такие же как в 4 опыте.

Выполнение опыта: В две пробирки наливают по 2 мл из раствора слюны. Добавьте к раствору в одну из пробирок 0,2 г активированного угля и встряхивайте в течении 5-6 минут, второй пробирки раствор (контроль) оставляем для сравнения. Смесь в пробирке с активированным углем фильтруют с помощью бумаги и в фильтрат вливаем 5 мл 0,1% раствора крахмала (в контрольный раствор тоже) нагреваем оба пробирки с растворами на водяной бане при 37-40°C в течение 15 минут. Растворы в пробирках охлаждаем до комнатной температуры и добавляем по 2 капли

раствора йода. Какой пробирке крахмал остается в растворе, который становится синим. Сделайте вывод о роли активированного угля.

Опыт 6. Разделение смеси веществ адсорбцией

Необходимая посуда и реактивы: Такие же как в 4 опыте.

Выполнение опыта: Обратите внимание на цвет растворов хлорида кобальта и метиленового синего и смешайте их по 2 мл в одном пробирке, добавьте к смеси 0,2 г частиц активированного угля, встряхните в течение 3-5 минут и предварительно замоченной фильтровальной бумаге фильтруйте. Какое вещество находится в фильтрате? Какое вещество адсорбируется на древесном угле и остается на фильтровальной бумаге?

Вопросы и упражнения для самостоятельного изучения

1. Что такое адсорбция, классификация сорбционных процессов?
2. Какими методами можно определить адсорбцию газов и жидкостей твердым телом?
3. Что представляет собой уравнение Гиббса?
4. Равновесные процессы при адсорбции.
5. Что такое хроматографический анализ?
6. Какие типы адсорбции происходят в почве?
7. Приведите примеры возникновения адсорбции в виде явлений вокруг нас.

Лабораторная работа № 3.8.

I. Методы электрохимического анализа

Эти методы используют электрохимические процессы которые зависят от свойства вещества в исследуемом веществе. К ним относятся потенциометрический, кондуктометрический, полярографический и электрографиметрический методы.

Потенциометрический метод основан на измерении потенциала электрода опущенного в раствор. Величина электродного потенциала пропорциональна концентрацию ионов в растворе. Например, потенциал медного электрода опущенный в раствор соли двухвалентной меди изменяется в зависимости от концентрации ионов меди (II). Затем медный электрод опускается в

неизвестной концентрацией солевой раствор меди (II) и измеряют потенциал электродного потенциала, и по его величине определяется искомая концентрация соли.

Потенциометрический метод анализа использует ламповый потенциометр ЛП - 5, который оснащен специальной лампой для усиления электродвигущих сил (ЭДС) электродного потенциала образующийся на поверхности электрода.

Кондуктометрический метод основан на связи между концентрацией электролита в растворе и её электропроводностью при данной температуре. Обычно, чем выше концентрация электролита, тем выше его электропроводность. Если в растворе только один электролит, этим методом нетрудно определить его концентрацию. Для этого сначала строит калибровочный график путем измерения электропроводности растворов в которых известны концентрация электролита. Затем измеряется электропроводность исследуемого раствора и по величине электропроводности из калиброванного графика определяется ему соответствующая концентрация вещества.

Например, график калибруется путем измерения электропроводности различной концентрацией растворов HCl. Затем измеряют электропроводность раствора HCl с неизвестной концентрацией и с использованием калиброванного графика определяют его концентрацию.

Полярографический метод анализа основан на электролизе исследуемого раствора, используя полярограф. Полярографы могут автоматически нарисовать ампер-вольт графики. Он представляет собой взаимо связь с повышением напряжения и как изменяется величина диффузационного тока. Используя природы этого графика взаимо связей делается вывод о наличии катионов в растворе и их количественное содержание.

Этот метод был разработан в 1922 году чешским ученым Я. Гейровским, он имеет много преимуществ. Во-первых, анализ выполняется быстро и его чувствительность метода высокая. Во-вторых, результаты анализа абсолютно достоверны, поскольку в них используются очень чувствительные гальванометры. В-

третьих, некоторые ионы могут быть идентифицированы в присутствии других ионов.

Электрографиметрический метод основан на выделения определяемого элемента электролизом на поверхности электрода. Поверхность электрода очищают и измеряют его массу, затем погружают в исследуемый раствор, электродам подключает получают постоянный ток, и после завершения электролиза снова определяют вымытого и высущенного массу электрода. Используя разницу масс электродов, будет сделан вывод о количестве элемента (вещества) в исследуемом растворе. Электрический ток выполняет роль осаждающего «реактива». Процесс осаждение происходит на одном из электродов. Электроды могут быть изготовлены главным образом из металлов (Cu, Ag, Au, Ni, Cr)

II. Методы хроматографического анализа

Метод хроматографического анализа был открыт в 1903 году русским ученым М.С.Цветом. Этот метод основан на селективной адсорбции вещества.

В количественном анализе хроматографические методы используется в качестве вспомогательного метода перед количественным анализом вещества. Адсорбционные, ионнообменные, распределительные и осадочные хроматографические методы широко используются в количественном анализе.

Адсорбционная хроматография основана на селективной адсорбции под воздействием межмолекулярных сил некоторых ионов из раствора одного или нескольких веществ. Анализируемый раствор пропускают через хроматографическую колонку со стеклянной кранником, заполненной мелкими зернами адсорбента. Когда цветной раствор пропускают через колонку с адсорбентом, образуется хроматограмма которая состоит из разноцветных колец определенной толщины, которые свидетельствуют о наличие разных ионов в анализируемом растворе.

В качестве адсорбента используется активированный уголь, оксиды и гидроксиды Mg, Al, щелочноземельных металлов, а также силикагель. Например, используя CaCO₃ в качестве адсорбента

составляющие частицы хлорофилла, растворенные в бензоле, могут быть на хроматографической колонке отделены друг от друга.

Распределительная хроматография основана на явлении распределения между двумя фазами растворенного вещества, которые не смешиваются.

Бумажная хроматография - это один из видов распределительной хроматографии. Используются специально очищенные от примесей бумажные фильтры. Процесс анализа проводится следующим образом. Из исследуемого раствора (катионная смесь) с помощью стеклянного капельца наносится 1 капель, на стартовую линию полоски бумаги, помещаемой в хроматографическую камеру. Подвижная фаза (растворитель) поднимается по хроматографической бумаге (неподвижная фаза) вверх, при этом происходит распределение компонентов исследуемой смеси между фазами. В зависимости от значения коэффициентов распределения вещества движутся с различной скоростью, разделяясь на бумаге на отдельные пятна. Вытачив хроматограмму из камеры сушить, опрыскивают раствором реагента для проявления пятна. При этом образуются цветные соединения с определяемыми ионами, которые отделены друг от друга. Например, ион Mn^{2+} обрабатывают раствором $AgNO_3$, а ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} образуют цветные пятна раствором калийгексацианоферрата (III) $K_4[Fe(CN)_6]$.

Осадительная хроматография основана на различие растворимости соединений, образующихся при взаимодействии реагента в колонке с анализируемой смесью.

Колонка, в которой проводится осадительная хроматография заполняется смесью инертного вещества (носитель) с порошком осаждаемого реагента. Реагент осаждает смесь ионов образуются соединения с различающейся растворимостью. В соответствии с их растворимостью эти соединения будут расположены в определенной последовательности вдоль высоты колонки.

Например, при анализе раствора, содержащего ионы Hg^{2+} и Pb^{2+} , хроматографическая колонка заполняется смесью Al_2O_3 и NaJ в соотношении 9:1. Затем в колонку медленно вливают раствор,

содержащий смеси солей $Hg(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$. Ионы Hg^{2+} и Pb^{2+} в растворе взаимодействуют NaJ и образуются нерастворимые HgJ_2 и PbJ_2 . Малорастворимый HgI_2 находится в верхней части колонки, а сравнительно лучше растворимый PbJ_2 - в нижней части колонки. Полоса, где находится HgJ_2 имеет оранжевый цвет, а полоса с PbJ_2 будет желтоватым.

Ионообменная хроматография основана на обменные реакции, ионов анализируемых соединений с ионами неподвижного адсорбента. Метод используется в количественном анализе с целью определения компонентов веществ, подлежащих анализу, разделения соединений, получения чистых химических веществ, определения общей концентрации электролита в растворе и так далее.

В ионообменной хроматографии в качестве адсорбентов используются высокомолекулярные соединения, их называют иониты. Это твердые вещества, которые нерастворимы в воде и органических растворителях и обладают ионообменными свойствами. Обмен ионов между адсорбентом и ионами раствора происходит в эквивалентных соотношениях.

Адсорбенты, которые поглощают катионы из растворов, называются *катионитами*, а адсорбенты, которые поглощают анионы, называются *анионитами*.

В нижнюю часть колонки вставляет фильтр из стекловаты. Перед заполнением хроматографической колонки ионитом адсорбент промывают 2–3 раза дистиллированной водой для удаления посторонних частиц и механических примесей, а затем и колонку с ионитом. Ионитный слой должен быть толщиной 8–10 см.

Затем катионит промывают 3% -ным раствором HCl или анионит 5% -ным раствором Na_2CO_3 , в зависимости от того, какую форму (H^+ или OH^-), затем их промывают дистиллированной водой до достижения нейтральной среды. Не должны оставаться воздушные пузырьки между ионитными зернами. На поверхности ионита в колонке помещают хлопчатобумажную ткань с толщиной 1 см.

III. Физические методы анализа

В количественном анализе наиболее часто используемыми физическими методами анализа являются радиометрические и масс-спектрометрические методы. Радиометрический анализ основан на измерении излучения, испускаемого радиоактивным элементом в исследуемом веществе, тем самым определяется содержание радиоактивного изотопа элемента в образце, который основан на измерении периода полураспада или энергии излучения. В количественном анализе широко используются измерения интенсивности α , β и γ излучения для определения содержания радиоактивных изотопов.

Радиометрические методы имеют некоторые преимущества перед химическими методами анализа, и их чувствительность намного выше, чем у физико-химических методов. Например, этим методом может быть обнаружены 10^{-8} грамм изотопов Co^{60} и Ni^{65} , а изотопов Cu^{64} и As^{76} $3,4 \cdot 10^{-10}$ грамм.

Однако точность этого метода ниже, чем у химических методов анализа, относительная ошибка составляет $\pm (5-20)\%$. Не смотря на это в настоящее время радиометрические методы используется для обнаружения небольшого содержания элементов в образцах.

В настоящее время широко используется радиоактивационный анализ. Суть этого метода заключается в следующем. Стабильный изотоп элемента (не радиоактивный) преобразуется в радиоактивное состояние путём их облучения в атомном реакторе, а затем путем измерения его радиоактивности делается вывод о количестве элемента в образце. Например, чтобы определить количество углерода в стали, образец стали облучают потоком протона, затем измеряет интенсивность излучения преобразованного радиоактивного изотопа углерода. Интенсивность излучения пропорциональна содержанию углерода в стали. Этот метод требует 5-19 минут, чтобы определить содержание углерода в образце. Использование потока нейтронов вместо протонов увеличивает чувствительность метода. С помощью нейтронно-активационного метода можно обнаружить $10^{-6}\%$ и даже меньшее содержание элементов. Метод широко

используется в определении содержания микроэлементов в биологических объектах.

Метод масс-спектрометрии используется для изучения изотопного состава элементов, идентификации лекарственных препаратов.

Метод основывается на определении массы атомов и молекул или радикальных потоков, образующихся под воздействием потока электронов или магнитного поля.

