

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра аналитической химии

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Модуль 1

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА АНАЛИЗА КАТИОНОВ I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (конспект)

Смысловой модуль 1

Учебно-методическое пособие
для преподавателей и студентов 2 курса
специальностей «Фармация» и «ТПКС»

Запорожье
2011

Учебно-методическое пособие **составили:**

доктор фармацевтических наук, профессор **С.А. Васюк**;
кандидат фармацевтических наук **А.С. Коржова**.

Рецензенты:

доктор фармацевтических наук, профессор, профессор кафедры фармацевтической химии **С. И. Коваленко**;
доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой токсикологической и неорганической химии **А. И. Панасенко**.

Модуль 1. Качественный анализ. Смысловой модуль 1. Теория и практика анализа катионов I–III аналитических групп (конспект) : учебно-методическое пособие для преподавателей и студентов 2 курса специальностей «Фармация» и «ТПКС») / сост. С. А. Васюк, А. С. Коржова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2011. – 20 с.

*Утверждено на заседании Центрального методического совета
Запорожского государственного медицинского университета
(протокол № 1 от 22.09.2011 г.)*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия изучается согласно утвержденной типовой программы 2010 года для студентов ВУЗов III-IV уровней аккредитации Украины для специальности 7.110202 «Технология парфюмерно-косметических средств», соответственно образовательно-квалификационной характеристики и образовательно-профессиональной программы подготовки специалистов, утвержденных приказом МОН Украины от 16.04.2003 года № 239.

Обучение осуществляется в соответствии с учебным планом подготовки специалистов по специальности «Технология парфюмерно-косметических средств», утвержденным приказом МЗ Украины № 932 от 07.12.2009 года.

Согласно учебного плана аналитическую химию изучают в III и IV семестрах.

Программа дисциплины структурирована на 3 модуля: модуль 1 – «Качественный анализ», модуль 2 – «Количественный анализ», модуль 3 – «Инструментальные методы анализа».

Модуль 1 состоит из трех смысловых модулей:

1. Теория и практика анализа катионов I–III аналитических групп.
2. Теория и практика анализа катионов IV–IV аналитических групп.
3. Теория и практика анализа анионов. Анализ смеси сухих солей.

Занятие № 1

1. ТЕМА: Правила работы и техника безопасности в химико-аналитической лаборатории. Введение в качественный анализ. Качественные реакции катионов I аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+), условия их выполнения.

2. ЦЕЛЬ: Усвоить правила работы и технику безопасности в химико-аналитической лаборатории, сформировать знания по основным понятиям и методам аналитической химии, химико-аналитическим свойствам соединений катионов I аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+) и умения выполнять и применять в анализе реакции катионов I аналитической группы.

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Уяснить основные понятия аналитической химии, сущность и задачи качественного анализа.

3.2. Познакомиться с правилами работы и техникой безопасности в химико-аналитической лаборатории, с выполнением основных операций химического анализа.

3.3. Научиться рассчитывать характеристики чувствительности аналитических реакций и оценивать чувствительность реакций на основе этих величин.

3.4. Изучить химико-аналитические свойства соединений катионов I аналитической группы и характерные реакции катионов.

3.5. Научиться выполнять качественные реакции катионов I аналитической группы (пробирочные, капельные, микрокристаллоскопические, реакции «сухим» путем) и применять эти реакции для обнаружения указанных катионов в лабораторных пробах и смесях.

3.6. Научиться оформлять лабораторную работу в журнале лабораторных работ.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент	3 мин
4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....	7 мин
4.3. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....	30 мин
4.4. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....	5 мин
4.5. Лабораторная работа.....	120 мин
4.6. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....	10 мин
4.7. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

5.1. Повторить теоретический материал из курса общей и неорганической химии: строение атома, электронно-структурные формулы элементов, периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева, общая характеристика и свойства s-элементов I группы, направление реакций ионного обмена, составление ионных уравнений, способы выражения концентрации растворов.

