

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Кафедра аналітичної хімії

**ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ**

**Модуль 1**

**ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА АНАЛІЗУ КАТІОНІВ  
IV–VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП**

**Змістовний модуль 2**

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК  
для студентів 2 курсу спеціальності «Фармація»

Запоріжжя

2017

УДК 546.2-128.4.061(075.8)

Я 45

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМУ*

*(протокол № \_\_ від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 р.)*

*та рекомендовано для використання в освітньому процесі*

**Укладачі:**

*С. О. Васюк* - доктор фармацевтичних наук, професор;

*А. С. Коржова* - кандидат фармацевтичних наук, доцент;

*А. О. Донченко* – асистент.

**Рецензенти:**

*С. І. Коваленко* - доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри органічної і біоорганічної хімії;

*О. І. Панасенко* - доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри токсикологічної і неорганічної хімії.

**Якісний аналіз. Модуль 1.** Теорія і практика аналізу катіонів IV–VI аналітичних груп. Змістовний модуль 2 : навчально-методичний посібник для студентів 2 курсу спеціальності «Фармація» / уклад. : С. О. Васюк, А. С. Коржова, А. О. Донченко. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2017. – 92 с.



## ПЕРЕДМОВА

Аналітична хімія вивчається згідно затверджених типових програм 2010 року для студентів ВНЗ III-IV рівнів акредитації України для спеціальностей 7.12020101 «Фармація» і 7.12020104 «Технологія парфумерно-косметичних засобів».

Навчання здійснюється відповідно до навчальних планів підготовки фахівців за спеціальностями «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів», затверджених наказами МОЗ України № 542 від 08.07.2010 р. «Про внесення змін до Навчального плану підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» кваліфікації «провізор» у вищих навчальних закладах IV рівня акредитації за спеціальністю «Фармація», затвердженого наказом МОЗ від 07.12.2009 № 930» та № 544 від 08.07.2010 р. «Про внесення змін до Навчального плану підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» кваліфікації «провізор-косметолог» у вищих навчальних закладах IV рівня акредитації за спеціальністю «Технологія парфумерно-косметичних засобів», затвердженого наказом МОЗ від 07.12.2009 № 932».

Згідно навчального плану аналітичну хімію вивчають в III і IV семестрах.

Програма дисципліни структурована на 2 модуля: модуль 1 – «Якісний аналіз», модуль 2 – «Кількісний аналіз. Інструментальні методи аналізу».

Модуль 1 складається з трьох змістових модулів:

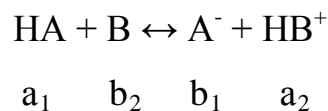
1. Теорія і практика аналізу катіонів I-III аналітичних груп.
2. Теорія і практика аналізу катіонів IV-IV аналітичних груп.
3. Теорія і практика аналізу аніонів. Аналіз суміші сухих солей.

У зв'язку з відсутністю навчальної літератури мовою навчання кафедрою аналітичної хімії створено навчально-методичні матеріали з кожного змістового модуля українською мовою.

## ПРОТОЛІТИЧНА ТЕОРІЯ КИСЛОТ І ОСНОВ

У 1929 р були сформульовані основні положення Протолітичної теорії кислот і основ Бренстеда-Лоурі, згідно якої *кислота є донором іонів водню, а основа - акцептором іонів водню.*

Кислоти і основи існують як сполучені пари:



Чим більшою спорідненістю до іону водню володіє речовина, тим вищі її основні властивості і навпаки.

*Кислоти* можуть бути:

- молекулярні (нейтральні) **HA**: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH.
- катіонні **BH<sup>+</sup>**: H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.
- аніонні **HA<sup>-</sup>**: HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, HC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>.

*Основи* можуть бути:

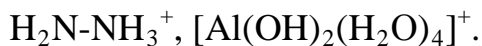
- молекулярні (нейтральні) **B**: NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, NaOH, H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>.
- катіонні **B<sup>+</sup>**: H<sub>2</sub>N-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, [Zn(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.
- аніонні **A<sup>-</sup>**: Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Речовини – переносники іонів водню називають *протолітами*. Речовини, здатні як віддавати, так і приймати іони водню, називають *амфолітами*

Амфолітами можуть бути:

- аніонні кислоти, вони ж аніонні основи **HA<sup>-</sup>**:  
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.
- нейтральні молекули **B**:  
[Al(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>0</sup>, [Zn(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>0</sup>.

– катіонні основи, вони ж катіонні кислоти  $\mathbf{B}^+$ :



### БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

*Буферними називаються розчини речовин, що не змінюють рН при розведенні і незначно змінюють його при додаванні невеликих кількостей сильних кислот і основ.*

Буферні розчини являють собою розчини слабких кислот і їх солей (кислотні буферні розчини), наприклад, ацетатний буфер ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ), форміатний буфер ( $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ ) або слабких основ і їх солей (основні буферні розчини), наприклад, аміачний буфер ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Здатність розчину підтримувати певне значення рН називається буферною дією. Буферна дія вимірюється буферною ємністю – кількістю еквівалентів кислоти або лугу, які потрібно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його рН на 1.

Розрахунок рН в розчинах сильних і слабких кислот, сильних і слабких основ, буферних систем і солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою проводять за наступними формулами:

*для сильних кислот:*  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

*для слабких кислот:*  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_a$

*для сильних основ:*  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$   
 $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$

*для слабких основ:*  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_b$

*для буфених розчинів:* 
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

*для солей, утворених слабкою*

*основою і слабкою кислотою:* 
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_w + \text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

де  $\text{pK}_a = -\lg K_a$ ;

$\text{pK}_b = -\lg K_b$ ;

$C_a$  – концентрація кислоти, моль/л;

$C_b$  – концентрація основи, моль/л.

## ГІДРОЛІЗ

Процес взаємодії розчиненої речовини з іонами, що утворюються при іонізації молекул розчинника під час цього процесу називається сольволизом. Гідроліз – окремий випадок сольволізу.

*Гідроліз – це взаємодія іонів розчиненої солі з іонами водню або гідроксильними групами води, в результаті якої утворюються слабкі електроліти: кислоти, основи, іони кислих або основних солей (основні солі часто випадають в осад).*

Гідролізу у водних розчинах підлягають солі, що містять катіони слабких основ і аніони слабких кислот. Солі, що містять катіони сильних основ і аніони сильних кислот, у водних розчинах практично не гідролізують. Як правило, при гідролізі змінюється рН розчину.

Процес гідролізу кількісно характеризується константою  $K_g$  і ступенем  $h_g$  гідролізу.

*Ступенем гідролізу називають число, що показує, яка частина від загальної кількості солі гідролізована, тобто перетворена дією води у відповідну кислоту або основу.*

Розрізняють наступні три види гідролізу.

*1. По катіону. Гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами, наприклад,  $NH_4Cl$*

$$K_r = \frac{K_w}{K_b}; \quad h_r = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{K_r}{C_{\text{соли}}}}$$

*2. По аніону. Гідроліз солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами, наприклад,  $CH_3COONa$*

$$K_r = \frac{K_w}{K_a}; \quad h_r = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{K_r}{C_{\text{соли}}}}$$

*3. По аніону і катіону. Гідроліз солей, утворених слабкими основами і слабкими кислотами, наприклад,  $CH_3COONH_4$*

$$K_r = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}; \quad h_r = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{K_r}$$

Гідроліз доходить до кінця (незворотний), якщо в результаті гідролізу випадає осад або виділяється газ.

## НЕВОДНІ РОЗЧИННИКИ

Сила кислот і основ залежить від розчинника.

Під неводними розчинниками розуміють рідкі однокомпонентні розчинники (виключаючи воду), змішані (багатокомпонентні) розчинники, як безводні, так і ті, що містять воду.

За характером участі в процесах кислотно-основної взаємодії, тобто їх донорно-акцепторним властивостям, розчинники класифікують наступним чином:



1. **Протолітичні**, протоновмісні розчинники:

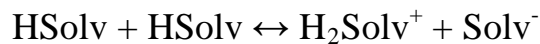
– протофільні (основні) розчинники володіють спорідненістю до іонів водню і утворюють ліоній. Вони знижують силу основ і дещо підвищують силу кислот ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{R-NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , диметилформамід та ін.)

– *протогенні (кислотні)* розчинники мають здатність віддавати іони водню, вони підвищують силу основ і знижують силу кислот ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та ін.)

– *амфіпротні (амфотерні)* розчинники здатні бути донорами і акцепторами іонів водню ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  та ін.). Вони знижують кислотність і основність речовин.

2. **Апротонні (апротні)** розчинники не віддають і не приймають іони водню ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$  та ін.).

Протонні неводні розчинники здатні до реакції самоіонізації (автопротолізу). При цьому одна молекула розчинника поводить себе подібно кислоті, виділяючи іон водню, а інша - подібно основі, приймаючи його:



Утворені при автопротолізі іони сольватованих іонів водню називаються іонами ліонію (кислота), аніони, які утворюються при цьому – іонами ліату (основа).

Процес автопротолізу характеризується величиною *іонного добутку* або *константи автопротолізу*  $K_s$ , що являє собою добуток концентрації іонів ліонію і ліату:

$$K_s = [\text{H}_2\text{Solv}^+] \cdot [\text{Solv}^-]$$

Розчинники можуть впливати на кислотно-основні властивості розчинених в них речовин. Ця дія може бути *нівелюючою* або *диференціюючою*.

**Нівелююча дія** розчинника проявляється у вирівнюванні сили розчинених в ньому протолітів.

Так, HCl у водних розчинах – сильна кислота, а CH<sub>3</sub>COOH – слабка. У розчині ж протолітного (основного) розчинника – розчину аміаку – обидві ці кислоти стають сильними.

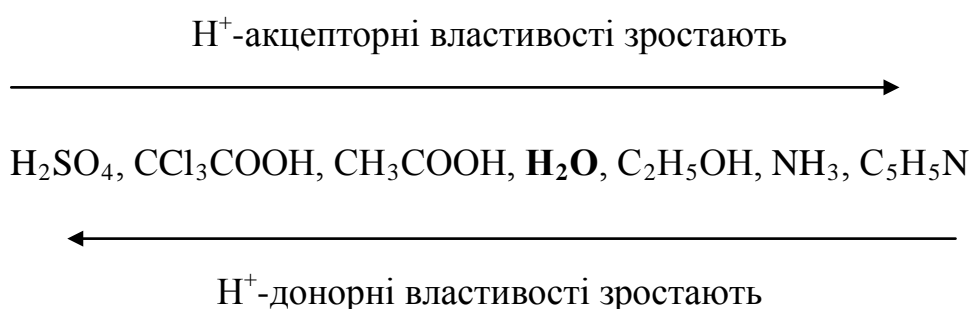
Протогенні розчинники можуть проявляти нівелюючу дію на розчинені в них основи. Наприклад, в водних розчинах NaOH – сильна основа, а NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O – слабка. В розчині протогенного (кислотного) розчинника – безводної сірчаної кислоти – обидві основи стають сильними.