В зависимости от типа регистрации частиц метод можно разделить на:

1. Mass-спектрометрия
 2. Mass-спектрография

В масс-спектрометрии регистрация частиц осуществляется с помощью электрического устройства, а в масс-спектрометрии с использованием фотографии результаты запечатываются на бумаге. Эти методы требуют использование масс-спектрометра или масс-спектрографа.

Вопросы и упражнения для самостоятельного обучения

1. Физико-химические и физические методы анализа, области их применения.
 2. Примущества и недостаток химического и физико-химического методов анализа
 3. Применение хроматографических методов анализа в биологии
 4. Области применения нейтронного активационного метода.

Лабораторная работа № 3.9.

Получение коллоидных растворов. Строение мицеллы

Коллоидные растворы можно получить двумя основными способами: а) методом дробления (т.е. диспергирования), при котором размер крупных частиц уменьшается. б) метод укрупнения (т.е. конденсации), при котором мелкие частицы превращаются в гигант молекулы (т.е. мицеллы).

истинные растворы < 1 нм ————— 100 нм < *сuspensionia (мутная вода)*

Для образования коллоидного раствора должны соблюдаться два условия.

а) вещество, из которого образуется коллоидный раствор, должно быть нерастворимым в данном растворителе.

в) в растворе должен присутствовать стабилизатор.

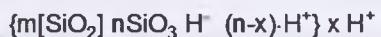
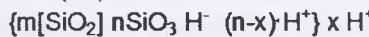
Стабилизирующую функцию выполняют электролиты, который содержит один из ионов, колloid образующем веществе, т.е. из которого образуется коллоидный раствор.

Например: AgNO₃ или KI могут действовать как стабилизатор в коллоидном растворе йодида серебра, в зависимости от того какой из этих солей будет избытке.

В некоторых случаях применяется также пептизация это восстановление разрушенного, но не устаревшего коллоидного раствора.

Коллоидный раствор состоит из дисперсионной среды (растворителя) и дисперсной фазы (мицеллы, то есть суммы коллоидных частиц).

В качестве примера рассмотрим структуру мицеллы оксида кремния (IV).



агрегат

ядро

коллоидная частица

мицелла

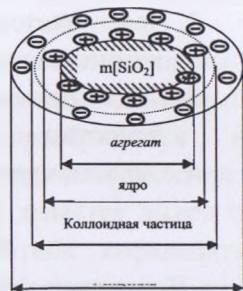


Рис.1. Строение мицеллы
 SiO_2 .

Необходимое оборудование и реагенты: канифоль, вода дистиллированная, 2% раствор канифоли в этиловом спирте, 0,05н. раствор AgNO₃, 0,05 н. раствор KI, 2%, 0,7 н. и 0,005 н. растворы соли FeCl₃, 0,1н. и 0,005 н. растворы K₄[Fe(CN)₆], 0,1н. раствор H₂C₂O₄ щавелевой кислоты.

Пробирки, стеклянная палочка, железный штатив, воронка, почва, фильтровальная бумага.

Опыт 1. Получение истинного раствора, суспензии и гидрозоля канифоли

а) В пробирке берите небольшое количество порошкообразной канифоли и добавьте 8-10мл воды и перемешайте стеклянной палочкой.

б) В другой пробирке берите 10 мл дистиллированной воды и добавьте 5 капель из 2% раствора канифоли в спирте и нагрейте смесь до кипения, чтобы удалить спирт.

в) Берите немного из порошкообразной канифоли в третьей пробирке, добавьте 10 мл спирта и перемешайте стеклянной палочкой до полного растворения канифоли.

Какой из растворов, образованных в трех пробирках, является суспензией, коллоидным раствором и истинным раствором. Как можно их различить?

Опыт 2. Получение гидрозоля йодида серебра

В пробирку налейте 10 мл дистиллированной воды и добавьте к нему несколько капель раствора нитрата серебра. Нагрейте раствор до кипения и через каждую минуту добавляйте в кипящий раствор каплю свежеприготовленного 1% раствора йодида калия до образования желтого окрашивания. Меняется ли цвет полученной золы со временем? Образует ли конус Тиндала образовавшийся золь йодида серебра? Каким методом получен данный гидрозоль? Напишите формулу мицеллы йодида серебра.

Опыт 3. Получение золя гидроксида железа

Налейте в стакан 50 мл воды и нагрейте до кипения. В кипящую воду добавьте 1-2 мл из 2% раствора хлорного железа. Каким методом и в соответствии какому уравнению реакции был получен данный золь; Напишите мицеллярную формулу золя гидроксида железа.(III).

Опыт 4. Получение гидрозоля берлинской лазури

В пробирку наливайте 1 мл 0,005 N раствора хлорида железа (III), добавьте к нему 1 мл из насыщенного раствора желтой кровянной соли. Осадок отделяйте на фильтровальной бумаге и

промойте дистиллированной водой до образования бесцветного фильтрата. Помещая чистую пробирку под воронкой осадок промойте с 0,1 н раствором щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$). Какой цвет окрашивается фильтрат? Каким методом получен данный зол?

Опыт 5. Влияние концентрации реагентов на реакции образования коллоидных растворов

а) В пробирку налейте 1 мл из 0,005 н. раствора хлорида железа и добавьте к нему 1 мл 0,005н. раствор желтой кровянной соли. В какой цвет окрашивается реакционная смесь. Делайте соответствующие выводы.

б) Налейте в пробирку 1 мл из 0,1 н. раствора хлорида железа (III) и добавьте к нему 1 мл из 0,1 н. раствора желтой кровянной соли. Что вы заметили в растворе реакционной смеси? Делайте соответствующие выводы.

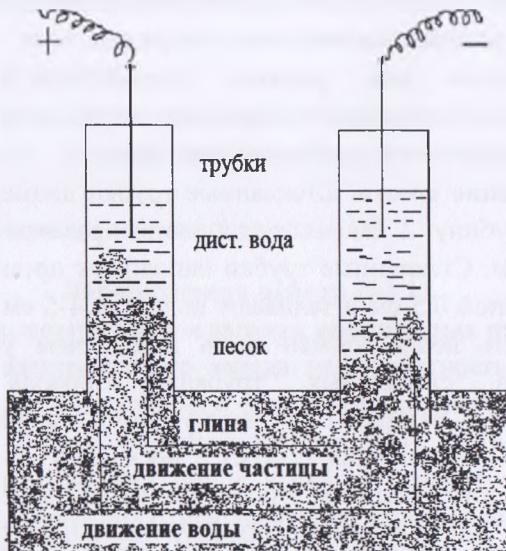
в) В пробирку налейте 2 мл из насыщенный раствор желтой кровянной соли и добавьте 1 мл насыщенный раствор хлорида железа (III). Налейте 1 мл из полученного золя в другую чистую пробирку и добавьте к нему 10 мл дистиллированной воды. Что случится? Делайте соответствующие выводы.

Опыт 6. Получение золы почвенных частиц методом пептизации

К штативу прикрепляя железное кольцо на него устанавливается стеклянная воронка с фильтровальной бумагой. Фильтр в воронке заполняется на 2/3 измельченной почвой. Воронку наполняют 3-4 нормальным раствором $NaCl$ так, чтобы поверхность почвы была полностью покрыта раствором, а под воронку ставьте стакан для сбора фильтрата. Процесс промывки повторяется три раза. При этом ионы Ca^{2+} в почвенном поглощающем комплексе замещаются ионами Na^+ .

Фильтрат в стакане сливаются в раковину. Затем почва в воронке очищается от ионов Na^+ . Для этого почву промывают таким же способом, как указано выше, используя дистиллированную воду. При промывании обращайте внимание на цвет фильтрата. Фильтрат сначала будет бесцветным, затем слегка желтеет, далее становится темным и наконец приобретает темно-

коричневый вид. Появление окончательной окраски свидетельствует о растворении коллоидов почвы. В это время под воронкой следует поставить чистый стакан и собрать 100-200 мл золи частиц почвы. Сохраняйте этот золь для последующих занятий. Напишите формулу коллоидной мицеллы почвы в растворе.



Вопросы и упражнения для самостоятельного изучения

1. Виды классификации коллоидных растворов.
2. Строение коллоидной мицеллы.
3. Что такое конденсация, диспергация и пептизация?
4. Объясните причину стабильности коллоидных растворов?
5. Объясните влияние концентрации реагентов на природу образующихся коллоидных растворов.

Лабораторная работа № 3.10.

Электрические свойства коллоидных систем

Опыт 1. Электрофорез. Разность потенциалов возникает в результате избирательного поглощения (адсорбции) ионов одного заряда на границе между фазами твердой коллоидной частицы и растворителя. Твердая фаза заряжается в соответствии с зарядами

поглощенной частицы. Под действием электрического поля электродов коллоидные частицы перемещаются в одну сторону, а растворитель - в другую, поскольку растворитель удерживает противоионы. Движение коллоидных частиц под действием электрического поля к одному полюсу электрода называется электрофорезом.

Наблюдая явления электрофорез можно определить скорости движения коллоидных частиц, знак их заряда.

Необходимые для работы устройства и реагенты. Устройство электрофореза, батарея или аккумулятор (2 В), кусок глины, промытый песок, дистиллированная вода.

Выполнение опыта. Стеклянные трубы диаметром 1,5-2 см кладут на глубину 2 см на кусок глины размером 8x15 см и толщиной 4 см. Стеклянные трубы наполняют промытым чистым песком толщиной 0,5 см и заливают водой на 4-5 см выше уровня песка. Уровень воды должен быть выше, чем установленные электроды в стеклянных трубках. Провода электродов подключаются к батарее или аккумулятору напряжением 2 В. Электрофорез начинается через несколько минут после подключения тока. Частицы глины двигаются в положительный заряд батареи подключенный трубку, что видно по появлению мутности в воде. Напишите формулу коллоидной мицеллы почвы.

Опыт 2. Определение знака заряда коллоидной частицы

Необходимые реагенты: Растворы 0,005 н. FeCl_3 и 0,05 н. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, пробирки, пипетки, фильтровальная бумага.

Коллоидный раствор берлинской лазури готовят в двух пробирках. В первой пробирке налейте 3 мл из 0,005 н. раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 1 мл из 0,005 н. раствора FeCl_3 , во второй пробирке 1 мл из 0,005 н. раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 3 мл из 0,005 н. раствора FeCl_3 .

На фильтровальную бумагу наносите 1 каплю из раствора первой пробирки. После того, как эта капля впитается в бумагу, из второй пробирки наносите раствора одну каплю на расстояние, примерно равное диаметру первой капли и сравните свойства образовавшихся пятен. Обычно при смачивании фильтровальной бумаги коллоидными растворами ее волокна заряжаются

отрицательно. Имея это в виду, сделайте вывод о знаке заряда указанных выше частиц коллоидного раствора. Зависит ли знак заряда коллоидных частиц от соотношения концентраций исходных веществ? Напишите мицеллярные формулы для обоих коллоидных растворов.

Вопросы и упражнения для самостоятельного изучения

1. Каковы электрические свойства коллоидных растворов?
2. Строения двойного электрического слоя на поверхности коллоидной частицы?
3. Чем отличаются электрофорез от электроосмоса?
4. Что такое термодинамический и электрокинетический потенциалы?
5. Строения мицеллы почвенного коллоида?

Лабораторная работа №3.11.

Свойства, коагуляция и защита коллоидных растворов

Наличие электрического заряда на поверхности коллоидных частиц важно для обеспечения стабильности коллоидных частиц.