5.2. Изучить программный материал по данной теме согласно вопросам, приведенным ниже.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Предмет и задачи аналитической химии. Основные понятия аналитической химии.
2. Принципы и методы качественного анализа. Классификация методов анализа.
3. Что понимают под аналитическими признаками веществ?
4. Какие реакции называют аналитическими? Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Какого типа реакции используют в качественном анализе?
5. Способы выполнения аналитических реакций.
6. Типы аналитических реакций и реагентов. Что такое групповой реагент?
7. Понятие дробного анализа и систематического хода анализа. В чем отличие дробного анализа от систематического?
8. Характеристика чувствительности аналитических реакций (предельное разбавление, предельная концентрация, минимальный объем предельно разбавленного раствора, предел обнаружения (открываемый минимум)).
9. Различные аналитические классификации катионов по группам.
10. Кислотно-основная классификация катионов по группам (на чем основана, какие вещества применяются в качестве групповых реагентов).
11. Дайте общую характеристику катионов I аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+). Раскройте связь аналитических свойств катионов с электронным строением и положением в периодической системе Д.И. Менделеева соответствующих элементов. Что объединяет катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ в одну аналитическую группу? Почему на катионы I аналитической группы нет группового реагента?
12. Качественные реакции обнаружения катионов I аналитической группы и условия их проведения (см. п. 6).

5.3. Решить задачи:

Задача 1. Предельная концентрация ионов Hg^{2+} в растворе равна 1:25000. Минимальный объем исследуемого раствора, необходимый для открытия ртути(II) в виде тетратиоцианомеркурата(II) кобальта $Co[Hg(SCN)_4]$, равен 0,001 мл. Вычислите открываемый минимум.

Ответ: 0,04 мкг.

Задача 2. При определении микропримесей ионов никеля Ni^{2+} в водных растворах экстракционно-фотометрическим методом предельное разбавление раствора по ионам никеля равно $6,25 \cdot 10^6$ мл/г. Определите предельную концентрацию и молярную концентрацию предельно разбавленного раствора.

Ответ: $1,6 \cdot 10^{-7}$ г/мл; $2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Задача 3. Вычислите предельные концентрации ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} , если предельное отношение ионов $Zn^{2+}:Fe^{3+}$ равно 1:200, а открываемый минимум ионов цинка равен 0,1 мкг. Реакция протекает с каплей исследуемого раствора объемом 0,05 мл при добавлении к ней тетратиоцианомеркурата(II) аммония.

Ответ: $2 \cdot 10^{-6}$ г/мл; $4 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 9-32, 39-58, 121-131, 140-147.
2. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – С. 14-20.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 4-24.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 5-20, 149-166, 183-185.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 6-22, 288-291, 320-326, 344-353.

6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

При выполнении всех лабораторных работ каждый студент индивидуально выполняет **все** указанные реакции на ионы, соблюдая условия проведения реакций, и изучает свойства продуктов реакции (окраску раствора или осадка, растворимость осадков, устойчивость продуктов реакции, форму кристаллов и т. д.).

Характерные реакции катионов I аналитической группы

Реакции K^+ -ионов

1. Реакция с гидротартратом натрия или винной кислотой
2. Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия
3. Реакция с гексанитрокупратом(II) свинца и натрия (микрористалло-скопическая)
4. Реакция окрашивания пламени

Реакции Na^+ -ионов

1. Реакция с цинкуранилацетатом (микрористаллоскопическая)
2. Реакция с гексагидроксоантимонатом(V) калия
3. Реакция с метоксифенилуксусной кислотой
4. Реакция окрашивания пламени

Реакции NH_4^+ -ионов

1. Реакция с гидроксидами щелочных металлов
2. Реакция с реактивом Несслера
3. Удаление NH_4^+ -ионов
 - а). Разложение.
 - б). Связывание формальдегидом в гексаметилентетрамин.

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

- карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;
- контрольные вопросы;
- тесты.

Занятие № 2

1. ТЕМА: Качественные реакции катионов II (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) и III (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) аналитических групп.

2. ЦЕЛЬ: Сформировать знания по теоретическим основам сильных электролитов, по применению реакций образования и растворения осадков в качественном анализе, химико-аналитическим свойствам соединений катионов II (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) и III (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) аналитических групп и умения выполнять и применять в анализе реакции катионов II и III аналитической группы.