В апротонних розчинниках нівелюючий ефект відсутній.

**Диференціююча дія** розчинника проявляється в збільшенні відмінностей в силі розчинених в ньому протолітів. Такі розчинники використовують для сумішей кислот або основ.

Так, в водному розчині HCl та HClO<sub>4</sub> є сильними кислотами. В розчині безводної оцтової кислоти – протогенного (кислотного) розчинника – вони стають слабкими з різною силою:  $K_a(\text{HCl}) \approx 10^{-7}$ ,  $K_a(\text{HClO}_4) \approx 10^{-4}$ .

За кислотно-основним (H<sup>+</sup>-донорними і H<sup>+</sup>-акцепторними) властивостями розчинники наближено розташовуються в наступний ряд:



Розчинники, які стоять в ряду лівіше води, є більш сильними донорами іонів водню, знижують силу кислот (диференціююча дія) і підвищують силу основ (нівелююча дія). Розчинники, які стоять в ряду правіше води, підвищують силу кислот (нівелююча дія) і знижують силу основ (диференціююча дія).

## Заняття № 5

**1. ТЕМА:** Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ). Аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи.

**2. МЕТА:** Сформувати знання з теоретичних основ застосування протолітичних рівноваг в якісному аналізі, хіміко-аналітичних властивостей сполук катіонів IV аналітичної групи ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ) і вміння виконувати і застосовувати в аналізі якісні реакції катіонів IV аналітичної групи.

### 3. ЦІЛЬОВІ ЗАВДАННЯ:

3.1. Вивчити теоретичні основи застосування протолітичних рівноваг в якісному аналізі.

3.2. Вивчити хіміко-аналітичні властивості, якісні реакції і аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ).

3.3. Навчитися розраховувати рН в розчинах кислот, основ, гідролізуюючих солей, буферних систем, ступінь і константу гідролізу.

3.4. Оволодіти технікою виконання якісних реакцій катіонів IV аналітичної групи.

3.5. Навчитися аналізувати суміш катіонів IV аналітичної групи дробовим методом.

### 4. ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ:

4.1. Організаційний момент .....3 хв

- 4.2. Постановка мети заняття і мотивація вивчення теми заняття (вступне слово викладача).....7 хв
- 4.3. Корекція вихідного рівня знань-умінь .....30 хв
- 4.4. Організація самостійної роботи студентів (цільові вказівки викладача, техніка безпеки)..... 5 хв
- 4.5. Лабораторна робота.....120 хв
- 4.6. Підсумковий контроль: перевірка результатів лабораторної роботи та протоколів .....10 хв
- 4.7.Заключне слово викладача, вказівки до наступного заняття .....5 хв

## 5. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ:

5.1. Повторити теоретичний матеріал з курсу загальної та неорганічної хімії: фізичні і хімічні властивості р-елементів (алюмінію, олова, миш'яку) і d-елементів (хрому та цинку); протолітичну теорію кислот і основ, типи протолітів; амфотерність на прикладі гідроксидів алюмінію, хрому, цинку; реакції окислення-відновлення на прикладах перетворення сполук хрому, миш'яку, олова.

5.2. Вивчити програмний матеріал з даної теми згідно питань, наведених нижче.

### Учбові питання для самопідготовки студентів

1. Протолітичні рівноваги в водних розчинах електролітів. Які протолітичні рівноваги мають місце в розчинах наступних сполук:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ? До якого типу протолітів (молекулярні, катіонні, аніонні кислоти або основи, амфоліти) можна віднести ці сполуки? Що таке сполучена кислотно-основна пара?

2. Взаємозв'язок між величинами констант кислотності або основності, показниками цих констант і силою кислоти або основи.

Визначте: а) найсильнішу і найслабшу кислоту: борна, синильна, оцтова; б) найсильнішу і найслабшу основу: розчин аміаку, анілін, дифеніламін.

3. Розрахунок рН у водних розчинах сильних і слабких кислот, сильних і слабких основ, буферних систем і солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою.

4. Буферні розчини, протолітичні рівноваги в них, буферна ємність. Наведіть приклади буферних розчинів, які використовують в якісному аналізі.

5. Сольволіз, гідроліз. Гідроліз з точки зору протолітичної теорії кислот і основ. Кількісна характеристика гідролізу. Запишіть реакції гідролізу і визначте реакцію середовища в розчинах солей  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $Na_2CO_3$ .

6. Значення гідролізу в якісному аналізі. Що відбувається при нагріванні розчину, що містить  $NaCrO_2$ ,  $Na_2ZnO_2$ ,  $NaAlO_2$ ? Яка реакція йде при нагріванні  $NaAlO_2$  з  $NH_4Cl$ ? Як ці реакції використовують в аналізі катіонів IV аналітичної групи?

7. Охарактеризуйте аналітичні властивості катіонів IV аналітичної групи на підставі положення їх елементів у періодичній системі Д. І. Менделєєва. Які хіміко-аналітичні властивості катіонів ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $As^{III}$ ,  $As^V$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{IV}$ ) стали основою для виділення їх в IV аналітичну групу за кислотно-основним методом?

8. Обґрунтуйте умови відділення катіонів IV аналітичної групи.

9. Якісні реакції виявлення катіонів IV аналітичної групи і умови їх проведення (див. п. 6).

10. Чи можна дробним методом виявити катіон хрому (III), діючи надлишком  $NaOH$  в присутності  $H_2O_2$ ?

11. Поясніть, в яких випадках визначення сполук миш'яку проводять на основі реакції відновлення до арсіну? Як можна виявити  $AsH_3$ ?

12. Чи можливо визначення катіонів  $Al^{3+}$  та  $Zn^{2+}$  нітратом кобальту при їх спільній присутності?

13. У чому особливості дробного і систематичного аналізу катіонів IV аналітичної групи? Які катіони, в якій послідовності і якими реакціями відділяють при систематичному ході аналізу?

14. Якісні реакції виявлення катіонів IV аналітичної групи і умови їх проведення (див. п. 6).

### 5.3.Вирішити задачі:

**Задача 1.** Визначте рН 0,1 М розчинів соляної кислоти і гідроксиду натрію. Покажіть, як він зміниться при розведенні розчинів у 100 разів.

Відповідь: 1; 13; 3; 11.

**Задача 2.** Визначте рН 1 М розчину фенолу.

Відповідь: 5.

**Задача 3.** Визначте рН буферної суміші, що містить 0,01 моль мурашиної кислоти і 0,2 моль формиату калію.

Відповідь: 5,05.

**Задача 4.** Визначте константу і ступінь гідролізу 0,01 М розчину формиату калію, якщо  $K(\text{НСООН}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ .

Відповідь:  $5,5 \cdot 10^{-11}$ ;  $7,45 \cdot 10^{-3}\%$ .

### 5.4. Приклад вирішення задач:

**Задача 1.** Розрахуйте рН 0,01 М розчину формиату калію.

**Рішення.** Форміат-іон – аніонна основа, тому використовуємо формулу для розрахунку рН слабких основ:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_b$$

З «Довідника з аналітичної хімії»:  $\text{pK}_a(\text{НСООН}) = 3,75$ .

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 + \frac{1}{2} \lg 0,01 = 7 + 1,88 + \frac{1}{2} \cdot (-2) = 7,88.$$

Відповідь: 7,88.

**Задача 2.** Розрахуйте рН 0,01 М водного розчину ацетату амонію.

**Рішення.** Ацетат амонію - сіль, утворена слабкою основою і слабкою кислотою. Гідроліз цієї солі у водному розчині протікає як по катіону, так і по аніону, тому для розрахунку рН використовуємо формулу:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_w + \text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

З «Довідника з аналітичної хімії»:

$$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76;$$

$$\text{pK}_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,76.$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 4,76 - 4,76) = 7.$$

Відповідь: 7.

**Задача 3.** Визначте концентрацію  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  та рН розчину, отриманого при змішуванні 50 мл 0,2 М розчину оцтової кислоти і 30 мл 0,1 М розчину ацетату натрію.

**Рішення.** Оскільки розчин містить слабку кислоту і поєднану з нею основу, то він являє собою буферну систему, рН якої можна розрахувати за формулою:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

З «Довідника з аналітичної хімії»:  $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ .

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 4,76 + \lg \frac{0,1 \cdot 30}{0,2 \cdot 50} = 4,76 + \lg 0,3 = 4,24 ;$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,24} = 5,79 \cdot 10^{-5} ;$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{5,79 \cdot 10^{-5}} = 1,73 \cdot 10^{-10} .$$

Відповідь: 4,24;  $5,79 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,73 \cdot 10^{-10}$ .

**Задача 4.** Визначте константу і ступінь гідролізу 0,01 М розчину арсеніту натрію  $\text{NaAsO}_2$ , якщо  $K(\text{HAsO}_2) = 5,8 \cdot 10^{-10}$ .

**Рішення.** Сіль  $\text{NaAsO}_2$  гідролізується по аніону, тому:

$$K_r = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5,8 \cdot 10^{-10}} = 1,72 \cdot 10^{-5} ; h_r = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{5,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01}} = 4,15 \cdot 10^{-2} .$$

Або  $h_r = 4,15\%$ .

Відповідь:  $1,72 \cdot 10^{-5}$ ; 4,15%.



### 5.5. Опрацювати тестові завдання:

1. Вкажіть, з якими катіонами IV-VI аналітичних груп гексаціаноферрат (II) калію утворює білий осад:

- A. Цинку.\*
- B. Кадмію.
- C. Алюмінію.
- D. Ртуті(II).
- E. Марганцю.

2. Які іони IV аналітичної групи після дії групового реагенту утворюють жовтий осад при нагріванні з молібденовою рідиною:

- A. Арсенат-іони.\*
- B. Хромат-іони.
- C. Арсеніт-іони.
- D. Станнат-іони.
- E. Цинкат-іони.

3. Про присутність яких катіонів можна зробити висновок, якщо фільтрувальний папір, просочений розчином нітрату кобальту і досліджуваним розчином, після спалювання дає попіл синього кольору:

- A. Алюмінію.\*
- B. Хрому(III).
- C. Цинку.
- D. Нікелю.
- E. Стибію.