Мицелла - электронейтральная частица, потому что заряд потенциал определяющих ионов в ней, нейтрализуется зарядами противоионов. Потенциал определяющие ионы адсорбируются на поверхности агрегатной частицы, часть противоионов находится в адсорбционном слое, а остальные - в диффузионном слое.

По мере приближения коллоидных частиц друг к другу их диффузионные слои перекрываются. Помимо сил отталкивания, есть силы тяжести. Если гравитационные силы сильнее, электронейтральные частицы объединяются в более крупные агрегаты, т. е. коллоидный раствор коагулируется, с образованием осадка.

В лиофобных коллоидах (коллоидах нерастворимых в воде веществ) очень заметно действие электролитов. Небольшое количество электролита разрушает весь коллоидный раствор и осаждает коллоидные частицы в виде массы. Минимальное количество электролита (C_k), которое вызывает коагуляцию в коллоидном растворе, называется порогом коагуляции (порог

коагуляции). Коагуляционная способность (P) электролита обратно зависимая величины порога коагуляции.

$$P = \frac{1}{C_K}$$

Эксперименты показывают, что чем выше заряд коагулирующего иона, тем меньше его содержание вызывает коагуляцию.

$$C_1 : C_2 : C_3 = 500 : 10 : 1$$

1, 2, 3 - степени окисления коагулирующих ионов,

500, 10, 1 - количественные соотношения коагулирующих ионов.

Осаждение также наблюдается при смешивании разноименно заряженных коллоидов, что называется взаимной коагуляцией коллоидов. Потенциал определяющие идентифицирующие ионы коллоидных частиц нейтрализуют друг друга. Незаряженные агрегаты объединяются и сосаждаются.

Добавление высокомолекулярного соединения (например, желатина) к гидрофобным коллоидным растворам увеличивает стабильность золя. Высокомолекулярное соединение образует тонкий слой на поверхности коллоидной частицы, защищая ее от воздействия электролитов-коагуляторов.

Опыт 1. Определение порога коагуляции золя гидроксида железа (III).

Необходимые реактивы: 2% FeCl_3 ; 2 н. NaCl ; 0,01 н. Na_2SO_4 ; 0,001 н. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 1% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Необходимые посуды: две конические колбы емкостью 250 мл, 4 конические колбы емкостью 100 мл, 2 пипетки емкостью 10 мл, 2 мерных цилиндра емкостью 25 и 100 мл, три бюретки, штативы, штативы с пробирками, карандаши на стекле.

Выполнение опыта. Налейте 25 мл золя Fe(OH)_3 в 1-4 колбы вместимостью 100 мл. Возьмите вторую колбу (первая для сравнения) и добавьте из бюретки каплю 2 н. раствора NaCl (до легкого помутнения). Раствор в колбе перемешивают. Запишите в тетрадь количество раствора NaCl , вызвавшего коагуляцию. Встряхните золь в третьей колбе с 0,01 н. раствором Na_2SO_4 в бюретке до легкого помутнения. Напишите объем исрасходованного раствора Na_2SO_4 .

Для титрования золя в четвертой колбе используйте 0,001 н. Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ в бюретке и напишите его объем.

Порог коагуляции для трех электролитов рассчитывается по следующей формуле.

$$C_K = \frac{N_{el} \cdot V_{el} \cdot 100}{V_z + V_{el}} \text{ mg} \cdot \text{ekv/l}$$

В данном случае C_K - порог коагуляции.

V_z – объем коллоидного раствора

V_{el} – объем раствора электролита

N_{el} - нормальность раствора электролита

Найденные значения C_K для разных электролитов сравните и сделайте вывод о знаке заряда коллоидной частицы.

Опыт 2. Взаимная коагуляция лиофобных золей.

Необходимые реактивы и посуды. Написано в опыте № 1.

Выполнение опыта: а) Получение золя берлинской лазури. В коническую колбу налейте 3 мл 1% раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и 5-7 капель 2% раствора $FeCl_3$ и 100 мл воды. Раствор станет синим. Напишите структуру образовавшегося мицеллы золя и сохраните раствор для следующего эксперимента.

а) Взаимная коагуляция золей берлинской лазури и гидроксида железа $Fe(OH)_3$. Отрицательно заряженные золи берлинской лазури и положительно заряженные золи $Fe(OH)_3$ смешивают в пропорциях, указанных в таблице 1.

Таблица 1

Золи								
	1	2	3	4	5	6	7	8
1. Золь гидроксида железа (III), мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	
2. Золь берлинской лазури, мл	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	
3. Наблюдаемый эффект								
4. Золь каким зарядом в избытке?								

Наблюдаемый эффект фиксируется по массе осадка, частичная или полная коагуляция. Пункт 4 показывает заряд коллоидных частиц, которые не осаждаются.

Опыт 3. Пептизация осадка гидроксида железа

Необходимые реактивы: 0,5 н FeCl₃ и NH₄OH, насыщенные растворы 0,1 н HCl и FeCl₃, дистиллированная вода.

Необходимая посуда: штатив, пробирки, фильтровальная бумага, пипетка на 10 мл.

Порядок проведения опыта: В пробирку наливают 5 мл 0,5 н. раствора хлорида железа. Добавляют каплю раствора аммиака до полного осаждения гидроксида железа (III). Осадок промыть дистиллированной водой методом декантации. К промытому осадку добавить 10 мл дистиллированной воды и перемешивает. Полученную смесь разлить в три пробирки равных объемах раствора. К раствору 1-пробирки добавьте 10 капель 0,1 н. раствора HCl и к раствору 2-пробирки 10 капель насыщенного раствора хлорида железа (III). Оставьте третью пробирку для сравнения. Хорошо встряхните все три пробирки и через 5-10 минут сравните их. Объясните полученные результаты наблюдения.

Опыт 4. Изучение защитных свойств желатини

Необходимые реактивы: 0,1% желатин, 0,025 н. растворы Na₂SO₄ и золя Fe(OH)₃.

Необходимые посуда: штатив с пробирками, пипетка на 10 мл.

Порядок проведения опыта: В четыре пробирки с помощью пипетки добавьте по 10 мл гидрозола гидроксида железы. Затем добавьте пипеткой растворы желатина и Na₂SO₄ в количестве, указанном в таблице 2 каждую пробирку и перемешайте в

Таблица 2

Пробирки №	1	2	3	4
Золь Fe(OH) ₃ , мл	10	10	10	10
0,1% раствор желатини, мл	0,2	0,3	0,4	0,5
0,0025 н. раствор Na ₂ SO ₄ , мл	3	3	3	3

Встряхните каждую пробирку и через 5 минут найдите раствор, в котором нет изменения и появится помутнения. Сделайте вывод, что желатина обладает защитной способностью.

Опыт 5. Необратимая коагуляция в органических коллоидных растворах

Необходимые посуды и реактивы: 2% раствор яичного белка, 5% раствор сульфата меди, 5% раствор нитрата серебра, 5% раствор ацетата свинца.

Порядок проведения опыта: При добавлении электролитов к коллоидным растворам органических веществ образуются осадки, то есть происходит необратимая коагуляция. Для наблюдения за этим процессом в три пробирки наливают по 2-3 мл из 2% раствора яичного белка, в первую пробирку добавляют 2 мл из 5% раствора сульфата меди, во вторую - 2 мл из 5% раствора нитрата серебра и в третью - 2 мл из 5% раствора ацетата свинца. В результате стабильность яичного белка в растворе нарушается, и в пробирках наблюдается осаждение.

Добавить во все растворы в трёх пробирках по 5-6 мл дистиллированной воды и хорошо перемешать. Из-за необратимой коагуляции во всех пробирках осадок не растворяется.

Вопросы и упражнения для самостоятельной подготовки.

1. Какие факторы вызывают коагуляцию?
2. Что означает термин «коагуляция»?
3. Объясните правило Щульце-Гарди.
4. Каков механизм коагуляции?
5. Объясните механизм коллоидной защиты.

Лаборатория № 3.12.

Химические реакции в гелях и студнях

Гели и студни напоминает твердые тела. Они образуются в результате образования пространственной сети из гидрофобных коллоидов или макромолекул полимера. В промежуточном пространстве между решетками находятся молекулы растворителя. В зависимости от природы дисперсионной среды и дисперской фазы образуются гели или студни.

Гели образуются из неорганических веществ, таких как Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 , Sn(OH)_4 , H_2SiO_3 . Когда эти вещества высыхают, их объем мало меняется, они становятся твердыми и хрупкими,

превращаются в пористые вещества. Они широко используются в промышленности в качестве адсорбентов, пористые строительные материалы.

Студни или эластичные гели состоят из высокомолекулярных соединений. Примерами являются-желатина, агар-агар, каучук, полиэтилен и др. Студни отличаются от гелей своими свойствами. Студни имеют большое значение в медицине, биологии, ветеринарии, поскольку ткани человека, растений и животных в основном состоят из студни.

Гели и студни в зависимости от их свойств занимают промежуточное положение между твердыми телами и растворов. Диффузия и некоторые химические реакции в гелях протекают специфична. По мере увеличения концентрации геля скорость диффузии частиц в этой среде снижается. Поэтому химические реакции в гелях протекают с низкой скоростью, что приводит к образованию крупных кристаллов. Если в результате химической реакции образуются нерастворимые вещества, осадок обычно расслаивается слоями, неравномерно распределяясь в геле.

Между цветными слоями размещаются без осадка прозрачные слои. Это явление впервые исследовал ученый Лизеганг, по этому их называют кольца Лизеганга.

Опыт 1. Образование колец лизеганга

Необходимое оборудование и реагенты. Желатина, соль дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), 8,5% раствор $AgNO_3$, дистиллированная вода, соли $NiSO_4$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $CoCl_2$, пробирки, чашки с плоским дном или фарфоровые чашки, стаканы.

Выполнение опыта. В стакане 2 г желатина и 0,06 г соли бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 60 мл дистиллированной воды путем нагревания. Полученный горячий раствор тонким слоем разливают в две плоскодонные чашки петри и охлаждают. Паралельно в две пробирки наливают по 4 мл из этого горячего раствора. Берите по одному чашку и пробирку (другие используется для сравнения). К ним по каплям добавьте из 8,5%

раствора AgNO_3 . В слое геля AgNO_3 медленно диффундирует и реагирует с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ согласно уравнению.



Образовавшийся красный осадок распределяется в геле неравномерно, а слоями. Это называется явление Лизеганга.

Опыт 2. Образование коллоидного сада

Приготовьте 10% раствор клея и разлейте его в 1-5 пробирки. Постепенно добавляйте к каждому из этих растворов из кристаллов следующих солей NiSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 соответственно I-, II-, III- и IV пробирки. В V- пробирку добавьте кристаллы смеси солей NiSO_4 , CoCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Через некоторое время внутри геля медленно начинается химическая реакция (клей тоже гель) и наблюдается рост каждого кристалла. Это явление называется “коллоидный сад”.

Вопросы и упражнения для самостоятельного изучения

1. Объясните основные способы получения коллоидных растворов
2. Объясните специфические особенности диффузии и осмотического давления в коллоидных системах.
3. Что такое студни?
4. Что такое гель? Приведите примеры на гели?

Часть IV. Организация самостоятельной работы студентов и контроль результатов их исполнения.

И соответсвии Утверждённой Учебной программы по дисциплине « Аналитическая и физколлоидная химия» разработанный для студентов обучающиеся по направлениям: ветеринария, животноводства, биотехнология, около 50% запланированных часов для изучения курса данного предмета отведено на самостоятельное образование студентов.