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

- 3.1. Усвоить основные положения теории сильных электролитов.
- 3.2. Изучить теоретические основы применения реакций образования и растворения осадков в качественном анализе.
- 3.3. Научиться решать расчетные задачи на основе правила произведения растворимости.
- 3.4. Закрепить знания по аналитическим классификациям катионов, особенно – по кислотно-основной классификации.
- 3.5. Изучить химико-аналитические свойства соединений катионов II и III аналитической группы и характерные реакции катионов.
- 3.6. Овладеть техникой выполнения качественных реакций катионов II и III аналитических групп.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

- 4.1. Организационный момент 3 мин
- 4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя)..... 7 мин
- 4.3. Коррекция исходного уровня знаний-умений..... 30 мин
- 4.4. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности)..... 5 мин
- 4.5. Лабораторная работа..... 120 мин
- 4.6. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов..... 10 мин
- 4.7. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию..... 5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретический материал из курса общей и неорганической химии: теория сильных электролитов; химическое равновесие в гетерогенной системе «осадок-раствор»; химические свойства элементов II A группы, а также серебра, ртути и свинца

согласно положению их в периодической системе; реакции окисления-восстановления на примерах превращения серебра и ртути.

5.2. Изучить программный материал по данной теме согласно вопросам, приведенным ниже.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Основные положения теории сильных электролитов и применение этой теории в качественном анализе.
2. Ионная сила растворов, активность ионов, коэффициент активности, связь между ними и расчет этих характеристик.
3. Гетерогенные равновесия в системе «осадок-раствор».
4. Способы выражения растворимости малорастворимого электролита.
5. Произведение растворимости малорастворимого электролита (термодинамическое и концентрационное). Взаимосвязь между растворимостью и произведением растворимости. Как по величине ПР можно судить о растворимости осадков?
6. Условие образования осадков. Факторы, влияющие на образование осадков и полноту осаждения.
7. Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых электролитов. Какое влияние оказывает на растворимость введение в раствор одноименных ионов? Что такое солевой эффект и как он объясняется на основе правила ПР?
8. Условия растворения осадков. Покажите на примерах растворения осадков в ходе анализа катионов II и III аналитических групп в результате связывания ионов осадка в малодиссоциирующее, комплексное или газообразное соединение.
9. Какие реагенты называют групповыми? Требования, предъявляемые к групповым реагентам.
10. Дайте химико-аналитическую характеристику катионов II и III аналитических групп.
11. Отвечают ли всем требованиям для групповых реагентов хлороводородная и серная кислоты? Почему II аналитическую группу катионов необходимо отделять в виде хлоридов из холодного раствора? Зачем нужно добавлять этиловый спирт при отделении катионов III аналитической группы?
12. Как на практике осуществить перевод сульфатов катионов III аналитической группы в раствор? На чем основана карбонизация сульфатов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ?
13. Как можно отличить осадки хлорида свинца от сульфата свинца?
14. Почему катион свинца нельзя полностью осадить с катионами II аналитической группы? Как его отделить от катионов III аналитической группы?
15. Какие сомнения могут возникнуть, если анализируемый на ион стронция раствор мутнеет сразу после прибавления гипсовой воды?
16. Почему при действии на соли бария дихроматом калия образуется хромат бария? Почему хромат бария растворяется в хлороводородной кислоте и не растворяется в уксусной кислоте? Мешают ли этой реакции катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} ?
17. Качественные реакции обнаружения катионов II и III аналитических групп и условия их проведения (см. п. 6).

5.3. Решить задачи:

Задача 1. Вычислите ионную силу раствора и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль хлорида железа(III) и 0,01 моль нитрата бария.

Ответ: 0,09; $a(\text{Fe}^{3+}) = 0,0018$ моль/л; $a(\text{Cl}^-) = 0,023$ моль/л;
 $a(\text{Ba}^{2+}) = 0,0037$ моль/л; $a(\text{NO}_3^-) = 0,015$ моль/л.

Задача 2. В 0,2 л насыщенного раствора сульфида серебра содержится $1,25 \cdot 10^{-15}$ г соли. Вычислите произведение растворимости сульфида серебра.

Ответ: $6,4 \cdot 10^{-50}$.

Задача 3. Выпадет ли осадок сульфата бария при сливании равных объемов $2 \cdot 10^{-4}$ М растворов хлорида бария и сульфата натрия?

Ответ: выпадет.

Задача 4. Вычислите, во сколько раз растворимость (в г/л) карбоната свинца в чистой воде превышает растворимость его в 0,01 М растворе карбоната натрия.