4. Які катіони при додаванні надлишку луку осаду не утворюють, але при кип'ятінні випадає сіро-зелений осад:

- A. Хрому(III).\*

- V. Нікелю.
- C. Кобальту.
- D. Міді.
- E. Марганцю.

5. Які катіони містить розчин, якщо при додаванні дитизона у присутності луку спостерігається рожеве забарвлення водного і хлороформного шарів:

- A. Цинку.\*
- B. Кадмію.
- C. Олова(II).
- D. Свинцю.
- E. Міді.

6. Які катіони з сірководнем у присутності хлористоводневої кислоти утворюють бурий осад:

- A. Олова(II).\*
- B. Миш'яку (III).
- C. Стибію (V).
- D. Марганцю.
- E. Стибію (III).

7. Які катіони утворюють білий осад з сульфідом натрію:

- A. Цинку.\*
- B. Стибію (III).
- C. Миш'яку (III).
- D. Марганцю.
- E. Миш'яку (V).

8. Які катіони при нагріванні з надлишком лугу і пероксиду водню осаду не утворюють, але розчин набуває жовтого забарвлення:

- A. Хрому(III).\*
- B. Олова(II).
- C. Олова(IV).
- D. Кобальту.
- E. Миш'яку(III).

9. Які катіони з солями ртуті (II) утворюють чорний осад:

- A. Олова(II).\*
- B. Олова(IV).
- C. Вісмуту.
- D. Заліза(III).
- E. Кадмію.

10. Про присутність яких катіонів можна зробити висновок, якщо фільтрувальний папір, просочений розчином нітрату кобальту і досліджуваним розчином, після спалювання дає попіл зеленого кольору:

- A. Цинку.\*
- B. Алюмінію.
- C. Нікелю.
- D. Хрому(III).
- E. Вісмуту.

11. Які катіони дають позитивну крапельну реакцію з алізарином в присутності гексаціаноферрата (II) калію:

- A. Алюмінію.\*
- B. Магнію.
- C. Нікеля.
- D. Вісмуту.

Е. Стибію(V).

12. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів цинку екстракційним методом:

- А. Дитизон.\*
- В. 8-оксихінолін.
- С. Гексаціаноферрат(II) калію.
- Д. Гексаціаноферрат(III) калію.
- Е. Дифенілкарбазон.

13. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів алюмінію екстракційним методом:

- А. Дитизон.\*
- В. 8-оксихінолін.
- С. Гексаціаноферрат(II) калію.
- Д. Гексаціаноферрат(III) калію.
- Е. Реактив Іллінського.

14. Для виявлення арсину, що виділяється при відновленні сполук миш'яку, застосовують:

- А. Хлорид ртуті(II).\*
- В. Хлорид ртуті(I).
- С. Ацетат свинцю.
- Д. Молібденову рідину.
- Е. Магнезіальну суміш.

15. До розчину в пробірці додали металевий цинк, розбавлену сірчану кислоту, вставили грудочку свинцевої вати, зверху помістили смужку фільтрувального паперу, змоченого розчином нітрату срібла. Згодом на папері з'явилася сіра пляма. Які катіони присутні в досліджуваному розчині:

- A. Миш'яку (III).\*
- B. Стибію(III).
- C. Олова(II).
- D. Ртуті(II).
- E. Ртуті(I).

16. Катіони IV аналітичної групи осаджуються груповим реактивом 2 М розчином гідроксиду натрію в еквівалентній кількості у вигляді гідроксидів, за винятком:

- A. Іонів миш'яку.\*
- B. Іонів олова.
- C. Іонів хрому.
- D. Іонів цинку.
- E. Іонів алюмінію.

17. Після дії на катіони IV аналітичної групи пероксидом водню в лужному середовищі утворюються їх аніони у вищій ступіні окислення. Додавання хлориду амонію до слаболужної реакції середовища осаджує із розчину:

- A.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  та  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  \*
- B.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  та  $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- C.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  та  $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- D.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$
- E.  $\text{Sn}(\text{OH})_4$

18. До досліджуваного розчину додали надлишок 6 М розчину гідроксиду натрію і 3% -го розчину пероксиду водню. Розчин при нагріванні набув жовтого забарвлення. Це свідчить про присутність катіонів:

- A. Хрому(III).\*
- B. Олова(II).
- C. Алюмінію.

- D. Цинку.
- E. Свинцю.

19. У розчині присутні катіони цинку і алюмінію. Вкажіть реагент, який дозволяє визначити в цьому розчині катіони цинку:

- A. Калію гексаціаноферрат(II).\*
- B. Натрію гідроксид.
- C. Калію йодид.
- D. Натрію родізонат.
- E. Натрію гідрофосфат.

20. Вкажіть, для виявлення якого катіона не використовують окиснювально-відновні реакції:

- A. Цинку.\*
- B. Олова(II).
- C. Хрому(III).
- D. Миш'яку(V).
- E. Миш'яку (III).

21. Вкажіть груповий реагент для відділення катіонів VI аналітичної групи в систематичному ході аналізу:

- A. Надлишок конц. розчину аміаку.\*
- B. Розчин сірчаної кислоти.
- C. Надлишок розчину натрію гідроксиду.
- D. Розчин хлороводневої кислоти.
- E. Надлишок розчину натрію гідроксиду і 3%-й розчин пероксиду водню.

22. У якісному аналізі при дії надлишку групового реагенту гідроксиду натрію на солі алюмінію утворюються:

- A. Натрію гексагідроксоалюмінат.\*
- B. Алюмінію гідроксид.
- C. Основні солі алюмінію.
- D. Оксид алюмінію.
- E. Хлорид алюмінію.

23. Вкажіть, яка суміш речовин не є буферним розчином:

- A. Гідроксид натрію і хлорид натрію.\*
- B. Оцтова кислота і ацетат натрію.
- C. Аміак і хлорид амонію.
- D. Натрію карбонат і натрію гідрокарбонат.
- E. Натрію гідрофосфат і натрію дигідрофосфат.

24. Вкажіть, з яким реагентом визначають катіони цинку:

- A. Дитизон.\*
- B. Розчин аміаку.
- C. Алізарин.
- D. Карбонати лужних металів.
- E. Персульфат амонію.

25. Яку кількість досліджуваного розчину необхідно взяти для проведення якісного аналізу на катіони полумікрометодом:

- A. 1,0 мл.\*
- B. 0,5 мл.
- C. 2,0 мл.
- D. 1,5 мл.
- E. 5,0 мл.

26. Надхромовая кислота, що утворюється при окисненні хрому, у водних розчинах нестійка і розкладається. Вкажіть, який розчинник використовують для її екстракції:

- A. Ізоаміловий спирт з ефіром.\*
- B. Хлороформ.
- C. Бензол.
- D. Нітробензол.
- E. Ізопропіловий спирт.

27. Реакція катіонів алюмінію з нітратом кобальту (утворення «тенарової сині») за технікою виконання відноситься до:

- A. Пірохімічних реакцій.\*
- B. Крапельних реакцій.
- C. Мікрокристалоскопічних реакцій.
- D. Газовиділяючих реакцій.
- E. Пробірочних реакцій.

28. При виявленні катіонів алюмінію за утворенням «тенарової сині» смужку фільтрувального паперу змочують розведеним розчином:

- A. Нітрату кобальту. \*
- B. Нітрату кадмію.
- C. Нітрату міді.
- D. Сульфату кобальту.
- E. Хлориду кобальту.

29. При виявленні катіонів цинку за утворенням «зелені Рінмана» смужку фільтрувального паперу змочують розведеним розчином:

- A. Нітрату кобальту.\*
- B. Нітрату кадмію.
- C. Нітрату міді.



D. Сульфїту кобальту.

E. Хлориду кобальту.

30. При виявленні катіонів алюмінію в присутності заважаючих катіонів за реакцією з алїзарином реакцію слід проводити на фільтрувальному папері, попередньо просоченому розчином:

A. Гексаціаноферрата(II) калію.\*

B. Гексаціаноферрата(III) калію.

C. Тіоціаната амонію.

D. Сульфїду натрію.

E. Карбонату натрію.

31. Виявити мікрокількості миш'яку можна, відновивши його до арсїну.

В якості відновника використовують:

A. Цинк.\*

B. Залїзо.

C. Мідь.

D. Срібло.

E. Ртуть.

32. За кислотно-основною класифікацією до катіонів IV аналітичної групи відносяться:

A.  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $As^{III}$ ,  $As^V$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{IV}$ \*

B.  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $As^{III}$ ,  $As^V$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{IV}$

C.  $Zn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $As^{III}$ ,  $As^V$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{IV}$

D.  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $As^{III}$ ,  $As^V$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^V$

E.  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $As^{III}$ ,  $As^V$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{IV}$

33. Груповим реагентом на катіони IV аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією є:

- A. Надлишок 2 М розчину NaOH в присутності  $H_2O_2$ .\*
- B. Надлишок 2 М розчину NaOH.
- C. Надлишок 0,2 М розчину NaOH в присутності  $H_2O_2$ .
- D. Эквивалентный объем 2 М розчину NaOH в присутності  $H_2O_2$ .
- E. Надлишок 2 М розчину NaOH в присутності етанолу.

34. Найбільш чутливою реакцією виявлення миш'яку (дозволяє виявити 0,001-0,1 мг миш'яку) є:

- A. Реакція відновлення до арсіну.\*
- B. Реакція з сульфідом натрію.
- C. Реакція з молібденовою рідиною.
- D. Реакція з магnezіальною сумішшю.
- E. Реакція з нітратом срібла.

35. Невелику кількість сполук миш'яку відкривають дуже чутливою реакцією відновлення до арсіну, який ідентифікують реакцією з:

- A. Нітратом срібла.\*
- B. Йодидом калію.
- C. Ацетатом свинцю.
- D. Молібдатом амонію.
- E. Сульфідом натрію.

36. Невелику кількість сполук миш'яку відкривають дуже чутливою реакцією відновлення до арсіну, який ідентифікують реакцією з:

- A. Хлоридом ртуті(II).\*
- B. Йодидом калію.
- C. Хлоридом ртуті(I).
- D. Молібдатом амонію.
- E. Сульфідом натрію.

37. Реакцію виявлення катіонів цинку за реакцією з дитизоном слід проводити в присутності:

- A. Розчину гідроксиду натрію.\*
- B. Розчину хлороводневої кислоти.
- C. Ацетатного буферного розчину.
- D. Розчину сірчаної кислоти.
- E. Етанолу.