Изложение теоретических материалов во время лекционных, демонстрация экспериментальных опытов в период лабораторно-практических занятий, организация самостоятельной работы студентов согласно составленной программы, контроль и оценка результатов исполнения заданий играют важную роль в формировании будущих специалистов для сельскохозяйственного производство. Для организации самостоятельной работы составлены вопросы по темам разделов качественного и количественного анализа аналитической химии, из глав физической химии агрегатное состояние, законы термодинамики, растворы, химическая кинетика и катализ, сорбционные процессы, коллоидные растворы и их свойства. При составлении вопросов особое внимание уделены на взаимное связанность теоретических знаний и практических навыков студентов с химическими и биологическими процессами протекающие в тканях растений, в животном организме и почве. Важным вкладом самостоятельного образования является это формирование у студента умелой работы с учебниками, учебными пособиями, первоисточниками научной литературы и с данными интернета.

Нами составлены вопросы, которые полностью охватывает все темы изучаемой дисциплины согласно утвержденной Учебной программы, где учтены также специфики специальностей студентов. 202 вопросы сгруппированы в виде заданий. Студенту вариант задания определяет преподаватель.

Результат самостоятельного образования студентом будет представлена преподавателю в виде реферата, или студент отвечает устно на вопросы и получит соответствующие баллы.

Вопросы для самостоятельного образования

1. Химические методы аналитической химии, их применение в ветеринарии и биотехнологии.
2. Применение соединений бария. Качественные реакции на Ba^{2+} .
3. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и Дальтона для реальных газов. Изменение состава воздуха в биосфере.
4. Использование соединений висмута в медицине. Качественное определение ионов Bi^{3+} .
5. Получение гидрозоли Fe(OH)_3 из FeCl_3 .
6. Физико-химические методы аналитической химии, их применение в ветеринарии, изучении биологических процессов
7. Гидролиз золей образующихся из слабового основания и сильной кислоты.
8. Действие группового реагента на Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} .
9. Кристаллические и аморфные вещества. Бентониты, их применение в животноводстве.
10. Строение мицеллы соединения $\text{Si} (\text{IV})$.
11. Физические методы аналитической химии, их применение.
12. Гидролиз золей образующихся из сильного основания и слабой кислоты.
13. Действие группового реагента $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на As_2S_5 , As_2S_3 , Sb_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS_2 , SnS в осадке.
14. Жидкое состояние. Поверхностное натяжение и вязкость. Их роль в биологических процессах.
15. Оптические свойства коллоидных растворов. Ультрамикроскоп.
16. Аналитические реакции выполняемые “мокрым” способом.
17. Гидролиз золей образующихся из слабых кислот и оснований .
18. Применение соединений мышьяка в качестве пестицида. Качественное определение ионов As^{5+} и As^{+3} .
19. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей.
20. Электрокинетические свойства коллоидных растворов. Электрофорез.

21. Аналитические реакции выполняемые “сухим” способом.
22. Объясните действие группового реагента $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при $\text{pH}>7$ на катион Cr^{3+} .
23. Качественные реакции определения ионов Sb^{3+} и Sb^{5+} .
24. I-закон термодинамики, математическое выражение, применение к биологическим процессам.
25. Электрокинетические свойства коллоидных растворов. Электроосмос.
26. Качественное определение Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} методом окрашивание пламени .
27. Роль амфотерности при определение катионов Al^{3+} .
28. Частные качественные реакции определения Sn^{2+} Sn^{4+} .
29. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей калориметрическим методом.
30. Коагуляция коллоидных растворов под воздействием температуры.
31. Микрокристаллоскопические реакции используемые при анализе состава химических соединений.
32. Роль амфотерности при определение катионов Cr^{3+} .
33. Классификация анионов на аналитические группы.
34. III-закон термодинамики, математическое выражение.
35. Коагуляция коллоидных растворов в результате сильного перемешивания.
36. Методы устранение мешающего влияние посторонних ионов в ходе анализа.
37. Роль амфотерности при определение катионов Zn^{2+} .
38. Применение сульфатных солей. Качественная реакция на SO_4^{2-} .
39. Статическая природа II-закона термодинамики. Формула Больцмана.
40. Взаимная коагуляция коллоидных растворов.
41. Объясните “Определяемый минимум” ионов.
42. Применение окисл.- восст. реакций при качественном определении ионов Mn^{2+} .
43. Применение карбонатных солей. Частные реакции определении ионов CO_3^{2-} .

44. Явления осмоса. Гипо-, гипер- и изотонические растворы. Формула Вант- Гоффа.
45. Коагуляция коллоидных растворов электролитами.
46. Частные реакции используемые в аналитической химии.
47. Применение окисл.- восст. реакций при качественном определении ионов Cr^{3+} .
48. Применение фосфатных солей. Частные реакции определении ионов PO_4^{3-} .
49. Сорбционные процессы. Основные понятия. Классификация сорбционных процессов.
50. Гели и студни. Их образование при коагуляции коллоидных растворов.
51. Селективных реакции используемые в аналитической химии.
52. Двойные и комплексные соли, их применение в процессе анализа.
53. Силикатные соли, их применение. Качественная реакция на SiO_3^{2-} ионы.
54. Факторы влияющие на скорость химических реакции.
55. Сорбционные процессы на границе жидкость-газ. Уравнение Гиббса.
56. Применение обратимых и необратимых реакции в аналитической химии.
57. Комплексные соединения, их классификация и применения.
58. Соединения Бора, применение, их роль в качестве микроэлемента. Качественная реакция на VO_2^+ ионы.
59. Сорбционные процессы на поверхности твёрдого тела. Формула Фрейндлиха.
60. Влияние природы вещества, агрегатного состояния, дисперсности на скорость химической реакции.
61. Дробный анализ в аналитической химии.
62. Применение комплексных соединений в аналитических реакциях.
63. Применение хлоридный солей. Биологическая роль Cl^- ионов, качественная реакция определения их.
64. Роль сорбционных процессов. Ионитная очистка воды.

65. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции.
66. Систематический анализ смеси ионов в аналитической химии.
67. Виды двойных солей, их применение.
68. Применение йодидных солей. Йод как микроэлемент. Качественная реакция на йодид ионы.
69. Классификация коллоидных систем.
70. Роль парциальных давлений реагирующих веществ на скорость реакции.
71. Классификация катионов на аналитические группы.
72. Мешающие влияние образования коллоидных растворов на ход процесса анализ катионов.
73. Соли сероводородной кислоты. Вредное влияния сероводорода на биосферу. Качественные реакции на S^{2-} ионы.
74. Получения коллоидных растворов методом конденсации.
75. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Вант Гоффа.
76. Классификация анионов на аналитические группы.
77. Действие группового реагента на катионы III-аналитической группы.
78. Применение селитры и нитроэфиров. Предельно допустимая концентрация NO_3^- ионов. Частная реакции определения NO_3^- ионов.
79. Получение коллоидных растворов методом диспергации.
80. Роль катализаторов в протекании химических реакций. Биологические катализаторы.
81. Степень диссоциации. Применение сильных и слабых электролитов в химическом анализе.
82. Применение солей алюминия. Качественная реакции определения ионов Al^{+3} .
83. Применение нитритных солей. Реакции используемые качественном определении NO_2^- ионов.
84. Строение коллоидной мицеллы. Устойчивость коллоидных растворов.
85. Каталитические реакции протекающие в биологических объектах.

86. Виды ионных уравнений аналитических реакций.
87. Применения солей Cr^{+3} . Качественная реакции определения ионов Cr^{+3}
88. Важнейшие ацетатные соли. Качественная реакция определения CH_3COO^- ионов.
89. Очистка коллоидных растворов методами диализа, ультрафильтрации и электродиализ.
90. Диссоциация воды. Водородный показатель. Методы определения pH растворов.
91. Факторы сдвигающие равновесия аналитических реакций.
92. Применение солей Fe(III). Качественные реакции определения ионов Fe^{+3}
93. Методы химического анализа применяемые в количественном анализа.
94. Получение положительно заряженного коллоидной частицы, используя растворы KI и AgNO_3 .
95. Чему равен pH 0,01 нормального раствора HCl ($\alpha=100\%$).
96. Роль pH среды в протекании аналитической реакции.
97. Применение солей Fe(II) и биологическая роль ионов Fe^{2+} . Реакции используемые качественном определений катиона Fe^{2+} .
98. Весовой анализ. Правило взвешивания образцов на аналитических весах.
99. Чему равен pH 0,01 нормального раствора NaOH ($\alpha=100\%$).
100. Подберите коэффициенты окислительное-восстановительной реакции $\text{MnSO}_4 + \text{AgCl} + \text{NaOH} = \text{Ag} + \text{MnO(OH)}_2 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ используемый качественном определении катионов Mn^{2+} .
101. Буферные растворы, их виды по составу, применение в аналитической химии.
102. Соли Mn^{+2} , их применение в качестве микроэлемента. Качественные реакции ионов Mn^{+2} .
103. Определение % содержания NaCl в кормах весовым методом.
104. Чему равен pH 0,005 нормального раствора H_2SO_4 ($\alpha=100\%$).

105. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ используемый для определение ионов Bi^{+3} .
106. Важнейшие соли калия. Биологическая роль ионов K^+ . Качественное определения K^+ с помощью частных реакций.
107. Применение соединений цинка. Цинк как микроэлемент. Частные реакции определения ионов Zn^{2+} .
108. Определение % содержания $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в препарате весовым методом.
109. Приготовление стандартного рабочего раствора в объемном анализе.
110. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции $\text{NaNO}_2 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ используемый для определение NO_2^- ионов.
111. Важнейшие соли натрия. Биологическая роль ионов Na^+ . Частные реакции определение ионов натрия.
112. Биологическая роль ионов Co^{+2} . Частные реакции определения Co^{+2} ионов.
113. Определение концентрации щелочи с применением метода нейтрализации объемного анализа.
114. Чему равен pH 0,005 нормального раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($\alpha=100\%$).
115. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции
 $\text{NaNO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ используемый для определение NO_3^- ионов.
116. Важнейшие аммонийные соли, их применение. Важность контроля содержания NH_4^+ иона в водоёмах, частные реакции его определения.
117. Соли никеля. Биологическая роль и качественные реакции Ni^{+2} ионов.
118. Газовый анализ. Применения метода для оценки сан.- гигиен. состояния животноводческих фарм.
119. Объясните механизм действия аммонийной буферной $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$ системы.

120. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции $\text{KNO}_3 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ используемый для определение NO_3^- ионов.
121. Применение солей магния в медицине. Биологическая роль и частные реакции определения ионов Mg^{2+} .
122. Катионы подгруппы серебро IV- аналитической группы. Действие группового реагента.
123. Физика-химические методы количественного анализа.
124. Механизм действия ацетатной буферной ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) системы.
125. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции $\text{FeCl}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$ используемый для определения ионов Fe^{2+} .
126. Произведения растворимости. Условия образования осадков аналитических реакциях.
127. Применения солей серебра. Частные реакции определения ионов Ag^+ .
128. Определение содержание ионов Cu^{2+} фотоколориметрическим методом.
129. Роль значений pH в протекании аналитических реакций осаждения.
130. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции $\text{MnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO(OH)}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ используемый для определения ионов Fe^{2+} .
131. Произведение растворимости BaSO_4 при комнатной температуре $\text{PR}=1,1 \times 10^{-10}$. Чему равен растворимость этой соли.
132. Важнейшие соли $\text{Hg}(\text{I})$. Частные реакции Hg_2^{2+} катионов.
133. Хроматографический анализ, применение её для идентификации лекарственных препаратов.
134. Приготовление стандартных рабочих растворов HCl для объёмного анализа.
135. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции

$$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$$

используемый для определения ионов Mn^{2+} .