Ответ: 31650 раз.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 23-32, 148-182, 191-197, 444-451.
2. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – С. 51-70.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 96-107.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 16-20, 109-124, 167-168, 177-183, 206-215, 229-230, 232-233, 247-248.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 54-66, 84-108, 353-372.

6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

При выполнении лабораторной работы необходимо строго соблюдать правила ТБ работы в химической лаборатории

1. Работы с концентрированными кислотами и щелочами проводить под вытяжным шкафом.
2. Помнить, что соединения **ртути –ядовиты!**
3. Продукты, полученные при выполнении реакций на Ag^+ , Hg_2^{2+} -ионы, сливать в предназначенные склянки, находящиеся в вытяжном шкафу.

Общие реакции катионов II аналитической группы

1. С хлороводородной кислотой

Реакции Ag^+ -ионов
Реакции Hg_2^{2+} -ионов
Реакции Pb^{2+} -ионов

2. С гидроксидом натрия

Реакции Ag^+ -ионов
Реакции Hg_2^{2+} -ионов
Реакции Pb^{2+} -ионов

3. С раствором аммиака

Реакции Ag^+ -ионов
Реакции Hg_2^{2+} -ионов
Реакции Pb^{2+} -ионов

4. С сероводородом или сульфидами

Характерные реакции катионов II аналитической группы

Реакции Ag^+ -ионов

1. Реакция с йодидами
2. Реакция с хроматами
3. Реакция восстановления формальдегидом

Реакции Hg_2^{2+} -ионов

1. Реакции восстановления со $SnCl_2$ и медной пластинкой
2. Реакция с йодидами
3. Реакция с хроматами

Реакции Pb^{2+} -ионов

1. Реакция с йодидами
2. Реакция с хроматами

Общие реакции катионов III аналитической группы

1. С серной кислотой

Характерные реакции катионов III аналитической группы

Реакции Ba^{2+} -ионов

1. Реакция с родизонатом натрия (капельная реакция)
2. Реакция с дихроматом калия
3. Проба на окрашивание пламени

Реакции Sr^{2+} -ионов

1. Проба на окрашивание пламени
2. Реакция с родизонатом натрия (капельная реакция)

Реакции Ca^{2+} -ионов

1. Реакция с оксалатом аммония
2. Реакция с гексацианоферратом(II) калия
3. Проба на окрашивание пламени

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

- 7.1. Табличный фонд по теме занятия.
- 7.2. Учебные пособия:
 - справочник по аналитической химии.
- 7.3. ТС обучения и контроля:
 - карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;
 - контрольные вопросы;
 - тесты.

Занятие № 3

1. ТЕМА: Анализ смеси катионов I-III аналитических групп.

2. ЦЕЛЬ: Закрепить теоретические знания и выработать практические навыки самостоятельной работы по анализу катионов I-III аналитических групп; умения их применять для анализа смеси катионов I-III аналитических групп.

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

- 3.1. Научиться применять теоретические знания по анализу катионов I-III аналитических групп для решения практических задач.
- 3.2. Владеть методикой проведения систематического хода анализа катионов I-III групп по кислотно-основной классификации.
- 3.3. Научиться делать логические выводы по результатам работы и грамотно пользоваться схемой систематического хода анализа катионов I-III аналитических групп применительно к практической задаче.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

- 4.1. Организационный момент3 мин
- 4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....7 мин
- 4.3. Коррекция исходного уровня знаний-умений.....30 мин
- 4.4. Организация самостоятельной работы студентов (целевые указания преподавателя, техника безопасности).....5 мин
- 4.5. Лабораторная работа.....120 мин
- 4.6. Итоговый контроль: проверка результатов лабораторной работы и протоколов.....10 мин
- 4.7. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретический материал предыдущих занятий по аналитической химии: химико-аналитические свойства катионов I-III аналитических групп исходя из положения образующих их элементов в периодической системе Д. И. Менделеева;

качественные реакции катионов I-III аналитических групп; выполнение аналитических операций (осаждение, достижение полноты осаждения, центрифугирование, промывание осадков, растворение осадков ит.д.); систематический и дробный методы анализа.