38. Які катіони знаходяться в розчині, якщо при дії розчину аміаку утворюється білий осад, розчинний в надлишку реагенту:

- A. Цинку.\*
- B. Стибію(V).
- C. Марганцю.
- D. Заліза(II).
- E. Вісмуту.

39. Які катіони знаходяться в розчині, якщо при дії розчину гідроксиду натрію випадає білий осад, розчинний в надлишку реагенту:

- A. Олова(II).\*
- B. Вісмуту.
- C. Магнію.
- D. Марганцю.
- E. Ртуті(II).

40. Які катіони знаходяться в розчині, якщо при дії розчину гідроксиду натрію випадає білий осад, розчинний в надлишку реагенту:

- A. Алюмінію.\*
- B. Срібла.
- C. Магнію.
- D. Марганцю.

Е. Стибію(III).

41. Які катіони знаходяться в розчині, якщо при дії розчину гідроксиду натрію випадає забарвлений осад, розчинний в надлишку реагенту:

А. Хрому.\*

В. Вісмуту.

С. Цинку.

Д. Марганцю.

Е. Свинцю.

42. При дії на катіони олова (II) сірководневої води утворюється осад:

А. Темно-коричневого кольору.\*

В. Жовтого кольору.

С. Помаранчевого кольору.

Д. Чорного кольору.

Е. Червоного кольору.

43. При дії на катіони олова (IV) сірководневої води утворюється осад:

А. Жовтого кольору.\*

В. Темно-коричневого кольору.

С. Помаранчевого кольору.

Д. Чорного кольору.

Е. Червоного кольору.

### Література:

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикро-анализа. – М.: Химия, 1973. – С. 98-121, 228-272, 316-327, 339-344, 401-409, 419-432.

2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

3. 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. 117-138.

4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 37-43, 46-63, 216-222, 230-231, 237-245.

5. Практикум по аналитической химии / Под ред. В.Д. Понома-рева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 28-32, 48-49, 54-55, 62-66.

6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 110-145, 372-383.

## 6. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

**При виконанні лабораторної роботи необхідно суворо дотримуватися правил ТБ роботи в хімічній лабораторії**

1. Пам'ятати, що **сполуки миш'яку - отруйні!**
2. Реакції відновлення сполук миш'яку до арсену проводити тільки у витяжній шафі при включеній тязі!
3. Продукти, отримані при виконанні реакцій на  $As^{III}$  і  $As^V$ -іони, зливати в призначені склянки, що знаходяться в витяжній шафі.

### **Загальні реакції катіонів IV аналітичної групи**

#### **1. З гідроксидами лужних металів**

*Виконання реакції.* У дві пробірки вміщують по 3-4 краплі розчину досліджуваного іона, додають по 1-2 краплі розчину NaOH. Спостерігають утворення осадів і вивчають їх розчинність в NaOH і HCl.

## 2. З розчином аміаку

*Виконання реакції.* У дві пробірки вміщують по 3-4 краплі розчину досліджуваного іона, додають по 1-2 краплі розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Спостерігають утворення осадів і вивчають їх розчинність в  $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{HCl}$ .

### Характерні реакції катіонів IV аналітичної групи

#### Реакції $\text{Al}^{3+}$ -іонів

##### 1. Реакція з нітратом кобальту (утворення «тенарової сині»)

*Виконання реакції.* На смужку фільтрувального паперу поміщають послідовно по 1-2 краплі  $\text{Al}^{3+}$ -іонів і  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Папір висушують, поміщають у фарфоровий тигель і озолують. Фіксують колір золи.

##### 2. Реакція з алізарином

*Виконання реакції.* На смужку фільтрувального паперу поміщають 1-2 краплі  $\text{Al}^{3+}$ -іонів. Папір тримають 1-2 хв в парах аміаку – над склянкою з концентрованим розчином аміаку, при цьому на папері утворюється гідроксид алюмінію. На пляму наносять краплю розчину алізарину і знову тримають папір в парах аміаку. Папір підсушують, наносять на нього 1-2 краплі розчину оцтової кислоти. Спостерігають зміну забарвлення плями.

Реакцію з алізарином дають багато інших катіонів. При наявності в суміші інших катіонів на смужку паперу поміщають 1-2 краплі досліджуваного розчину, додають краплю розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , витримують папір в парах аміаку, наносять краплю алізарину, а потім, після підсушування, 1- 2 краплі оцтової кислоти. У присутності катіонів  $\text{Al}^{3+}$  з'являється забарвлення, що обромовує пляму, отриману від нерозчинних гексаціаноферратів (II) катіонів інших груп.

## Реакції $\text{Cr}^{3+}$ -іонів

### 1. Дія окисників ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в лужному середовищі

*Виконання реакції.* У пробірку з 2-3 краплями розчину  $\text{Cr}^{3+}$ -іонів додають по краплях 2 М розчин  $\text{NaOH}$  до повного розчинення осаду  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , який утворився від перших крапель розчину  $\text{NaOH}$ . Відмічають колір розчину. До отриманого розчину хроміт-іонів ( $\text{CrO}_2^-$ ) додають 2-3 краплі 3%-ного розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Отриману суміш нагрівають і спостерігають утворення  $\text{CrO}_4^{2-}$ -іонів. Відмічають колір розчину.

#### а) виявлення $\text{CrO}_4^{2-}$ іонів солями барію або свинцю

*Виконання реакції.* До 2-3 крапель отриманого в п.1 розчину додають 2-3 краплі розчину, що містить іони барію або свинцю. Спостерігають випадіння осаду.

#### б) виявлення $\text{CrO}_4^{2-}$ -іонів переведенням їх у надхромову кислоту

*Виконання реакції.* Після охолодження розчину  $\text{CrO}_4^{2-}$ -іонів, отриманого при окисненні  $\text{Cr}^{3+}$ -іонів пероксидом водню, додають 1 М розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до переходу жовтого забарвлення в помаранчеве. В іншій пробірці готують суміш з рівних невеликих обсягів 1 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , суміші ефіру з ізоаміловим спиртом та 3%-го розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вміст обох пробірок змішують, енергійно струшують і спостерігають забарвлення органічної фази, обумовлене утворенням надхромової кислоти  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ . Відмічають колір органічної фази.

Реакція окиснення  $\text{Cr}^{3+}$  з  $\text{H}_2\text{O}_2$  специфічна і дозволяє виявити  $\text{Cr}^{3+}$ -іони в присутності всіх інших катіонів.

## Реакції $\text{Zn}^{2+}$ -іонів

### **1. Реакція з гексаціаноферратом (II) калію**

*Виконання реакції.* У дві пробірки вміщують по 3-4 краплі розчину  $Zn^{2+}$ -іонів і стільки ж крапель розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Спостерігають утворення осаду.

Випробовують осад до дії  $HCl$  і  $NH_3$

### **2. Реакція з сульфідом натрію**

*Виконання реакції.* До 2-3 крапель розчину  $Zn^{2+}$ -іонів у пробірці додають 1-2 краплі розчину  $Na_2S$ . Спостерігають утворення осаду, відмічають його колір.

### **3. Реакція з нітратом кобальту (утворення «зелені Рінмана»)**

*Виконання реакції* На смужку фільтрувального паперу поміщають послідовно по 1-2 краплі розчинів  $Zn^{2+}$ -іонів і  $Co(NO_3)_2$ . Папір висушують, поміщають в фарфоровий тигель і озолують. Фіксують колір золи.

### **4. Реакція з дитизоном**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $Zn^{2+}$ -іонів, додають по краплям розчин  $NaOH$  до розчинення осаду і кілька крапель хлороформного розчину дитизону, суміш струшують і відзначають забарвлення водного і хлороформного шарів.

## **Реакції $AsO_3^{3-}$ ( $As^{III}$ ) і $AsO_4^{3-}$ ( $As^V$ ) - іонів**

### **1. Реакція з сірководнем**

*Виконання реакції.* У пробірку вносять 3-5 крапель розчину  $AsO_3^{3-}$  або  $AsO_4^{3-}$ -іонів, додають 3-5 краплі  $HCl$  і по краплях сірководневу воду або сульфід амонію до випадіння осаду. Відмічають колір осаду.



**2. Реакція відновлення  $As^{III}$  і  $As^V$  до арсіну дією Zn (Mg) в вислому середовищі та наступне виявлення арсіна папером, просоченим розчином  $AgNO_3$  або  $HgCl_2$**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 1 шматочок гранульованого цинку, 10 крапель 10% -ного розчину HCl і 3-4 краплі розчину, що містить миш'як. У верхню частину пробірки поміщають ватний тампон, просочений розчином ацетату свинцю (для поглинання можливої домішки сірководню). Отвір пробірки накривають смужкою фільтрувального паперу, змоченою розчином нітрату срібла. Через 3-4 хв спостерігають забарвлення паперу, внаслідок виділення елементного срібла.

Виявити арсін можна також за допомогою паперу, змоченого розчином  $HgCl_2$ , при цьому в залежності від кількості миш'яку утворюються продукти від жовтого до бурого кольору.

**3. Реакція з магnezіальною сумішшю ( $MgSO_4$ ,  $NH_3$  і  $NH_4Cl$ )**

*Виконання реакції.* У пробірку вміщують 1-2 краплі розчину  $AsO_4^{3-}$ -іонів і додають 2-3 краплі розчину магnezіальної суміші. Відмічають колір отриманого осаду і випробовують його розчинність в HCl.

**4. Реакція з молібденовою рідиною (розчин  $(NH_4)_2MoO_4$  та  $NH_4NO_3$  в  $HNO_3$ )**

*Виконання реакції.* У пробірку вміщують 2-3 краплі розчину  $AsO_4^{3-}$ -іонів, додають 10 крапель молібденової рідини і нагрівають суміш на киплячій водяній бані кілька хвилин до випадіння осаду. Відмічають колір осаду.

**Реакції  $Sn^{2+}$  і  $Sn^{IV}$ -іонів**

**1. Реакція з сірководнем**

*Виконання реакції.* У 4 пробірки вміщують по 3 краплі розчину  $\text{Sn}^{2+}$ -іонів або  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -іонів, додають по 2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{S}$ . Спостерігають утворення осадів.

Вивчають розчинність осадів в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

### **2. Реакція відновлення $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -іонів у $\text{Sn}^{2+}$ -іони під дією залізної тирси**

*Виконання реакції.* У пробірку вміщують 1 мл розчину  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -іонів, додають трохи залізної тирси, суміш поміщають на киплячу водяну баню на 3-5 хвилин, тирсу відокремлюють фільтруванням. У фільтраті виявляють  $\text{Sn}^{2+}$ .