136. При температуре $25^{\circ}C$ в одном литре раствора содержится 11 гр $PbCl_2$ соли. Чему равен произведение растворимости этой соли.
137. Важнейшие соли Pb^{2+} . Частные реакции определения ионов Pb^{2+} .
138. Приготовить 0,5 липр 3% ный раствор используя 70% ный раствор CH_3COOH и воду.
139. Применение нейтрон активационного метода при исследовании состава биоматериалов.
140. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции
 $CrCl_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$ используемый для определения ионов Cr^{3+} .
141. Применение солей кальция. Биологическая роль и качественные частные реакции катионов Ca^{2+} .
142. Буферные растворы, их виды, применение химическом анализе.
143. Биологическая роль в качестве микроэлемента ионов Cu^{2+} , его качественные частные реакции определения.
144. Приготовить 0,5 липр 0,1 нормальный раствор HCl используя 37% ($p=1,18\text{г}/\text{см}^3$).
145. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции $NaNO_2 + KJ + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + K_2SO_4 + J_2 + NO + H_2O$ используемый для определение NO_2^- ионов.
146. Применение солей Hg^{2+} в качестве ядохимикатов. Частные реакции определения катионов Hg^{2+} .
147. Теория электролитической диссоциации. Применение сильных или слабых электролитов химанализе.
148. Рассчитать какое количество 40% ного формалина и воды необходимо взять для того чтобы приготовить 4 липр 5% ный раствор формалина.
149. Классификация коллоидных растворов по агрегатному состоянию дисперской фазы и дисперсионной среды.
150. Подберите коэффициенты следующей окислительно-восстановительной реакции $CrCl_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 +$

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ используемый для определения ионов Cr^{3+} .

- 151.Аналитические реакции выполняемые “мокрым” способом.
- 152.Чем отличаются групповые и частные аналитические реакции.
- 153.Что обозначает чувствительность аналитической реакции.
- 154.Какие вещества называются реагентами.
- 155.Объясните важность результатов полученных с помощью аналитических реакций для сельского хозяйства, ветеринарии.
- 156.Аналитические реакции выполняемые “мокрым” способом.
- 157.Объясните биологические свойства катионов I группы.
- 158.Какова роль препаратов в сельском хозяйстве, которые содержат ионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}
- 159.Опишите характерные реакции катионов второй аналитической группы.
- 160.Перечислите основные соединения катионов II аналитической группы.
- 161.Применение соединений кальция и бария в животноводстве и сельском хозяйстве.
- 162.Почему не используется Na_2CO_3 или K_2CO_3 в качестве группового реагента для катионов II группы а используется $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
- 163.Почему некоторые катионы III группы под воздействием группового реагента выпадают в осадок в виде гидроксидов а другие в виде сульфидов.
- 164.Объясните биологическое значение соединений катионов III аналитической группы.
- 165.Чем отличаются катионы Al^{3+} и Cr^{3+} от других катионов III аналитической группы.
- 166.Буферные растворы, их виды по составу, применение в аналитической химии.
- 167.Соли Mn^{+2} , их применение в качестве микроэлемента.
Качественные реакции ионов Mn^{+2} .
- 168.Определение % содержания NaCl в кормах весовым методом.
- 169.Применение нитритных солей. Реакции используемые качественном определении NO_2^- ионов.
- 170.Строение коллоидной мицеллы. Устойчивость коллоидных растворов.

171. Важнейшие соли натрия. Биологическая роль ионов Na^+ .
Частные реакции определение ионов натрия.
172. Дробный анализ в аналитической химии.
173. Применение хлоридный солей. Биологическая роль Cl^- ионов, качественная реакция определения их. Роль сорбционных процессов. Ионитная очистка воды.
174. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции.
175. Почему катионы IV аналитической группы делятся на две подгруппы.
176. Какие соединения катионов аналитической IV группы используются в качестве лекарств.
177. Какие соли катионов используются в качестве токсичных препаратов.
178. В каких целях используется олово и его сплавы в народном хозяйстве.
179. Почему катионы V аналитической группы осаждаются сероводородом H_2S только в кислой среде.
180. Объясните общие характеристики анионов I аналитической группы.
181. Напишите формулы биологически важных соединений анионов I- аналитической группы.
182. Как можно предотвратить вмешательство анионов SO_3^{2-} в процесс обнаружения CO_3^{2-} .
183. Почему соль BaSO_4 безвредна для животных и человека, а соль BaCl_2 токсичная.
184. Характеристика методам количественного анализа.
185. Физико-химические и физические методы анализа, области их применения.
186. Как формулируется первый закон термодинамики.
187. Дать понимание внутренней энергии и энталпии.
188. Что изучает термохимия.
189. Что такое теплота растворения.
190. Приведите примеры применения первого закона термодинамики к биологическим процессам.

- 191.Что такое адсорбция. Его виды.
- 192.Какими методами можно определить адсорбцию газов и жидкостей твердым телом.
- 193.Уравнение Гибсса для адсорбции на границе жидкость-газ.
- 194.Равновесные процессы при адсорбции.
- 195.Виды классификации коллоидных растворов.
- 196.Строение коллоидной мицеллы.
- 197.Получения коллоидных растворов методами: конденсация, диспергация и пептизация.
- 198.Объясните причину стабильности коллоидных растворов.
- 199.Объясните влияние соотношения концентрации реагентов на природу образующихся коллоидных растворов.
- 200.Использование соединений висмута в медицине. Качественное определение ионов Bi^{3+} .
- 201.Определение % содержания NaCl в кормах весовым методом.
- 202.Окислительно-восстановительной реакции
 $\text{Bi(OH)}_3 + \text{Na}_2\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ используемый для определение ионов Bi^{+3} .

Приложение.

Приготовление растворов используемые в анализе

Растворы кислот:

- 1. 2 нормальной раствор H_2SO_4 :** В 945 мл дистиллированную воду (при встряхивании) небольшими порциями добавляют 55 мл ($\rho=1,84$ гр/см³) концентрированной H_2SO_4 .
- 2 нормальной раствор HCl:** В 836 мл дистиллированную воду добавляют 167 мл ($\rho=1,19$ гр/см³) концентрированной HCl.
- 3. 6 нормальной раствор HNO_3 :** в мерную колбу с объемом 1 л наливают 385 мл ($\rho=1,42$ гр/см³) концентрированной азотной кислоты, объем раствора доводят дистиллированной водой до метки мерной колбы.
- 4. 2 нормальной раствор CH_3COOH :** 116 мл концентрированной (100 %) уксусной кислоты перемешивают с 884 мл дистиллированной водой.
- 5. 2 нормальной раствор винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$:** В мерную колбу вносят 150 гр $H_2C_4H_4O_6$ и налив 2/3 объем колбы дистиллированной воды, встряхивают до полного растворения кристаллов, затем объем раствора дистиллированной водой добавят до метки колбы.

Растворы щелочей:

- 1. 2 нормальной раствор $NaOH$:** мерную колбу с объемом 1л вносят 80 гр NaOH и налив 2/3 объем колбы дистиллированной воды, встряхивают до полного растворения, затем объем раствора доводят водой (дист.) до метки.
- 2 нормальной раствор KOH:** мерную колбу с объемом 1л вносят 116 гр KOH и налив 2/3 объем колбы дистиллированной воды, встряхивают до полного растворения, затем объем раствора доводят водой (дист.) до метки.
- 3. 2 нормальной раствор NH_4OH :** К 133 мл концентрированной раствор NH_4OH ($\rho=0,9$ гр/см³) перемешивают с 687 мл дистиллированной водой.

4. 0,4 нормальной раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$: используются насыщенный раствор гидроксида бария, 1 литр которого содержит 72 гр $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

5. 0,05 нормальной раствор (или известковая вода) $\text{Ca}(\text{OH})_2$: используются насыщенный раствор гидроксида кальция, 1 литр которого содержит 1,3 гр CaO .

Растворы специальных реагентов

1. Ализарин красный $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$ (натриевый соль 1,2-диокси 3-сульфоокси антрахинона): используются насыщенный раствор этого препарата в 96 % этаноле.

2. 0,1 % ный раствор алюминона $(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_9\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{COO})_3$: 1 гр алюминон растворяет в 1 литре дистиллированной воде.

3. Раствор полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$: 20 гр порошок серы растворяют в 1 литре 6 нормальном растворе сульфида аммония, смесь встряхивают и оставляют на ночь, нерастворившийся сера отделяет фильтрованием.

4. Раствор сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$: Берут 200мл из концентрированного раствора гидроксида аммония, через этот раствор пропускает H_2S до образования насыщенный раствор, затем к нему добавляют еще 200 мл концентрированный раствор $(\text{NH}_4)\text{OH}$ и общий объём с добавлением дистиллированной воды доводят до 1 литра.

5. Бромная вода: насыщенный раствор брома в дистиллированной воде.

6. Раствор нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 40,5гр соль растворяют в 500 мл 1 нормальном растворе HNO_3 . Объём раствора доводят водой до 1 л

7. Гипсовая вода (CaSO_4): насыщенный раствор CaSO_4 в воде (1 литр гипсовая вода содержит 2,6 гр CaSO_4).

8. 1% ный раствор диметилглиоксимиа $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$: 1 гр диметилглиоксими растворяет в 100 мл 96 % ном этиловом спирте.

9. Раствор дитизона (дифенил тиокарбазона) $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{CS}(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_5$: 0,01гр дитизон растворяют в 100 мл CCl_4 или CHCl_3 . Раствор хранится в посуде окрашенный в черный цвет. Срок хранение 3-4 дня.

- 10. Раствор дифениламина (C_6H_5NH):** 1гр дифениламин растворяет в 100 мл концентрированной ($\rho=1,84$ гр/см³) серной кислоте.
- 11. Йодная вода (KI+I₂):** 1,3гр йод и 3 гр KI растворяют в 25 мл дистиллированной воде, и объём раствора доводят до 1 литр.
- 12. Раствор K[Sb(OH)₆] гексагидроксоантимоната:** 22 гр навеска из реактива при нагревании растворяют в 1 литре воды, кипятят в течении 3-5 минут, после полного растворения соли, в раствор прибавляют 35 мл 6 нормальный раствор KOH после охлаждения до комнатной температуры, отфильтрованный раствор реактива используется для анализов.
- 13. 1 нормальной раствор K₃[Fe(CN)₆]:** 110 гр гексацианоферрат (III) растворяют около 0,5литр дистиллированной воде, после полного растворения соли, объём доводят до 1 литр с водой.
- 14. 1 нормальной раствор K₄[Fe(CN)₆]:** 105,6 гр гексацианоферрат (II) растворяют около 0,5литр дистиллированной воде, после полного растворения соли, объём доводят до 1 литр с водой.
- 15. Молибденовая жидкость [(NH₄)₂MoO₄+HNO₃]:** В 1 литре дистиллированной воде растворяют 150 гр молибдата аммония, к этому раствору добавляют 1 литр из концентрированного раствора азотной кислоты ($\rho=1,4$ гр/см³) и смесь оставляет в течения 48 часов, переливают прозрачный раствор в другую посуду покрашенный чёрным лаком, который дальнейшем используется для анализов.
- 16. Раствор гидрофосфат натрия Na₂HPO₄*12H₂O:** В мерную колбу с объемом 1 литр наливают 2/3 объем наполняет дистиллированной водой, в которой растворяют 120 гр этой соли, после полного растворения объем раствора доводят до метки колбы, с дистиллированной водой.
- 17. Раствор Na₃[Co(NO₃)₆] гексакобальтонитрат натрия:** В 50 мл дистиллированной воде растворяют 21 гр NaNO₂ и 29 гр Co(NO₂)₃*6H₂O добавив 1 мл 80 % ный CH₃COOH, раствор оставляет на 24 часа. Отфильтровывают раствор в колбу

покрашенный черным лаком, который в дальнейшем используются для анализов (желательно раствор долго не хранить).