5.2. Изучить программный материал по данной теме согласно вопросам, приведенным ниже.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Что положено в основу классифиции катионов на аналитические группы.
2. Преимущества и недостатки кислотно-основной классификации.
3. Химико-аналитические свойства соединений катионов I, II, III аналитических групп.
4. Какое значение имеют предварительные испытания в анализе смеси катионов?
5. На чем основан систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп по кислотно-основной классификации? В какой последовательности проводят анализ смеси катионов I-III аналитических групп? Какие катионы необходимо обнаружить в предварительных испытаниях?
6. Какие групповые реагенты и при каких условиях используют для отделения катионов II и III аналитических групп?
7. Как используют в анализе различия в растворимости хлоридов катионов II группы? Как отделить: а) $PbCl_2$ от $AgCl$ и Hg_2Cl_2 ? б) $AgCl$ от Hg_2Cl_2 ?
8. С какой целью осаждение сульфатов кальция, бария и стронция проводят в присутствии спирта или ацетона? Как отделить $PbSO_4$ от $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$?
9. С какой целью и каким образом сульфаты катионов III аналитической группы переводят в карбонаты? Почему при этом необходимо сливать маточный раствор?
10. Почему Ba^{2+} -ионы отделяют от Sr^{2+} и Ca^{2+} -ионов при помощи дихромата калия в присутствии ацетатной буферной смеси?
11. Какими характерными реакциями и при каких условиях можно обнаружить катионы I-III аналитических групп в ходе анализа?
12. Какие реакции используют для обнаружения Ba^{2+} -ионов в присутствии Ca^{2+} и Sr^{2+} -ионов? Можно ли для этого использовать реакцию с сульфатами или серной кислотой?
13. Можно ли обнаружить Ca^{2+} -ионы реакцией с оксалатом аммония в присутствии Sr^{2+} и Ba^{2+} -ионов?
14. Какой реакцией можно обнаружить Ca^{2+} -ионы в присутствии Sr^{2+} -ионов без отделения последнего?
15. В какой последовательности и какими реакциями можно обнаружить катионы в следующих смесях катионов I-III аналитических групп:
 - NH_4^+ , Ag^+ , Sr^{2+} ;
 - K^+ , Ag^+ , Ba^{2+} ;
 - Na^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} ;
 - NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{2+} ;
 - Na^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} ;
 - NH_4^+ , Ag^+ , Ba^{2+} ;
 - K^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} ;
 - Na^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} ;
 - Ag^+ , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} ;
 - Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} ;
 - NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} ;
 - K^+ , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} .

Литература:

1. Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 123-134, 140-147, 191-205, 444-451.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
3. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 20-27, 180-191, 199-215.
4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 320-327.

6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Каждый студент получает контрольную задачу в виде раствора, содержащего смесь катионов I-III аналитических групп. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп проводят по нижеприведенной схеме.

СХЕМА АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

I. Предварительные испытания

1. Органолептические исследования (агрегатное состояние, цвет, запах, pH и др.).
2. Обнаружение NH_4^+ -ионов (проводится в исходном растворе):

t°



а.п.* – 2-3 капли раствора

$\text{NH}_3 \uparrow$ обнаруживают с помощью красной лакмусовой бумажки, смоченной водой, и делают заключение о наличии или отсутствии NH_4^+ -ионов.

3. Обнаружение Ag^+ -ионов и Hg_2^{2+} -ионов реакцией восстановления с медной пластинкой:

зеркальное пятно (наличие Hg_2^{2+} -ионов)

а.п. + Cu

черно-серое пятно (наличие Ag^+ -ионов)

II. Систематический ход анализа

1. Обнаружение и отделение катионов I аналитической группы. Анализ смеси катионов I аналитической группы

1.1. Обнаружение катионов I аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}):

а.п. + 2-3 капли 2 М раствора HCl и 2-3 капли спирта (ацетона) → белый осадок.

1.2. Осаждение и отделение катионов II аналитической группы.

К 20-25 каплям исследуемого раствора добавляют 2-х кратный объем 2 М раствора HCl и столько же спирта (ацетона), образуется осадок, который отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей 2 капли 2 М раствора HCl:

осадок 1раствор 1

AgCl↓, Hg₂Cl₂↓, PbCl₂↓
K⁺, Na⁺, NH₄⁺

Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, (Pb²⁺),

(оставляют для последующего анализа)

1.3. *Отделение PbCl₂.*

К осадку 1 добавляют 1 мл дистиллированной воды, нагревают на кипящей водяной бане и горячим центрифугируют. При этом PbCl₂↓ переходит в раствор:

осадок 2раствор 2

AgCl↓, Hg₂Cl₂↓

Pb²⁺, Cl⁻

1.4. *Обнаружение Pb²⁺-ионов в растворе 2:*

- реакция с йодидом калия;
- реакция с хроматом калия.