### **3. Реакція відновлення солей вісмуту або ртуті**

*Виконання реакції.* У 2 пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину  $\text{Sn}^{2+}$ -іонів, потім додають в одну пробірку 1-2 краплі  $\text{HgCl}_2$ , а в другу 6-8 крапель  $\text{NaOH}$  і 1-2 краплі розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Спостерігають утворення осадів  $\text{Bi}$  і  $\text{Hg}$  відповідно.

## **Аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи дробним методом**

Після оволодіння навиками виконання реакцій на катіони IV аналітичної групи кожен студент проводить аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи в лабораторній пробі дробним методом.

### **7. НАОЧНІ ПОСІБНИКИ, ТЗ НАВЧАННЯ ТА КОНТРОЛЮ**

7.1. Табличний фонд по темі заняття.

7.2. Учбові посібники:

– довідник з аналітичної хімії.

7.3. ТЗ навчання і контролю:

– картки для виявлення вихідного рівня знань-умінь;

– контрольні питання, тести.

## КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

*Комплексними сполуками, по А. Вернеру, називають сполуки вищого порядку, які є стійкими в водних розчинах або розпадаються в незначній мірі.*

Класична координаційна теорія А. Вернера з'явилася в 1893 р і на сьогоднішній день найбільш вдало пояснює властивості і будову комплексних сполук:

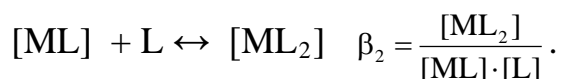
- центральне місце в комплексних сполуках займає комплексоутворювач
- зазвичай позитивно заряджений іон (частіше метал);
- навколо комплексоутворювача розташовані або координовані ліганди
- іони протилежного знаку або нейтральні молекули;
- комплексоутворювач та ліганди утворюють *внутрішню сферу* комплексної сполуки. Іони, які не увійшли у внутрішню сферу, утворюють *зовнішню сферу* комплексної сполуки;
- число, що показує скільки лігандів зв'язано у внутрішній сфері з іоном-комплексоутворювачем, називається *координаційним числом*.

Число координаційних зв'язків, що утворюються одним і тим же лігандом з одним іоном металу-комплексоутворювача, називається дентатність. Ліганди можуть бути монодентатними і полідентатними (бі-, три-, тетра-, пента-, гексадентатними).

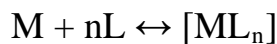
Іони металів в розчинах завжди сольватовані. Тому утворення комплексної сполуки в розчині можна уявити як послідовне заміщення молекул розчинника на молекули або іони ліганду. Зазвичай в записі молекули розчинника не вказують.

Відповідно до закону діючих мас ступеневе утворення комплексів описується відповідними ступінчастими *константами утворення або стійкості  $\beta$* :





Константи відповідних сумарних рівноваг:



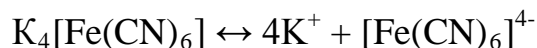
називають загальними (повними) константами стійкості  $\beta$ :

$$\beta = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}$$

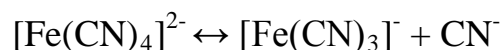
Повна константа стійкості дорівнює добутку ступінчатих констант стійкості:  $\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \dots \beta_n$ .

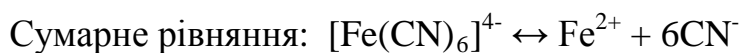
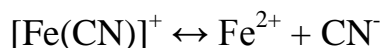
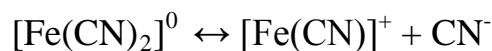
*Чим більше константа стійкості, тим міцніше комплекс в розчині, тим повніше іони металу зв'язуються в комплекс.*

Комплексні сполуки у водних розчинах дисоціюють як сильні електроліти на внутрішню і зовнішню сфери. Цей процес протікає по типу сильних електролітів. Наприклад:



Утворений в результаті дисоціації комплексний іон (внутрішня сфера) також дисоціює за типом слабого електроліту за ступенями:





Дисоціація комплексного іона кількісно характеризується **константою нестійкості (константою дисоціації комплексу)  $K_{\text{нест.}}$** :

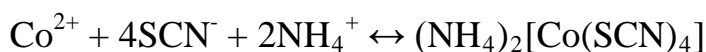
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Константа нестійкості – це міра міцності комплексу: чим менше величина  $K_{\text{нест.}}$ , тим більш стійким є комплекс. Виходячи з цього:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{1}{\beta}; \quad \beta = \frac{1}{K_{\text{нест.}}}$$

### Застосування реакцій комплексоутворення в аналітичній хімії

#### 1. Виявлення іонів.



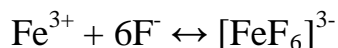
2. Розділення аналітичних груп катіонів та відокремлення одних іонів від інших.

В кислотно-основному методі аналізу VI аналітичну групу відокремлюють від V аналітичної групи дією надлишку  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При цьому утворюються розчинні аміакати  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , які легко відокремлюються від осадів гідроксидів катіонів V аналітичної групи.

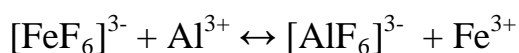
#### 3. Маскування.

У практиці якісного аналізу часто одні іони заважають відкриттю інших. Наприклад,  $\text{Cu}^{2+}$ -іони заважають відкриттю  $\text{Cd}^{2+}$ -іонів реакцією з  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ -іони – відкриттю  $\text{Co}^{2+}$ -іонів дією  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . В цьому випадку іони, що

заважають, маскуються. Сутність маскуваннн зводиться до зв'язування їх в міцний безбарвний комплекс, в результаті чого звичайні властивості іонів, що заважають перестають проявлятися. Наприклад, для маскуваннн  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів у суміші  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів і  $\text{Co}^{2+}$ -іонів використовують  $\text{NaF}$  або  $\text{NH}_4\text{F}$ :

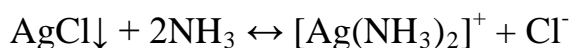


#### 4. Демаскуваннн.



Демаскуваннн можна провести іншими методами: зміною рН середовища, зміною ступеня окиснення замаскованих іонів, що призводить до руйнування комплексу або зниження його стійкості.

#### 5. Розчинення осадів.



Органічні аналітичні реагенти, що застосовуються в хімічному аналізі, часто утворюють з катіонами металів **внутрішньокомплексні сполуки**, тобто сполуки, в яких реагент пов'язаний з катіоном металу двома типами зв'язків: донорно-акцепторним та іонним. Молекули таких реагентів містять *функціонально-аналітичні групи (ФАГ)*, здатні утворювати з атомами металів-комплексоутворювачів відносно міцні координаційні зв'язки. Наявність ФАГ є необхідною, але не завжди достатньою умовою, що дозволяє використовувати даний реагент. Часто також потрібна присутність аналітико-активних груп (ААГ), які зазвичай не утворюють безпосередньо координаційні зв'язки з металом-комплексоутворювачем, але підсилюють аналітичний ефект ФАГ. Наприклад, в молекулі сульфосаліцилової кислоти –  $\text{COOH}$  і  $-\text{OH}$  є ФАГ, а  $-\text{SO}_3\text{H}$  виступає як ААГ.

В результаті реакцій утворюються сполуки, що містять цикли. Найбільш стійкими є з'єднання з п'яти- і шестичленними циклами.

## Заняття № 6

**1. ТЕМА:** Якісні реакції катіонів V аналітичної групи ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ) і VI аналітичної групи ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ).

**2. ЦЕЛЬ:** Сформувати знання з теоретичних основ застосування реакцій комплексоутворення в якісному аналізі, хіміко-аналітичних властивостей сполук катіонів V і VI аналітичних груп і вміння виконувати характерні реакції катіонів V і VI аналітичних груп.

### 3. ЦІЛЬОВІ ЗАВДАННЯ:

3.1. Вивчити теоретичні основи реакцій комплексоутворення та застосування їх в якісному аналізі.

3.2. Вивчити теоретичні основи застосування органічних реагентів в якісному аналізі.

3.3. Навчитися прогнозувати можливість застосування і умови виконання реакцій комплексоутворення, в тому числі з органічними реагентами, для розділення, виявлення і маскуванню катіонів.

3.4. Навчитися вирішувати завдання по розрахунку рівноваг в розчинах комплексних сполук (визначення концентрації іонів, можливість утворення осадів з розчинів комплексних сполук або розчинення осадів в результаті утворення комплексних з'єднань).

3.5. Вивчити хіміко-аналітичні властивості сполук катіонів V аналітичної групи ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ) і VI аналітичної групи ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) та якісні реакції зазначених катіонів.

3.6. Оволодіти навиками виконання якісних реакцій катіонів V і VI аналітичних груп і сформувати уявлення щодо застосування їх для розділення і виявлення катіонів.

#### 4. ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ:

|  |        |
|--|--------|
| 4.1. Організаційний момент .....   | 3 хв   |
| 4.2. Постановка мети заняття і мотивація вивчення теми заняття (вступне слово викладача).....    | 7 хв   |
| 4.3. Корекція вихідного рівня знань-умінь .....  | 30 хв  |
| 4.4. Організація самостійної роботи студентів (цільові вказівки викладача, техніка безпеки)..... | 5 хв   |
| 4.5. Лабораторна робота.....   | 120 хв |
| 4.6. Підсумковий контроль: перевірка результатів лабораторної роботи та протоколів .....         | 10 хв  |
| 4.7. Заключне слово викладача, вказівки до наступного заняття .....                              | 5 хв   |

#### 5. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ:

5.1. Повторити з курсу загальної та неорганічної хімії питання: властивості d-елементів (Cu, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni) і p-елементів (Sb, Bi) відповідно до їх положення в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва; комплексні сполуки; реакції окиснення-відновлення.

5.2. Вивчити теоретичні питання розділу «Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії» та якісні реакції катіонів V аналітичної групи ( $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Sb^V$ ) і VI аналітичної групи ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ).

#### Учбові питання для самопідготовки студентів

1. Комплексні (координаційні) сполуки, їх склад і будова.
2. Типи комплексних (координаційних) сполук, які найбільш широко застосовуються в якісному аналізі.



3. Назвіть наступні комплексні сполуки за міжнародною номенклатурою:  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ;  $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ ;  $[Fe(SCN)_3]$ ;  $H[SbCl_6]$ ;  $H_3[SbCl_6]$ .

4. Поясніть склад та будову внутрішньо комплексних сполук. У чому особливість органічних лігандів?

5. Рівновага в розчинах комплексних сполук. Стійкість комплексних сполук.