18. 3 % ный раствор H_2O_2 пероксида водорода: 10 мл 30% ный раствор пероксида водорода растворяют в 90 мл дистиллированной воде.

19. Раствор реактива $K_2[HgJ_4]+KOH$ Несслера: В 500 мл дистиллированной воде растворяют 115 гр HgJ_2 и 80 гр KJ , к этому раствору добавляют 500 мл из 6 нормального раствора KOH . Раствор над осадком переливают в другую колбу покрашенный чёрным лаком, который в дальнейшем используются для анализов.

20. Хлорная вода: Полученный насыщенный раствор, пропуская газообразный хлор газ через дистиллированной воды при охлаждении.

21. Ацетатный буферный раствор: Перемешивают 1:1объёмные соотношения 1 нормальных растворов CH_3COOH и CH_3COONa . Приготовленному буферному раствору соответствует $pH=4,7$.

22. Аммиачный буферный раствор: перемешивают 1:1объёмные соотношения 1 нормальных растворов NH_4OH и NH_4Cl . Приготовленному буферному раствору соответствует $pH=9,3$.

23. Раствор йода: В 100 мл дистиллированной воды растворяют 20 йодида калия, затем в этом растворе растворяют 1 гр кристаллического йода. Приготовленный раствор разбавляют в соотношении 1:5, и использует в анализах.

Раствор йода для определения крахмала: В фарфоровый чашке вложит 7,5 гр кристаллического йода и 7,5 гр KI , добавив 5-10 мл дистиллированной воды, смесь растирают, и переводят в мерную колбу объёмов 250 мл и объём раствора доводят до метки у горлышки колбы.

В анализах используются отфильтрованный раствор.

24. Аммиачный раствор $AgNO_3$: 5 гр азотнокислого серебро растворяют в 50 мл дистиллированной воде, при добавлении этому раствору несколько капель концентрированного раствора NH_4OH появится осадок, при дальнейшем добавлении конц. NH_4OH осадок растворяется. Объём раствора добавлением воды доводят до 100 мл.

- 25. 0,01 нормальной раствор соли Мора:** 3,92 гр соль Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 литре 0,02 нормальном растворе H_2SO_4 .
- 26. Раствор сульфата железы (III):** 50 гр $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ растворяет в 108,7 мл концентрированный серной кислоте ($\rho=1,84$ гр/см³). Берут мерную колбу с объёмом 1 л, наполняет его 2/3 объём дистиллированной водой, к нему небольшими порциями наливают раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в кислоте, закрывая пробкой колбу встряхивают, после охлаждении до комнатной температуры, объём раствора с дистиллированной водой доводят до метки.
- 27. Раствор аммонийной соли сульфата железы (III):** 100 гр $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 108,7 мл концентрированный серной кислоте ($\rho=1,84$ гр/см³). Далее поступает, так как на примере 26.
- 28. Реактив Селеванова:** 0,05 гр резорцин растворяет в 10 мл 20 % ной соляной кислоты.
- 29. 0,25 нормальной раствор NaOH в спирте:** 25 мл 5 нормальный раствор NaOH смешивают с 350 мл 96 % ным этиловым спиртом, объём смеси доводят до 500 мл добавлением дистиллированной воды.
- 30. Раствор NaCl в спирте:** 50 мл 20 % ной раствор хлорида натрия смешивают с 350 мл 96 % ным этиловым спиртом, объём смеси доводят до 1 лitra добавлением дистиллированной воды.

I. Приготовление реагентов для качественного анализа

Реактив	Формула вещества	Способ приготовления
Растворы кислот		
Азотная кислота, 6 н.	HNO ₃	385 мл конц. HNO ₃ (пл. 1,42 г/см ³) разбавляют водой до 1 л.
Винная кислота, 2 н.	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	150 г кислоты растворяют в воде и доводят объем до 1 л.
Серная кислота, 2 н.	H ₂ SO ₄	К 945 мл воды медленно (перемешиванием) прибавляют 55 мл концентрированной H ₂ SO ₄
Хлороводородная кислота, 2 н.	HCl	Смешивают 167 мл концентрированной HCl (пл. 1,19 г/см ³) с 836 мл воды.
Уксусная кислота, 2н.	CH ₃ COOH	Смешивают 116 мл концентрированной Уксусной кислоты с 884 мл воды.
Растворы щелочей		
Гидроксид аммония, 2 н.	NH ₄ OH	Смешивают 133 мл концентрированного NH ₄ OH (пл. 0,9 г/см ³) с 687 мл воды.
Гидроксид бария, 0,4 н.	Ba(OH) ₂	Насыщенный водный раствор содержит 72 гр Ba(OH) ₂ в 1 л.
Гидроксид калия. 2н.	KOH	112 гр KOH растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л.
Гидроксид натрия, 2 н.	NaOH	80 гр NaOH растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л.
Гидроксид кальция, 0,05 н.	Ca(OH) ₂	Насыщенный водный раствор содержит 1,3 гр CaO в 1 л.

II. Приготовление растворов индикаторов

Индикатор	Область перехода (интервал pH)	Окраска		Способ приготовления
		кислотной формы	щелочной формы	
Метиловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1%	3,1-4,4	Розовая	Оранжево-желтая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл воды.
Метиловый красный, раствор с массовой долей 0,1%	4,4-6,2	Красная	Желтая	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола.
Лакмус (азолит-мин), раствор с массовой долей 0,5%	5,0-8,0	>>	Синяя	0,5 г индикатора растворяют в 100 мл воды.
Фенолфталеин, раствор с массовой долей 0,1%	8,0-10,0	Бесцветная	Красная	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола.
Феноловый красный, раствор с массовой долей 0,1%	6,8-8,0	Желтая	<<	0,1 г индикатора растворяют в 100 мл этанола с массовой долей C ₂ H ₅ OH 25%.
Тимолфталеин, раствор с массовой долей 0,5%	9,3-10,5	Бесцветная	Синяя	0,5 г индикатора растворяют в 100 мл этанола.

Универсальный индикатор (по Кольто-Фу)*	2,0-10,0	-	-	Смешивают этанольные растворы индикаторов с массовой долей 0,1% в следующих объемах: диметиламиноазобензола 15 мл; бромтимолового синего 20 мл; метилового красного 5 мл; - фенолфталеина 20 мл; тимолфталеина 20 мл.
Крахмальный клейстер	-	-	-	2 г растворимого крахмала смешивают с 5 мл воды, образовавшуюся кашицу вливают в 0,5 л кипящей воды, кипятят 2—3 мин; по охлаждении прибавляют 5 капель толуола.

* Универсальный индикатор имеет окраску красно-розовую при pH-2, красно-оранжевую при pH-3, оранжевую при pH-A, желто-оранжевую при pH-5, лимонно-желтую при pH-6, желто-зеленую при pH-7, зеленую при pH-8, сине-зеленую при pH-9, фиолетовую при pH-10 (и выше).

III. Приготовление важнейших буферных смесей

Буферная смесь	Состав смеси	pH	Способ приготовления
Аммонийная	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,3	Смешивают равные объемы 0,1 М растворов NH_4OH и хлорида аммония
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$	4,7	Смешивают равные объемы 0,1 М растворов ацетата натрия и уксусной кислоты.
Формиатная	$\text{HCOOH} + \text{NaCOOH}$	3,7	2,8 г формиата натрия растворяют в 100 мл муравьиной кислоты с массовой долей 98%.

IV. Степени диссоциации некоторых кислот, оснований и солей в 0,1 н. растворах (при 18°C)

Электролит	Степень диссоциации (в %)
Кислоты	
Хлороводородная	92
Азотная	92
Серная	58
Сернистая	34
Ортофосфорная	27
Уксусная	1,3
Угольная	0,17
Сероводородная	0,07
Синильная	0,01
Ортоборная	0,01
Основания	
Гидроксид калия	89
Гидроксид натрия	84
Гидроксид бария	92
Гидроксид аммония	1,3
Соли	
Хлорид калия	86
Хлорид аммония	85
Хлорид натрия	84
Нитрат калия	83
Нитрат серебра	81
Ацетат натрия	79
Хлорид цинка	73
Сульфат натрия	69

Примечание. Для многоосновных кислот и многокислотных оснований приведенные цифры относятся к первой ступени диссоциации.

V. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
(при 25°C)

Электролит	Константа диссоциации
Вода	$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$
Гидроксид аммония	$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$
Азотистая кислота	$K = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 4,0 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 8,9 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}$
Угольная кислота	$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,31 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5,61 \cdot 10^{-11}$
Ортофосфорная кислота	$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = 7,51 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,23 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 2,2 \cdot 10^{-13}$
Уксусная кислота	$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,86 \cdot 10^{-5}$

VI. Степени гидролиза и величины pH 0,1 М растворов некоторых солей (при 18—25°C)

Гидролизующаяся соль	Слабые электролиты, получающиеся при гидролизе		Степень гидролиза (%)	pH растворов
	формула	константа диссоциации		
CH ₃ COONa	CH ₃ COOH	1,8*10 ⁻⁵	0,007	8,8
NH ₄ Cl	NH ₄ OH	1,8*10 ⁻⁵	0,007	5,2
KCN	HCN	7*10 ⁻¹⁰	1,2	11,1
Na ₂ S0 ₃	HSO ₃ ⁻	5*10 ⁻⁶	4,014	9,2
NaHS0 ₃	H ₂ S0 ₃	1,3*10 ⁻²	0,0003	3,6
Na ₂ C0 ₃	HCO ₃ ⁻	5,6*10 ⁻¹¹	4,2	11,6
NaHC0 ₃	H ₂ C0 ₃	4,3*10 ⁻⁷	0,05	8,3
(NH ₄) ₂ C0 ₃	HC0 ₃ ⁻ + NH ₄ OH	5,6*10 ⁻¹¹ и 1,8*10 ⁻⁵	86,0	9,13
CH ₃ COONH ₄	CH ₃ COOH+NH ₄ OH	1,3*10 ⁻⁵ и 1,8*10 ⁻⁵	0,6	7,0
Na ₃ P0 ₄	HPO ₄ ²⁻	2,2*10 ⁻¹³	48,4	12,8
Na ₂ HP0 ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	6,2*10 ⁻⁸	0,13	9,9
NaH ₂ P0 ₄	H ₃ PO ₄	7,5*10 ⁻³	0,0004	4,6
Na ₂ S	HS ⁻	1,2*10 ⁻⁵	98,0	13,0
NaHS	H ₂ S	5,7*10 ⁻⁸	0,13	11,0
(NH ₄) ₂ S	HS ⁻ и NH ₄ OH	1,2*10 ⁻¹⁵ и 1,8*10 ⁻⁵	100,0	9,25
NH ₄ HS	H ₂ S и NH ₄ OH	5,7*10 ⁻⁸ и 1,8*10 ⁻⁵	9,9	8,3

VII. Растворимость и произведение растворимости некоторых электролитов (при 18—25°C)

Формула вещества	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
BaCO ₃	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ba}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$
SrSO ₄	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-7}$
SrCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Sr}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-6}$
CaCO ₃	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-76}$	$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 4,8 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}$
Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,0 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$[\text{Zn}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-23}$
AgCl	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Ag}^{2+}] [\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}$
PbCl ₂	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 2,4 \cdot 10^{-4}$
PbSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8}$