1.5. *Отделение из осадка 2 Ag⁺-ионов и обнаружение Ag⁺ и Hg₂²⁺-ионов.*

Осадок 2 обрабатывают 5-6 каплями 6 М раствора аммиака. AgCl↓ растворяется с образованием [Ag(NH₃)₂]⁺-ионов. В присутствии Hg₂Cl₂↓ одновременно образуется черный осадок, который отделяют центрифугированием:

осадок 3раствор 3

HgNH₂Cl + Hg↓

[Ag(NH₃)₂]⁺, Cl⁻

Заключение о наличии Hg₂²⁺-ионов включает результаты предварительных испытаний.

Подтверждают наличие Ag⁺-ионов:

- реакция с йодидом калия;
- реакция с раствором HNO₃ (2-3 капли раствора 3 + 2-3 капли 2 М раствора HNO₃ → белый творожистый осадок).

2. *Обнаружение и отделение катионов III аналитической группы. Анализ смеси катионов III аналитической группы*

2.1. *Обнаружение катионов III аналитической группы:*

а.п. + 3-4 капли 1 М раствора H₂SO₄ и 2-3 капли спирта (ацетона) → белый осадок.

2.2. *Осаждение и отделение сульфатов катионов III аналитической группы.*

К 20-25 каплям раствора 1 добавляют 1,5 кратный объем 1 М раствора H₂SO₄ и столько же спирта (ацетона), смесь перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане. Осадок центрифугируют и промывают водой, к которой добавлено 2 капли 1 М раствора H₂SO₄:

осадок 4раствор 4

CaSO₄↓, SrSO₄↓, BaSO₄↓

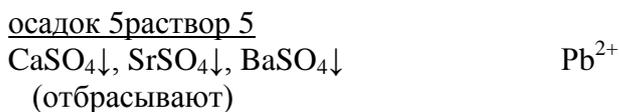
K⁺, Na⁺, NH₄⁺

(PbSO₄↓)

(оставляют для последующего анализа)

2.3. Удаление из осадка 4 Pb^{2+} -ионов.

Осадок 4 обрабатывают 30% раствором CH_3COONH_4 , нагревают на кипящей водяной бане и центрифугируют:

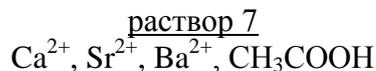


2.4. Перевод сульфатов катионов III аналитической группы в карбонаты и их растворение.

В фарфоровую чашку помещают осадок 5, приливают 2-3 мл насыщ. раствора Na_2CO_3 (K_2CO_3), нагревают смесь почти до кипения на плитке, сливают раствор с осадка. К оставшемуся осадку вновь прибавляют 2-3 мл насыщ. раствора Na_2CO_3 и вновь нагревают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока сливаемый раствор не перестанет давать реакцию на SO_4^{2-} -ионы (т.е. от прибавления к отдельной пробе раствора $BaCl_2$ и раствора HCl при $pH=3$ перестанет образовываться осадок). Осадок карбонатов отделяют центрифугированием и промывают водой:



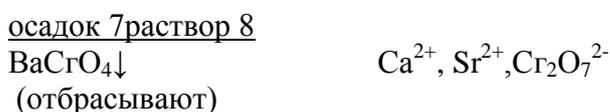
Осадок 6 растворяют в 2 М растворе CH_3COOH и обнаруживают катионы III аналитической группы:



2.5. Обнаружение и отделение Ba^{2+} -ионов:

- реакция с дихроматом калия.

Если Ba^{2+} -ионы присутствуют в растворе 7, то ко всему раствору 7 прибавляют 4-5 капель раствора CH_3COOH и раствор $K_2Cr_2O_7$. Смесь нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 2-3 минут, осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают:



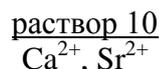
2.6. Удаление $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов.