6. Якими типами констант рівноваги характеризують комплексні сполуки? Який із наведених нижче комплексних іонів є найбільш стійким: а)  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  ( $K_{\text{нест.}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ ) або  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  ( $K_{\text{нест.}} = 1,4 \cdot 10^{-17}$ ); б)  $[Ag(NH_3)_2]^+$  ( $\beta = 1,1 \cdot 10^8$ ) або  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  ( $\beta = 9 \cdot 10^{12}$ )?

7. Запишіть константи утворення і нестійкості наступних комплексних сполук:  $[Fe(SCN)_3]$ ;  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ;  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ ;  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ .

8. В якому розчині концентрація  $Ni^{2+}$ -іонів найменша і в якому – найбільша: 0,1 М розчин  $NiSO_4$ ; 0,1 М розчин  $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ ; 0,1 М розчин  $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ , що містить 1 моль/л  $NH_3$ ?

9. Загальна характеристика катіонів V і VI аналітичних груп.

10. Застосування реакцій катіонів V і VI аналітичних груп із загальними реагентами (лугами, розчином аміаку, сульфідами) в аналізі, дія групових реагентів на катіони V і VI аналітичних груп.

11. Приклади застосування реакцій комплексоутворення в аналізі катіонів V і VI аналітичних груп для: відділення іонів, виявлення іонів, розчинення осадів, маскування іонів, що заважають.

12. Як взаємодіють з катіонами металів такі реагенти: 8-оксихінолін, діацетилдіоксим, 1-нітросо-2-нафтол, диетилдитіокарбамінат натрію, дифенілкарбазон?

13. Як залежить склад і забарвлення комплексів заліза (III) з сульфосаліциловою кислотою від рН середовища?

14. Як проводять реакції катіонів Fe (III) і Co (II) з тіоціанатом амонію? Як виявити  $\text{Co}^{2+}$ -іони цією реакцією в присутності домішки  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів?

15. Які реагенти і за яких умов використовують для виявлення катіонів  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  на основі реакцій окиснення-відновлення

16. Якісні реакції виявлення катіонів V і VI аналітичних груп і умови їх проведення (див. п. 6).

### 5.3. Вирішити задачі:

**Задача 1.** Обчисліть концентрацію іонів комплексоутворювача і аміаку в 0,1 М розчині сульфату тетраамінміді (II). ( $K_{\text{нест.}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 9,33 \cdot 10^{-13}$ ).

Відповідь:  $[\text{Cu}^{2+}] = 8,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{NH}_3] = 3,24 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Задача 2.** Чи утвориться осад сульфїду кадмію при змішуванні 0,1 М розчину аміакату кадмію з рівним об'ємом 0,1 М розчину сульфїду натрію? ( $K_{\text{нест.}}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,75 \cdot 10^{-7}$ ).

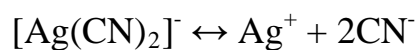
Відповідь: осад утворюється.

**Задача 3.** Чи розчиниться осад йодиду срібла в розчині ціанїду калію? ( $K_{\text{нест.}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,41 \cdot 10^{-20}$ ).

### 5.4. Приклад вирішення задач:

**Задача 1.** Обчисліть концентрацію іонів  $\text{Ag}^+$  в 0,01 М розчині  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . ( $K_{\text{нест.}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,41 \cdot 10^{-20}$ ).

**Рішення.** Дисоціація комплексного іона йде за рівнянням:



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}$$

Нехай  $[\text{Ag}^+] = x$ ,  $[\text{CN}^-] = 2x$ , тоді

$$1,41 \cdot 10^{-20} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01 - x};$$

Так як  $(0,01 - x) \approx 0,01$ , то

$$1,41 \cdot 10^{-20} = \frac{4x^3}{0,01};$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,41 \cdot 10^{-22}}{4}} = \sqrt[3]{35,25 \cdot 10^{-24}} = 3,28 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Відповідь:  $3,28 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

**Задача 2.** Чи відбудеться руйнування комплексу і утворення осаду гідроксиду заліза (II), якщо до 0,5 л 0,1 М розчину гексаціаноферрата(II) калію  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  додати рівний об'єм 0,1 М розчину гідроксиду калію?

**Рішення.** Випишуємо довідникові дані:

$$K_{\text{нест.}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 10^{-24}; \text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-15}.$$

При змішуванні двох рівних об'ємів концентрація зменшилася в 2 рази і дорівнює 0,05 М. Осад утворюється якщо  $\text{ІД} > \text{ДР}$ .

$$\text{ІД} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Знаходимо концентрацію  $\text{Fe}^{2+}$ -іонів:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Нехай  $[\text{Fe}^{2+}] = x$ ,  $[\text{CN}^-] = 6x$ ;  $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}] = 0,05 - x \approx 0,05$

Тоді:

$$10^{-24} = \frac{x \cdot (6x)^6}{0,05};$$

$$46656 x^7 = 5 \cdot 10^{-26};$$

$$x = \sqrt[7]{\frac{5 \cdot 10^{-26}}{46656}} = \sqrt[7]{1,07 \cdot 10^{-30}} = \sqrt[7]{107167 \cdot 10^{-35}} = 5,23 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л};$$

$$IД = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 5,23 \cdot 10^{-5} \cdot (0,05)^2 = 1,3 \cdot 10^{-7}.$$

$IД > ДР$ , осад утворюється.

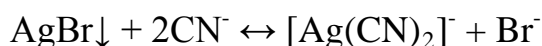
Відповідь: осад утворюється.

**Задача 3.** Чи розчиняється осад броміду срібла в розчині ціаніду калію?  
( $K_{\text{нест.}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,41 \cdot 10^{-20}$ ).

**Рішення.** Випишемо відсутні довідникові дані:

$$ДР(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}.$$

Для вирішення завдання необхідно розрахувати константу рівноваги  $K_p$  і якщо  $K_p > 1$ , рівновага зміщена в бік продуктів реакції, якщо  $K_p < 1$  - у бік вихідних речовин.



$$K_p = \frac{ПР_{(AgBr)}}{K_{нест.[Ag(CN)_2]^-}} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1,41 \cdot 10^{-20}} = 3,76 \cdot 10^7.$$

Так як  $K_p > 1$ , рівновага зміщена в бік утворення комплексу, тобто осад розчиняється.

Відповідь: осад розчиняється.

### 5.5. Опрацювати тестові завдання:

1. Про наявність яких катіонів можна говорити, якщо досліджуваний розчин з метиловим фіолетовим утворює фіолетові кристали (фіолетового кольору суспензія):

- A. Стибію(V).\*
- B. Вісмуту.
- C. Стибію(III).
- D. Олова(IV).
- E. Олова(II).

2. З диетилдитіокарбамінатом натрію утворюється червоно-бурий осад, розчинний в хлороформі. Які катіони містить розчин:

- A. Міді.\*
- B. Кадмію.
- C. Кобальту.
- D. Нікелю.
- E. Заліза(II).

3. Які катіони з диацетилдіоксимом при  $pH = 5-10$  утворюють ало-червоний осад:

- A. Нікелю.\*
- B. Заліза(III).
- C. Заліза(II).
- D. Кобальту.
- E. Міді.

4. Які катіони знаходяться в розчині, якщо розчином лугу осаджується жовтий осад, нерозчинний в надлишку лугу:

- A. Ртуті(II).\*
- B. Ртуті(I).
- C. Марганцю.
- D. Заліза(II).
- E. Заліза(III).

5. Які катіони знаходяться в розчині, якщо при дії хлориду олова (II) в лужному середовищі випадає чорний осад:

- A. Вісмуту.\*
- B. Заліза(II).
- C. Марганцю.
- D. Стибію(III).
- E. Миш'яку(III).

6. Які катіони знаходяться в задачі, якщо при розведенні її водою спостерігається помутніння, що не зникає при додаванні винної кислоти:

- A. Вісмуту.\*
- B. Стибію (III).
- C. Стибію (V).
- D. Олова(II).
- E. Олова(IV).

7. Які катіони знаходяться в розчині, якщо при дії концентрованого розчину аміаку в суміші з хлоридом амонію осад не утворюється, без хлориду амонію - випадає білий осад:

- A. Магнію.\*
- B. Кадмію.
- C. Стибію (III).
- D. Олова(IV).
- E. Марганцю.

8. Які катіони з розчином 8-оксихіноліну в присутності розчину аміаку і хлориду амонію утворюють жовто-зелений осад:

- A. Магнію.\*
- B. Алюмінію.
- C. Марганцю.
- D. Цинку.
- E. Вісмуту.

9. Які катіони з сірководневою водою утворюють осад жовтого кольору, розчинний в 1 М розчині HCl:

- A. Кадмію.\*
- B. Стибію (V).
- C. Олова(II).
- D. Цинку.
- E. Стибію (III).

10. Які катіони з розчином йодиду калію утворюють червоно-помаранчевий осад, розчинний в надлишку реагенту з утворенням безбарвного розчину:

- A. Ртуті(II).\*

- В. Ртуті(I).
- С. Вісмуту.
- Д. Стибію(V).
- Е. Свинцю.

11. Які катіони з надлишком лугу утворюють осад брудно-зеленого кольору, який при стоянні на повітрі буріє:

- А. Заліза(II).\*
- В. Марганцю.
- С. Заліза(III).
- Д. Нікелю.
- Е. Срібла.

12. Які катіони з розчином діацетилдіоксиму утворюють розчин кармін-червоного кольору:

- А. Заліза(II).\*
- В. Нікелю.
- С. Заліза(III).
- Д. Кобальту.
- Е. Ртуті(II).

13. Які катіони при підкисленні і додаванні твердого тіосульфату натрію утворюють чорний осад, розчинний в азотній кислоті:

- А. Міді.\*
- В. Ртуті(II).
- С. Марганцю.
- Д. Нікелю.
- Е. Кадмію.



14. Які катіони можуть перебувати в розчині, якщо при нагріванні з персульфатом амонію в присутності нітрату срібла розчин набуває малинового забарвлення:

- A. Марганцю.\*
- B. Заліза(III).
- C. Кобальту.
- D. Вісмуту.
- E. Магнію.

15. Які катіони знаходяться в розчині, якщо при додаванні розчину дитизона хлороформний шар набуває помаранчевого забарвлення:

- A. Кадмію.\*
- B. Алюмінію.
- C. Цинку.
- D. Магнію.
- E. Нікелю.

16. Які катіони з гексаціаноферратом (III) калію утворюють синій осад:

- A. Заліза(II).\*
- B. Заліза(III).
- C. Міді.
- D. Цинку.
- E. Стибію(III).