VIII. Плотность воды при различных температурах

Темпера- тура, °C	Плот- ность, г/см ³	Темпе- ратура, °C	Плот- ность, г/см ³	Темпе- ратура, °C	Плот- ность, г/см ³
15	0,99807	20	0,99717	25	0,99601
16	0,99791	21	0,99696	26	0,99575
17	0,99774	22	0,99669	27	0,99548
18	0,99756	23	0,99651	28	0,99520
19	0,99737	24	0,99626	29	0,99491

IX. Плотность водных растворов кислот, щелочей и аммиака (при 20°C), г/см³

Массовая доля, %	H ₂ SO ₄	HN ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
2	1,012	1,009	1,008	1,016	0,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,033	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,08?	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,195	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,93 Т
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923

22	1,155	1,128	1,108	1,196	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	—
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	—
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	—
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	—
40	1,303	1,246	—	1,411	1,430	—
42	1,321	1,259	—	1,437	1,449	—
44	1,338	1,272	—	1,460	1,469	—
46	1,357	1,285	—	1,485	1,487	—
48	1,376	1,298	—	1,511	1,507	—
50	1,395	1,310	—	1,538	1,525	—
52	1,415	1,322	—	1,564	—	—
54	1,435	1,334	—	1,590	—	—
56	1,456	1,345	—	1,616	—	—
58	1,477	1,356	—	—	—	—
60	1,498	1,367	—	—	—	—
62	1,520	1,377	—	—	—	—
64	1,542	1,387	—	—	—	—
66	1,565	1,396	—	—	—	—
68	1,587	1,405	—	—	—	—

70	1,611	1,413	—	—	—	—
72	1,634	1,422	—	—	—	—
74	1,657	1,430	—	—	—	—
76	1,681	1,438	—	—	—	—
78	1,704	1,445	—	—	—	—
80	1,727	1,452	—	—	—	—
82	1,749	1,459	—	—	—	—
84	1,749.	1,466	—	—	—	—
86	1,787	1,472	—	—	—	—
88	1,802	1.477	—	—	—	—
90	1,814	1,483	—	—	—	—
92	1,824	1,487	—	—	—	—
94	1,8312	1,491	—	—	—	—
96	1,8355	1,495	—	—	—	—
98	1,8365	1,501	—	—	—	—
100	1,8305	1,513	—	—	—	—

**X. Относительные атомные массы (A_r) некоторых элементов
(по углеродной шкале)**

Элемент	Символ	A_r
Азот	N	14,0067
Алюминий	Al	26,9815
Барий	Ba	137,34
Бор	B	10,811
Бром	Br	79,909
Ванадий	V	50,942
Висмут	Bi	208,980
Водород	H	1,00797
Вольфрам	W	183,85
Железо	Fe	55,847
Золото	Au	196,967
Иод	I	126,9044
Кадмий	Cd	112,40
Калий	K	39,102
Кальций	Ca	40,08
Кислород	O	15,9994
Кобальт	Co	58,9332
Кремний	Si	28,086
Литий	Li	6,939
Магний	Mg	24,312
Марганец	Mn	54,9380
Медь	Cu	63,54
Молибден	Mo	95,94
Мышьяк	As	74,9216
Натрий	Na	22,9898
Никель	Ni	58,71
Олово	Sn	118,69
Палладий	Pd	106,4

Платина	Pt	195,09
Радий	Ra	226,05
Ртуть	Hg	200,59
Свинец	Pb	207,19
Селен	Se	78,96
Сера	S	32,064
Серебро	Ag	107,870
Стронций	Sr	87,62
Сурьма	Sb	121,75
Титан	Ti	47,90
Углерод	C	12,01115
Уран	U	238,03
Фосфор	P	30,9738
Фтор	F	18,9984
Хлор	Cl	35,453
Хром	Cr	51,996
Цезий	Cs	132,905
Цинк	Zn	65,37

XI. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (г — газ; ж — жидкость, тв — твердое тело)

Восстановленная форма (восстановители)	Количество обмениваемых электронов	Окисленная форма (окислители)	Потенциал E° , В
K _(тв)	1	K ⁺	-2,92
Ca _(тв)	2	Ca ²⁺	-2,76
Na _(тв)	1	Na ⁺	-2,71
Mg _(тв)	2	Mg ²⁺	-0,55
Al _(тв)	3	Al ³⁺	-0,30
Mn _(тв)	2	Mn ²⁺	-0,10
Zn _(тв)	2	Zn ²⁺	-0,76
S ²⁻	2	S _(тв)	-0,51
Fe _(тв)	2	Fe ²⁺	-0,44
Pb _(тв)	2	Pb ²⁺	-0,13
Fe _(тв)	3	Fe ³⁺	-0,04
H ₂ _(г)	2	2H ⁺	0,00
2S ₂ O ₃ ²⁻	2	S ₄ O ₆ ²⁻	(+0,1)
Cu ⁺	1	Cu ²⁺	+0,17
Sn ²⁺	2	Sn ⁴⁺	+0,15
Cu _(тв)	2	Cu ²⁺	+0,34
2I ⁻	2	I ₂ _(тв)	+0,54
Fe ²⁺	1	Fe ³⁺	+0,77
NO _{2(г)} + H ₂ O	1	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺	+0,77
Ag _(тв)	1	Ag ⁺	+0,80
Hg _(тв)	2	Hg ²⁺	+0,86
2Br ⁻	2	Br ₂ _(ж)	+1,07
2Cl ⁻	2	Cl ₂ _(г)	+1,36
Mn ²⁺ + 4H ₂ O	5 .	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	+1,51

XII. Константы нестойкости важнейших комплексных ионов

Формула иона	Уравнение диссоциации иона	Константа
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} +$	$6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} +$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} +$	$6 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} +$	$6 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} +$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5 \cdot 10^{-51}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} +$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$[\text{SnCl}_6]^{2-} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 6\text{Cl}^-$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Часть I. ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	
§1.1 Закон действия масс. Химическое равновесие.....	4
§ 1.2 Степень электролитической диссоциации.....	6
§ 1.3 Диссоциация воды. Водородный и гидроксидный показатели (рН и рОН)	8
§ 1.4 Роль рН в ходе анализа, измерение его величины	10
§ 1.5 Буферные системы и их применение в химическом анализе.....	12
§ 1.6 Роль гидролиза солей в химическом анализе.....	16
§ 1.7 Произведение растворимости.....	19
§ 1.8 Роль амфотерности гидроксидов в химическом анализе .	22
§ 1.9 Направление протекания обменных реакций.....	24
§ 1.10 Комплексные соединения в химическом анализе.....	25
§ 1.11 Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции) в химическом анализе.....	29
§1.12 Коллоидные растворы в химическом анализе.....	32
§1.13 Разделение и концентрирование веществ в химическом анализе.....	38
Часть II. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Лабораторная работа №2.1	
Оборудование и техника анализа. Посуды и реагенты в химическом анализе.....	45
Лабораторная работа №2.2.	
Окислительно-восстановительные реакции	52
Лабораторная работа №2.3.	
Растворы. Способы выражения их концентрации.....	58
Лабораторная работа №2.4.	
Методы проведения аналитических реакций.....	62

Лабораторная работа №2.5.	
Классификация катионов на аналитические группы. Катионы первой группы, их качественные реакции.....	67
Лабораторная работа №2.6.	
Общая характеристика катионов II аналитической группы и их качественные реакции.....	73
Лабораторная работа №2.7.	
Катионы III аналитической группы и их качественные реакции.....	77
Лабораторная работа № 2.8	
Анализ смеси катионов I-II-III аналитических групп.....	85
Лабораторная работа №2.9.	
Катионы IV группы и их качественные реакции.....	89
Лабораторная работа №2.10.	
Катионы пятой группы и их качественные реакции	95
Лабораторная работа №2.11.	
Классификация анионов на аналитические группы.	
Анионы I-аналитической группы	99
Лабораторная работа №2.12.	
Общая характеристика анионов II аналитической группы.....	108
Лабораторная работа №2.13.	
Анионы III аналитической группы NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- ,	115
Лабораторная работа №2.14.	
Анализ смеси анионов I-II-III аналитических групп.....	121
Лабораторная работа №2.15.	
Методы и задача количественного анализа. Весовой анализ ...	127
Лабораторная работа №2.16.	
Объёмный метод количественного анализа.....	135
Часть III-ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ	
Лабораторная работа №3.1.	
Методы определения поверхностного натяжения.....	144
Лабораторная работа №3.2.	
Явления диффузии и осмоса	149

Лабораторная работа №3.3.	
Определение теплоты растворения солей	152
Лабораторная работа №3.4.	
Определение концентрации ионов водорода	156
Лабораторная работа №3.5.	
Буферные системы	162
Лабораторная работа №3.6.	
Изучение факторов, влияющих на скорость химических реакций.....	168
Лабораторная работа №3.7.	
Адсорбция	172
Лабораторная работа №3.8.	
Методы электрохимического анализа.....	177
Лабораторная работа №3.9.	
Получение коллоидных растворов. Строение мицеллы.....	183
Лабораторная работа №3.10.	
Электрические свойства коллоидных систем.....	187
Лабораторная работа №3.11.	
Свойства, коагуляция и защита коллоидных растворов.....	189
Лабораторная работа №3.12.	
Химические реакции в гелях и студнях.....	193
Часть IV. Организация самостоятельной работы студентов и контроль результатов их исполнения.....	196
Приложение. Приготовление растворов используемые в анализе.....	208
Приготовление реагентов для качественного анализа.....	213
Приготовление растворов индикаторов.....	214
Приготовление важнейших буферных смесей.....	216
Степени диссоциации некоторых кислот, оснований и солей в 0,1 н. растворах (при 18°C).....	217
Константы диссоциации некоторых слабых электролитов (при 25°C).....	218

Степени гидролиза и величины pH 0,1 M растворов некоторых солей (при 18-25°C).....	219
Растворимость и произведение растворимости некоторых электролитов (при 18-25°C).....	220
Плотность воды при различных температурах.....	221
Плотность водных растворов кислот, щелочей и аммиака (при 20°C), г/см ³	221
Относительные атомные массы (A_r) некоторых элементов (по углеродной шкале).....	224
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (г-газ; ж-жидкость, тв-твердое тело).....	226
Константы нестабильности важнейших комплексных ионов.....	227

Mundarija

Kirish.....	3
I-bob. Analitik reaksiyalarning nazariy asoslari	
§1.1. Massalar ta'siri qonuni. Kimyoviy muvozanat	4
§1.2. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi.....	6
§1.3. Suvning dissotsilanishi. Vodorod va gidroksil ko'rsatgichlar (pH va pOH).....	8
§1.4. pH ning kimyoviy tahlili jarayonidagi roli, pH ni aniqlash....	10
§1.5. Bufer eritmalar, ulardan kimyoviy tahlilda foydalanish.....	12
§1.6. Kimyoviy tahlil jarayoniga tuzlarning gidrolizlanishining ta'siri	16
§1.7. Eruvchanlik ko'paytmasi	19
§1.8. Kimyoviy tahlil jarayoniga tuzlar gidrolizining ta'siri.....	22
§1.9. Almashinish reaksiyalarining yonalganligi.....	24
§1.10. Kimyoviy tahlil va kompleks birikmalar.....	25
§1.11. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini kimyoviy tahlilda qo'llanilishi.....	29
§1.12. Kolloid eritmalar va kimyoviy tahlil jarayoni.....	32
§1.13. Kimyoviy tahlil jarayonida moddalarni ajratish va konsentrlash.....	38
II-bob. Analitik kimyodan laboratoriya ishlari	
Laboratoriya ishi 2.1.	
Kimiyoviy tahlilda foydalilaniladigan asbob-uskunalar, idishlar va reaktivlar. Tahlilni bajarish tartibi.....	45
Laboratoriya ishi 2.2.	
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.....	52
Laboratoriya ishi 2.3.	
Eritmalar, ularning konsentratsiyasini ifodalash usullari.....	58
Laboratoriya ishi 2.4.	
Analitik reaksiyalarni o'tkazish usullari.....	62
Laboratoriya ishi 2.5.	
Kationlarni analitik guruhlarga bo'linishi. I-analitik guruh kationlari..62.....	67