Из раствора 8 осаждают катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} насыщ. раствором Na_2CO_3 (K_2CO_3), нагревая его на кипящей водяной бане в течение 10 мин и выпаривая до небольшого объема. Осадок отделяют, промывают водой.



2.7. Растворение карбонатов кальция и стронция.

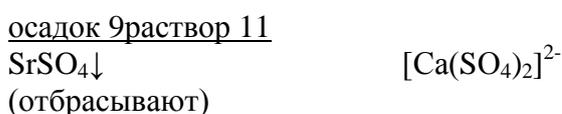
Осадок 8 растворяют в 2 М растворе CH_3COOH при нагревании на кипящей водяной бане:



2.8. *Обнаружение и отделение Sr^{2+} -ионов:*

- реакция с родизонатом натрия (капельная реакция);
- реакция с «гипсовой водой» (2-3 капли раствора 10 + 2-3 капли насыщ. раствора $\text{CaSO}_4 \rightarrow$ нагревание на кипящей водяной бане \rightarrow помутнение раствора).

При наличии Sr^{2+} -ионов их удаляют из раствора 10 кипячением в течение 10-15 мин с 1,5-кратным объемом насыщ. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с последующим центрифугированием:



2.9. *Обнаружение Ca^{2+} -ионов:*

- реакция с оксалатом аммония;
- реакция с гексацианоферратом(II) калия.

3. *Обнаружение катионов I аналитической группы*

3.1. *Обнаружение NH_4^+ -ионов:*

- реакция с реактивом Несслера.

В случае присутствия NH_4^+ -ионов в анализируемом растворе проводят их связывание.

3.2. *Связывание NH_4^+ -ионов и обнаружение K^+ -ионов.*

К 8-10 каплям раствора 4 прибавляют столько же 40%-го раствора формальдегида и 1 каплю фенолфталеина. Сюда же прибавляют по каплям раствор Na_2CO_3 до появления устойчивой розовой окраски. При образовании осадка смесь нагревают и центрифугируют. Осадок отбрасывают, к раствору прибавляют по каплям раствор CH_3COOH до исчезновения окраски, а реактивом Несслера в отдельной пробе проверяют отсутствие в нем NH_4^+ -ионов.

В полученном растворе открывают K^+ -ионы:

- реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия;
- реакция с гексанитрокупратом(II) свинца и натрия (микрористаллоскопическая).

3.3. *Связывание NH_4^+ -ионов и обнаружение Na^+ -ионов*

К 8-10 каплям раствора 4 прибавляют столько же 40%-го раствора формальдегида и 1 каплю фенолфталеина. Сюда же прибавляют по каплям раствор K_2CO_3 до появления устойчивой розовой окраски. При образовании осадка смесь нагревают и

центрифугируют. Осадок отбрасывают, к раствору прибавляют по каплям раствор CH_3COOH до исчезновения окраски, а реактивом Несслера в отдельной пробе проверяют отсутствие в нем NH_4^+ -ионов.

В полученном растворе открывают Na^+ -ионы:

- реакция с цинкуранилацетатом (микрорекристаллоскопическая).

На основании полученных результатов исследования делают вывод об обнаруженных катионах в исследуемом растворе.

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы;

– тесты.

Занятие № 4

1. ТЕМА: Семинарское занятие по теории и практике анализа катионов I-III аналитических групп.

2. ЦЕЛЬ: Сформировать системные знания по теории и практике анализа катионов I-III аналитических групп, проверить усвоение студентами пройденного материала и умение применять его в анализе и для решения расчетных задач.

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Проверить и закрепить знания по основным понятиям качественного анализа, зависимости химико-аналитических свойств соединений катионов I-III аналитических групп от положения соответствующих элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева, классификации катионов.

3.2. Проверить и систематизировать знания по теории растворов сильных электролитов, по применению закона действующих масс к гетерогенным равновесиям в системе «осадок-раствор», применению процессов осаждения и растворения осадков в химическом анализе.

3.3. Закрепить умения по решению расчетных задач, обоснованию и выбору условий разделения катионов I-III аналитических групп, условий проведения качественных реакций и анализа смеси катионов I-III аналитических групп.