17. Які катіони з  $\alpha$ -нітрозо- $\beta$ -нафтолом утворюють червоно-бурий осад:

- A. Кобальту.\*
- B. Кадмію.
- C. Заліза(III).
- D. Нікелю.
- E. Ртуті(II).

18. Які катіони VI аналітичної групи з гексаціаноферратом (II) калію утворюють червоно-бурий осад:

- A. Міді.\*
- B. Заліза(III).
- C. Заліза(II).
- D. Нікелю.
- E. Кадмію.

19. Які катіони з розчином йодиду калію дають чорний осад, розчинний у надлишку реактиву з утворенням розчину помаранчевого кольору:

- A. Вісмуту.\*
- B. Ртуті(II).
- C. Свинцю.
- D. Ртуті(I).
- E. Срібла.

20. Які катіони з сульфосаліциловою кислотою при  $\text{pH} = 5-8$  утворюють розчин червоно-фіолетового кольору:

- A. Заліза(III).\*
- B. Заліза(II).
- C. Міді.
- D. Нікелю.
- E. Магнію.

21. Розчин лугу осаджує з розчину білий осад, який на повітрі буріє. Які катіони IV-VI аналітичних груп знаходяться у розчині:

- A. Марганцю.\*
- B. Заліза(III).
- C. Заліза(II).
- D. Олова(II).

Е. Кобальту.

22. Про присутність яких катіонів можна зробити висновок, якщо при додаванні лугу утворюється червоно-бурий осад, нерозчинний у надлишку лугу:

А. Заліза(III).\*

В. Кобальту.

С. Магнанцю.

Д. Заліза(II).

Е. Міді.

23. Які катіони у солянокислому середовищі з сульфідом натрію дають помаранчевий осад:

А. Стибію(V).\*

В. Олова(IV).

С. Кадмію.

Д. Миш'яку(III).

Е. Хрому(III).

24. Якого кольору утворюється осад катіона марганцю (II) з сульфід-іонами:

А. Тілесний.\*

В. Помаранчевий.

С. Жовтий.

Д. Білий.

Е. Коричневий.

25. При якому значенні рН слід проводити реакцію катіонів магнію з 8-оксихіноліном:

А. рН = 9.\*

- B. pH = 5.
- C. pH = 7.
- D. pH = 3.
- E. pH = 11.

26. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів міді екстракційним методом:

- A. Диетилдитіокарбамінат натрію.\*
- B. Діацетилдіоксим.
- C. Гексаціаноферрат(II) калію.
- D. Тіосульфат натрію.
- E. Тіоціанат амонію.

27. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів нікелю екстракційним методом:

- A. Діацетилдіоксим.\*
- B. Тіоціанат амонію.
- C. Гексаціаноферрат(II) калію.
- D. Гексаціаноферрат(III) калію.
- E. 8-оксихінолін.

28. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів заліза (III) екстракційним методом:

- A. Тіоціанат амонію.\*
- B. Гексаціаноферрат(II) калію.
- D. Гексаціаноферрат(III) калію.
- D. Диетилдитіокарбамінат натрію.
- E. Дитизон.

29. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів кадмію екстракційним методом:

- A. Дитизон.\*
- B. 8-оксихінолін.
- C. Гексаціаноферрат(II) калію.
- D. Реактив Іллінського.
- E. Родамін Б.

30. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів кобальту екстракційним методом:

- A. Реактив Іллінського.\*
- B. 8-оксихінолін.
- C. Хлороводнева кислота (конц.).
- D. Сірководень.
- E. Дитизон.

31. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів стибію (V) екстракційним методом:

- A. Родамін Б.\*
- B. Реактив Іллінського.
- C. Дитизон.
- D. Сірководень.
- E. 8-оксихінолін.

32. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів ртуті (II) екстракційним методом:

- A. Дифенілкарбазон.\*
- B. Тіоціанат амонію.
- C. Диетилдитіокарбамінат натрію.
- D. 8-оксихінолін.

Е. Дитизон.

33. Підберіть найбільш характерний реагент для виявлення катіонів заліза (III) екстракційним методом:

А. Хлороводнева кислота (конц.).\*

В. Гексаціаноферрат(II) калію.

С. Реактив Іллінського.

Д. Дитизон.

Е. Алізарин.

34. Які катіони з розчином аміаку спочатку утворюють блакитний осад, а потім з надлишком реагенту - інтенсивно синій розчин:

А. Міді.\*

В. Кобальту.

С. Нікелю.

Д. Хрому(III).

Е. Заліза(III).

35. При додаванні аміачного буферного розчину і розчину гідрофосфату натрію до аналізованого розчину утворився білий осад. Це свідчить про присутність катіонів:

А. Магнію.\*

В. Алюмінію.

С. Миш'яку(III)

Д. Хрому(III)

Е. Калію.

36. До розчину, що містить катіони VI аналітичної групи додали розчин йодиду калію. Утворився червоний осад, розчинний у надлишку реагенту. Які катіони присутні в розчині:

- A. Ртуті(II).\*
- B. Нікелю.
- C. Кобальту.
- D. Кадмію.
- E. Міді.

37. Катіони міді можна визначити за допомогою надлишку реагенту:

- A. 6 М розчину аміаку.\*
- B. 6 М розчину сірчаної кислоти.
- C. 2 М розчину хлороводневої кислоти.
- D. 2 М розчину карбонату амонію.
- E. 12%-й розчин карбонату амонію.

38. У якісному аналізі при певних умовах специфічним реактивом на катіони заліза (III) є гексаціаноферрат (II) калію. Якого кольору утворюється осад:

- A. Синього.\*
- B. Бурого.
- C. Зеленого.
- D. Рожевого.
- E. Чорного.

39. У якісному аналізі при дії надлишку групового реагенту конц. розчину аміаку на катіони VI аналітичної групи утворюються:

- A. Аміакатні комплекси цих металів.\*
- B. Гідроксиди цих металів.
- C. Лужні солі цих металів.
- D. Оксиди цих металів.
- E. Гідроксидні комплекси цих металів.

40. Як називається прийом зв'язування іонів (як визначуваних, так і сторонніх):

- A. Аналітичним маскуванням.\*
- B. Аналітичним вилученням.
- C. Аналітичним концентруванням.
- D. Аналітичним розділенням.
- E. Аналітичним осадженням.

41. Окислення катіонів марганцю (II) до перманганат-іонів проводять в азотнокислому середовищі при нагріванні у присутності каталізатора нітрату срібла діючи реагентом:

- A. Насиченим розчином персульфата амонію.\*
- B. 12% розчин карбонату амонію.
- C. Насиченим розчином ацетату амонію.
- D. Насиченим розчином тіоціанату амонію.
- E. Насиченим розчином сульфідіду амонію.

42. Для виявлення катіонів кобальту з тіоціанатом амонію утворюється комплексна сполука, яку вилучають в шар органічного розчинника, який являє собою:

- A Ізоаміловий спирт з ефіром.\*
- B. Хлороформ.
- C. Бензол.
- D. Нітробензол.
- E. Ізоаміловий спирт.

43. Зовнішнім ефектом реакції катіонів кобальту з реактивом Іллінського є:

- A. Пурпурно-червоний осад.\*
- B. Карміново-червоний розчин.



- C. Зелений осад.
- D. Блакитний розчин.
- E. Червоне забарвлення хлороформного шару.

44. Катіони заліза (III) реагують у водних розчинах з сульфосаліциловою кислотою з утворенням забарвлених комплексів. При  $\text{pH} = 2-3$  домінують комплекси:

- A. Червоного кольору.\*
- B. Жовтого кольору.
- C. Зеленого кольору.
- D. Синього кольору.
- E. Блакитного кольору.

45. Катіони заліза (III) реагують у водних розчинах з сульфосаліциловою кислотою з утворенням забарвлених комплексів. При  $\text{pH} = 9-11$  домінують комплекси:

- A. Жовтого кольору.\*
- B. Червоного кольору.
- C. Зеленого кольору.
- D. Синього кольору.
- E. Блакитного кольору.

46. Катіони вісмуту при взаємодії з тіомочевиною в кислому середовищі утворюють розчинний комплекс:

- A. Жовтого кольору.\*
- B. Червоного кольору.
- C. Синього кольору.
- D. Зеленого кольору.
- E. Рожевого кольору.

47. При реакції катіонів кобальту з надлишком аміаку утворюються гексаамінкобальт (II) -катіони. Якого забарвлення набуває розчин:

- A. Жовтого.\*
- B. Червоного.
- C. Блакитного.
- D. Фіолетового.
- E. Інтенсивно-синього.

48. Які катіони знаходяться в пробі, якщо при дії родаміну B утворюється синій або фіолетово-рожевий осад:

- A. Стибій(V).\*
- B. Стибій(III).
- C. Олово(IV).
- D. Вісмут.
- E. Миш'як(V).

49. Реактив Чугаєва, який використовують для виявлення деяких катіонів, являє собою:

- A. Діацетилдиоксим.\*
- B.  $\alpha$ -нітрозо- $\beta$ -нафтол.
- C. Діетилдитіокарбамінат натрію.
- D. Дифенілкарбазон.
- E. Дитизон.

50. Реакцію виявлення катіона магнію з 8-оксихіноліном слід проводити в середовищі:

- A. Аміачного буфера.\*
- B. Ацетатного буфера.
- C. Форміатного буфера.
- D. 2 М розчину гідроксиду калію.

Е. 2 М розчину хлороводневої кислоти.

51. При дії персульфата амонію при нагріванні в присутності каталізатора нітрату срібла на розчин, що містить катіони марганцю, з'являється:

- А. Малинове забарвлення.\*
- В. Синє забарвлення.
- С. Білий осад.
- Д. Тілесний осад.
- Е. Червоне забарвлення.

52. Які катіони містить розчин, якщо при дії гідроксиду натрію спостерігається випадіння світло-зеленого осаду:

- А. Заліза(II).\*
- В. Заліза(III).
- С. Марганцю.
- Д. Магнію.
- Е. Ртуті(II).

53. Які катіони містить розчин, якщо при дії гідроксиду натрію спостерігається випадіння забарвленого осаду, що буріє на повітрі внаслідок окиснення киснем повітря:

- А. Заліза(II).\*
- В. Заліза(III).
- С. Марганцю.
- Д. Магнію.
- Е. Ртуті(II).

54. Які катіони містить розчин, якщо при дії гідроксиду натрію спостерігається випадіння білого осаду, що буріє на повітрі внаслідок окиснення киснем повітря:

- A. Марганцю.\*
- B. Заліза (II).
- C. Заліза (III).
- D. Магнію.
- E. Ртуті(II).