Laboratoriya ishi 2.6.	
II- analitik guruh kationlariga umumiy tasnif, ularga xos sifat reaksiyalari.....	73
Laboratoriya ishi 2.7.	
III- analitik guruh kationlariga umumiy tasnif, ularga xos sifat reaksiyalari.....	77
Laboratoriya ishi 2.8.	
I-II-III-analitik guruh kationlari aralashmasini tahlil qilish.....	85
Laboratoriya ishi 2.9.	
IV- analitik guruh kationlariga umumiy tasnif, ularga xos sifat reaksiyalari.....	89
Laboratoriya ishi 2.10.	
V - Analitik guruh kationlariga umumiy tasnif, ularga xos sifat reaksiyalari.....	95
Laboratoriya ishi 2.11.	
Anionlarni analitik guruhlarga bo'linish.....	99
Laboratoriya ishi 2.12.	
II – Analitik guruh anionlariga xos sifat reaksiyalar.....	108
Laboratoriya ishi 2.13.	
III - Analitik guruh anionlariga xos sifat reaksiyalar.....	115
Laboratoriya ishi 2.14.	
I – II – III- analitik guruhlar anionlari aralashmasini tahlili.....	121
Laboratoriya ishi 2.15.	
Miqdoriy tahlil metodlarini vazifasini va ahamiyati. Tortma tahlil.....	127
Laboratoriya ishi 2.16.	
Miqdoriy tahlilning hajmiy analiz metodi.....	135
III – Bob. Fizik va kolloid kimyodan laboratoriya ishlari	
Laboratoriya ishi 3.1.	
Sirt taranglikni aniqlash usullari.....	144
Laboratoriya ishi 3.2.	
Diffuziya va osmos hodisasi.....	149
Laboratoriya ishi 3.3.	
Tuzlarning erish issiqligini aniaqlash.....	152

Laboratoriya ishi 3.4	
Vodorod ionlari konsentratsiyasini aniqlash.....	156
Laboratoriya ishi 3.5.	
Bufer sistemalar.....	162
Laboratoriya ishi 3.6.	
Kimyoviy reksiya tezligiga tasir etuvchi omillarni o'rganish.....	168
Laboratoriya ishi 3.7.	
Adsorbsiya.....	172
Laboratoriya ishi 3.8.	
Elektrokimyoviy tahlil usullari.....	177
Laboratoriya ishi 3.9.	
Kolloid eritmalarни olinishi. Mitsellaning tuzilishi.....	183
Laboratoriya ishi 3.10.	
Kolloid eritmalarни elektrik xossalari.....	187
Laboratoriya ishi 3.11.	
Kolloid eritmalar xossalari va koagulyatsiyasi.....	189
Laboratoriya ishi 3.12.	
Gellar va iviqlarda sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar.....	193
IV – Bob. Talabalar mustaqil ta'lmini tashkil etish va ijrosini nazorati.....	196
ILOVA. Tahlil uchun zarur eritmalarни tayyorlash.....	208
Sifat tahlil uchun reaktiv eritmasini tayyorlash.....	213
Indikatorlar eritmasini tayyorlash.....	214
Ayrim buffer eritmalarни tayyorlash.....	216
Ayrim kislota, asos va tuzlarning dissotsialanish darajasi qiymatlari (0,1 N eritma, 18 ⁰ C).....	217
250 C da kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantasi qioymatlari.....	218
Ayrim tuzlarning 0,1 M eritmasida gidroliz darajasi va pH qiymatlari (18-25 ⁰ C).....	219
Ayrim elektrolit moddalarning eruvchanligi va eruvchanlik ko'paytmasi qiymatlari (18-25 ⁰ C).....	220
Haroratning turli qiymatlarda suvning zichligi (gr/sm3).....	221

200C da kislota, ishqor va ammiak eritmalarida zichlikning qiyma (gr/sm ³).....	221
Ayrim elementlarning nisbiy atom massa (Ar) lari.....	224
Standart oksidlanish-qaytarilish potensiallar (g-gaz, s-suyuq, q-qattiq).....	226
Muhim kompleks ionlarning barqarorlik konstantasi qiymatlari....	227

TABLE OF CONTENTS

Introduction	3
Part I. THEORETICAL FOUNDATIONS OF ANALYTICAL REACTIONS	
§ 1.1 Law of mass action. Chemical equilibriu.....	4
§ 1.2 Degree of electrolytic dissociation.....	6
§ 1.3 Dissociation of water. Hydrogen and hydroxide indices (pH and pOH)	8
§ 1.4 The role of pH in the course of analysis, measuring its value ...	10
§ 1.5 Buffer systems and their application in chemical analysis.....	12
§ 1.6 The role of salt hydrolysis in chemical analysi.....	16
§ 1.7 Solubility product.....	19
§ 1.8 The role of amphoteric hydroxides in chemical analysis	22
§ 1.9 Direction of exchange reactions.....	24
§ 1.10 Complex compounds in chemical analysis.....	25
§ 1.11 Redox reactions (redox reactions) in chemical analysis.....	29
§1.12 Colloidal solutions in chemical analysis.....	32
§1.13 Separation and concentration of substances in chemical analysis.....	38
Part II. LABORATORY WORKS IN ANALYTICAL CHEMISTRY	
Laboratory work №2.1	
Equipment and analysis technique. Vessels and reagents in chemical analysis.....	45
Laboratory work №2.2.	
Redox reactions.....	52
Laboratory work №2.3.	
Solutions. Ways of expressing their concentration.....	58
Laboratory work №2.4.	
Methods for conducting analytical reactions.....	62
Laboratory work №2.5.	
Classification of cations into analytical groups. Cations of the first group, their qualitative reactions.....	67

Laboratory work №2.6.	
General characteristics of the cations of the II analytical group and their qualitative reactions.....	73
Laboratory work № 2.7.	
Cations of the III analytical group and their qualitative reactions.....	77
Laboratory work №2.8	
Analysis of a mixture of cations of I-II-III analytical groups.....	85
Laboratory work № 2.9.	
Cations of the IV analytical group and their qualitative reactions....	89
Laboratory work № 2.10.	
Cations of the fifth analytical group and their qualitative reactions..	95
Laboratory work № 2.11.	
Classification of anions into analytical groups. Anions of the I-analytical group.....	99
Laboratory work № 2.12.	
General characteristics of the anions of the II analytical group.....	108
Laboratory work № 2.13.	
Anions of the III analytical group NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- ,	115
Laboratory work № 2.14.	
Analysis of a mixture of the anions of I-II-III analytical groups.....	121
Laboratory work № 2.15.	
Methods and task of quantitative analysis. Weight analysis	127
Laboratory work № 2.16.	
Volumetric method of quantitative analysis.....	135
Part III - LABORATORY WORKS IN PHYSICAL AND COLLOIDAL CHEMISTRY	
Laboratory work № 3.1.	
Methods for determining surface tension.....	144
Laboratory work № 3.2.	
The phenomena of diffusion and osmosis	149
Laboratory work № 3.3.	
Determination of the heat of dissolution of salts	152
Laboratory work № 3.4.	
Determination of the concentration of hydrogen ions	156

Laboratory work № 3.5.	
Buffer systems	162
Laboratory work № 3.6.	
Studying the factors affecting the rate of chemical reactions.....	168
Laboratory work № 3.7.	
Adsorption	172
Laboratory work № 3.8.	
Methods of electrochemical analysis.....	177
Laboratory work № 3.9.	
Preparation of colloidal solutions. Structure of a micelle.....	183
Laboratory work № 3.10.	
Electrical properties of colloidal systems.....	187
Laboratory work № 3.11.	
Properties, coagulation and protection of colloidal solutions.....	189
Laboratory work № 3.12.	
Chemical reactions in gels and jellies.....	193
Part IV. Organization of independent work of students and control of the results of their performance.....	196
Appendix. Preparation of solutions used in the course of analysis.....	208
Preparation of reagents for qualitative analysis.....	213
Preparation of indicator solutions.....	214
Preparation of the most important buffer mixtures.....	216
Degree of dissociation of some acids, bases and salts in 0.1 N. solutions (at 18°C).....	217
Dissociation constants of some weak electrolytes (at 25°C)	218
Degree of hydrolysis and pH values of 0.1 M solutions of some salts (at 18-25°C).....	219
Solubility and solubility product of some electrolytes (at 18-25°C)..	220
Density of water at different temperatures.....	221
Density of aqueous solutions of acids, alkalis and ammonia (at 20°C), g/cm ³	221
Relative atomic masses (Ar) of some elements (on the carbon scale).....	224
Standard redox potentials (g-gas; l-liquid, s-solid).....	226
The instability constants of the most important complex ions.....	227

Список использованной литературы

Основная литература

1. Цитович И.К., Курс аналитической химии, М. Высшая школа, 2007 г.
2. Пономарев В.Д., Аналитическая химия, в двух частях, М. Высшая школа, 2002 г.
3. Болдырев А.И., Физическая и коллоидная химия, М. Высшая школа, 1997
4. Хмельницкий Х.С., Физическая и коллоидная химия, М. Высшая школа, 2009 г.
5. Рыбакова Ю.С. Практикум по физической и коллоидной химии, М. Высшая школа, 2011 г.
6. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии, М. Высшая школа, 1980 г.

Зарубежная литература

1. "Fundamentals of Analytical chemistry 9E". F.James Holler, Stanley R. Crouch. 2013
2. "Introduction to Bioorganic Chemistry and Chemical Biology". David Van Vranken and Gregory Weiss. 2013

Дополнительная литература

1. Назаров Ш.Н. «Физик ва коллоид химия». Тошкент 2004 й.
2. Равич М.И., Шчербо Ш. «Физическая и коллоидная химия». Т. «Ўқитувчи» 1993 й.
3. Информационно технические средства: кинофильмы, слайды и рисунки, таблицы, компьютерные анимации и мультимедия.

Аминов Зайир, Арипова Мадина Халимджановна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*(учебное пособие для выполнения
лабораторных работ)*

Ташкент, Издательство “Fan ziyozi”, 2023, 240 стр

ООО “Издательство “Fan ziyozi”

Лицензия 3918. 18.02.2021.

Адрес: Ташкент, ул. Навои, 30

Директор издательство

И.Халилов

Редактор

Н. Шахназарова

Технический редактор

Л.Файзиев

ISBN: 978-9910-742-3-1-6

Подписано в печать 05.10.2023 г.

Формат 60x84_{1/16}. Печать офсетная.

Гарнитура Times New Roman.

Ус .п. л.: 15,0. Изд. п. л.: 15,0.

Тираж 100 экз. Заказ № 10/2.

Отпечатано в ООО « Согдиана идеал принт»
г. Самарканд, ул. Тонг, 55