3.4. Сформировать четкие представления о дробном анализе и систематическом ходе анализа и умения составлять схемы систематического хода анализа для смесей катионов I-III аналитических групп.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

4.1. Организационный момент3 мин

4.2. Постановка цели занятия и мотивация изучения темы занятия (вступительное слово преподавателя).....	7 мин
4.3. Выявление уровня знаний-умений (картированный и тестовый контроль).....	45 мин
4.4. Индивидуальное собеседование.....	80 мин
4.5. Тестовый контроль.....	25 мин
4.7. Проверка протоколов.....	15 мин
4.8. Заключительное слово преподавателя, указания к следующему занятию.....	5 мин

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретический материал предыдущих занятий по аналитической химии.
- 5.2. Повторить характерные реакции и анализ смеси катионов I-III аналитических групп.
- 5.3. Закрепить и систематизировать знания по теоретическим основам анализа катионов I-III аналитических групп в соответствии с предлагаемыми вопросами, решить приведенные ниже задачи.
- 5.4. Повторить тестовые задания занятий 1-3.

Вопросы по изученному разделу качественного анализа

I. Введение в качественный анализ

1. Предмет и задачи аналитической химии, основные понятия, принципы и методы качественного химического анализа.
2. Сущность и задачи качественного анализа. Классификация методов качественного анализа. Дробный и систематический анализ.
3. Химико-аналитические свойства соединений и их связь с положением соответствующих элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева.
4. Аналитические реакции, способы их выполнения. Характеристика чувствительности аналитических реакций и способы ее повышения. Специфические, селективные и групповые реакции и реагенты.

II. Теория растворов электролитов в аналитической химии

1. Основные положения теории сильных электролитов и применение этой теории в качественном анализе.
2. Ионная сила растворов, активность ионов, коэффициент активности, связь между ними и расчет этих характеристик.
3. Закон действующих масс и константа химического равновесия. Направление реакций и смещение химического равновесия.
4. Применение основных положений теории растворов и закона действующих масс для обоснования условий и выбора аналитических реакций обнаружения катионов I-III аналитических групп и анализа смеси этих катионов.

III. Гетерогенные равновесия в системе осадок-насыщенный раствор малорастворимого электролита

1. Применение закона действующих масс к равновесным системам осадок-насыщенный раствор малорастворимого электролита. Способы выражения

растворимости малорастворимого электролита. Произведение растворимости малорастворимого электролита.

2. Образование и растворение осадков, факторы, влияющие на эти процессы. Применение процессов осаждения в химическом анализе.
3. Примеры реакций образования и растворения осадков в ходе анализа катионов I-III групп. Для каких целей и при каких условиях проводят эти реакции?

IV. Химико-аналитические свойства и анализ катионов I-III аналитических групп

1. Аналитические классификации катионов, их достоинства и недостатки.
2. Кислотно-основная классификация. Принцип разделения катионов на аналитические группы и групповые реагенты. Дробный и систематический ход анализа.
3. Химико-аналитические свойства соединений катионов I-III аналитических групп по кислотно-основной классификации. Действие групповых реагентов, условия разделения катионов и переводение осадков в раствор. Растворимость хлоридов и сульфатов.
4. Качественные реакции катионов I аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+), II аналитической группы (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) и III аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) с общими реагентами: гидроксидом натрия, раствором аммиака, сероводородом и сульфидами. Реакции обнаружения катионов I-III аналитических групп. Условия выполнения этих реакций и применение в анализе.
5. Систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп по кислотно-основной классификации.

5.5. Решить задачи:

Задача 1. Рассчитайте молярную концентрацию раствора хлорида бария, если ионная сила раствора равна 0,09.

Ответ: 0,03 моль/л.

Задача 2. Вычислите ионную силу 5% раствора азотной кислоты ($\rho = 1$ г/мл).

Ответ: 0,79.

Задача 3. Вычислите, во сколько раз растворимость арсената алюминия в чистой воде меньше растворимости его в 0,025 М растворе хлорида аммония.

Ответ: 3,57 раза.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 9-61, 71-134, 140-147, 148-205, 444-451.
2. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – С. 14-32.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 96-107, 192-203.

5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 7-37, 109-126, 149-168, 174-183, 189-193, 199-209, 211-219, 229-230, 232-237.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 6-22, 34-38, 54-82, 84-108, 288, 320-327, 344-372.

6. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

6.1. Табличный фонд по теме занятия.

6.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

6.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы;

– тесты.