55. При відновленні катіонів міді до елементарної міді на металевій пластинці (залізо або цинк) утворюється:

- A. Червонувата пляма.\*
- B. Дзеркальний наліт.
- C. Чорний наліт.
- D. Сіра пляма.
- E. Зеленувата пляма.

56. За кислотно-основною класифікацією до катіонів V аналітичної групи відносяться:

- A.  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Sb^{V}$  \*
- B.  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{IV}$
- C.  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Sb^{V}$
- D.  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Sb^{V}$
- E.  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Sb^{V}$

57. За кислотно-основною класифікацією до катіонів VI аналітичної групи відносяться:

- A.  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  \*
- B.  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$
- C.  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$
- D.  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$

Е.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

58. Груповим реагентом на катіони V аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією є:

- А. 25 % водний розчин аміаку.\*
- В. 2 М розчин хлороводневої кислоти.
- С. 0,2 М розчин гідроксиду натрію.
- Д. Надлишок 2 М розчину  $\text{NaOH}$  в присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Е. 2 М розчин сірчаної кислоти.

59. Груповим реагентом на катіони VI аналітичної групи за кислотно-основною класифікацією є:

- А. 25 % водний розчин аміаку.\*
- В. 2 М розчин хлороводневої кислоти.
- С. 0,2 М розчин гідроксиду натрію.
- Д. Надлишок 2 М розчину  $\text{NaOH}$  в присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Е. 2 М розчин сірчаної кислоти.

60. При дії групового реагенту катіони V аналітичної групи осаджуються у вигляді:

- А.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  \*
- В.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$
- С.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$
- Д.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$
- Е.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$

61. При реакції катіонів кобальту з надлишком аміаку утворюються гексаамінкобальт (II) -катіони жовтого кольору, які окислюються до гексаамінкобальт (III) -катіонів. Якого забарвлення набуває розчин:

- А. Вишневого.\*

- В. Червоного.
- С. Блакитного.
- Д. Фіолетового.
- Е. Інтенсивно-синього.

62. Катіони вісмуту з розчином йодиду калію утворюють чорний осад, який розчиняється в:

- А. Надлишку реагенту.\*
- В. Розчині гідроксиду натрію.
- С. Розчині карбонату амонію.
- Д. Розчині сульфіді натрію.
- Е. Розчині аміаку.

63. Катіони вісмуту з розчином йодиду калію утворюють чорний осад, розчинний у надлишку реактиву з утворенням розчину:

- А. Помаранчевого кольору.\*
- В. Червоного кольору.
- С. Жовтого кольору.
- Д. Брудно-зеленого кольору.
- Е. Чорного кольору.

64. Які катіони містить розчин, якщо при додаванні розчину аміаку спочатку випадає осад блакитного кольору, який розчиняється у розчині аміаку з утворенням яскраво-синього розчину:

- А. Міді.\*
- В. Нікелю.
- С. Кобальту.
- Д. Хрому(III).
- Е. Заліза(III).

65. Які катіони містить розчин, якщо при додаванні розчину аміаку спочатку випадає осад синього кольору, який розчиняється у розчині аміаку з утворенням жовтого розчину:

- A. Кобальту.\*
- B. Міді.
- C. Нікелю.
- D. Хрому(III).
- E. Заліза (III).

66. Які катіони містить розчин, якщо при додаванні розчину аміаку спочатку випадає осад світло-зеленого кольору, який розчиняється у розчині аміаку з утворенням бузково-фіолетового розчину:

- A. Нікелю.\*
- B. Міді.
- C. Кобальту.
- D. Хрому(III).
- E. Заліза (III).

67. Реакцію виявлення катіонів нікелю з диметилгліоксимом проводять у середовищі:

- A. Аміаку.\*
- B. Гідроксиді натрію.
- C. Хлороводневої кислоти.
- D. Карбонату амонію.
- E. Ацетату амонію.

68. Характерною реакцією виявлення катіонів ртуті (II) є реакція з йодидом калію. При проведенні реакції спостерігають:

- A. Ярко-червоний осад.\*
- B. Ярко-червоний розчин.

- С. Брудно-зелений осад.
- Д. Чорний осад.
- Е. Помаранчевий розчин.

69. При виявленні катіонів міді за реакцією з ДДТК (диетилдитіокарбамінатом натрію) спостерігають випадіння осаду:

- А. Червоно-бурого кольору.\*
- В. Помаранчевого кольору.
- С. Коричневого осаду.
- Д. Тілесного кольору.
- Е. Фіолетового кольору.

#### Литература:

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полу-микроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 272-293, 329-337, 344-340, 409-419, 424-428.
2. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
3. 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.: Высш. шк., 1999. – С.138-177.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – С. 54-72.
5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Ч. 1. – М: Высшая школа, 1982. – С. 30-35, 63-85, 209-211, 216-219, 222-229, 232-240, 245-247.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 179-232, 384-417.

#### 6. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА



## Загальні реакції катіонів V і VI аналітичних груп

### 1. З гідроксидом натрію (еквівалентна і надмірна кількість)

*Виконання реакції.* У три пробірки поміщають по 3-4 краплі досліджуваного катіона і додають по 1-2 краплі розчину NaOH. Спостерігають випадіння осадів і вивчають їх розчинність у HCl, NaOH та NH<sub>3</sub>.

### 2. З розчином аміаку (еквівалентна і надмірна кількість)

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі досліджуваного катіона і додають 1-2 краплі 2 М розчину NH<sub>3</sub>. Вивчають дію концентрованого розчину аміаку на отримані осад.

### 2. З сульфідом натрію

*Виконання реакції.* У три пробірки поміщають по 3-4 краплі досліджуваного катіона і додають по 1-2 краплі розчину Na<sub>2</sub>S або H<sub>2</sub>S. Випробовують розчинність осадів в HCl, HNO<sub>3</sub>, надлишку Na<sub>2</sub>S.

## Характерні реакції катіонів V і VI аналітичних груп

### Реакції Mg<sup>2+</sup>-іонів

#### 1. Реакція з гідрофосфатом натрію

*Виконання реакції.* У три пробірки поміщають по 2-3 краплі розчину Mg<sup>2+</sup>-іонів, додають по 1-2 краплі розчинів NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>3</sub> та Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Випробовують розчинність осадів в HCl, CH<sub>3</sub>COOH, NaOH.

## **2. Реакція з 8-оксихіноліном**

*Виконання реакції.* У три пробірки поміщають по 2-3 краплі розчину  $Mg^{2+}$ -іонів, 2 краплі розчину аміаку і 3-5 крапель розчину хлориду амонію до розчинення осаду  $Mg(OH)_2$ , який утворився під дією аміаку. Потім додають 2-3 краплі розчину 8-оксихіноліну. Фіксують колір осаду.

## **Реакції $Mn^{2+}$ -іонів**

### **1. Реакція окиснення $Mn^{2+}$ -іонів персульфатом амонію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 10 крапель насиченого розчину або кілька кристалів  $(NH_4)_2S_2O_8$ , додають 2 мл 2 М розчину азотної кислоти і 2-3 краплі розчину нітрату срібла в якості каталізатора. Суміш нагрівають до 70-80 ° С, вносять сліди розчину  $Mn^{2+}$ -іонів і спостерігають утворення перманганат-іона ( $MnO_4^-$ ).

## **Реакції $Fe^{2+}$ -іонів**

### **1. Реакція з гексаціаноферратом(III) калію**

*Виконання реакції* У дві пробірки вміщують по 2-3 краплі розчину  $Fe^{2+}$ -іонів, додають 1-2 краплі 2 М розчину хлороводневої кислоти і 2 краплі розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Випробовують розчинність осадів в  $HCl$  та  $NaOH$ .

### **2. Реакція з диметилгліоксимом (диацетилдиоксимом)**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $Fe^{2+}$ -іонів, додають 5-6 крапель розчину аміаку і 2-3 краплі розчину диметилгліоксиму. Відмічають колір осаду.

## **Реакції $Fe^{3+}$ -іонів**

### **1. Реакція з гексаціаноферратом(II) калію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів, додають 1-2 краплі 2 М розчину хлороводневої кислоти, 2 краплі розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Відмічають колір осаду.

### **2. Реакція з тіоціанатом амонію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів і додають 2-3 краплі розчину тіоціанат амонію. Відмічають зовнішній ефект реакції.

### **3. Реакція з сульфосаліциловою кислотою**

*Виконання реакції.* У дві пробірки вносять по 3-4 краплі розчину  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів, додають по 3-4 краплі розчину сульфосаліцилової кислоти. Фіксують колір розчину. Потім в одну пробірку додають 2-3 краплі розчину хлороводорідний кислоти, а в іншу - 5 крапель концентрованого розчину аміаку. Відмічають зміни.

## **Реакції стибію(III) і стибію(V)**

### **1. Гідроліз солей $\text{Sb(III)}$ і $\text{Sb(V)}$**

*Виконання реакції.* У три пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину солі стибію (III) або стибію (V), додають по 1-2 краплі розчину хлориду натрію і по 5-7 мл води. Спостерігають утворення осадів.

Вивчають відношення осадів до дії  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  та розчину винної кислоти.

### **2. Реакція з родаміном Б**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі стибію (III) або стибію (V), додають 2-3 краплі концентрованої хлороводневої кислоти, 2-3 краплі розчину нітриту натрію, 1 мл

дистильованої води, 3-4 краплі розчину родаміну Б і 5 -6 крапель бензолу. Струшують суміш і фіксують забарвлення бензольного шару.

### **3. Реакція відновлення металевим залізом**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 10 крапель розчину солі стибію (III) або стибію (V), стільки ж крапель концентрованої хлороводневої кислоти, трохи залізної тирси і нагрівають. Спостерігають виділення елементного стибію.

## **Реакції $\text{Bi}^{3+}$ -іонів**

### **1. Реакція гідролізу**

*Виконання реакції.* У три пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину  $\text{Bi}^{3+}$ -іонів, додають по 1-2 краплі розчину хлориду натрію і по 5-7 мл води. Спостерігають утворення осадів.

Вивчають відношення осадів до дії  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  та розчину винної кислоти.

### **2. Реакція з йодидом калію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Bi}^{3+}$ -іонів, додають 1-2 краплі розчину йодиду калію і спостерігають випадіння осаду. До осаду додають надлишок розчину йодиду калію до його повного розчинення.

### **3. Реакція відновлення хлоридом олова(II)**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Sn}^{2+}$ -іонів, по краплях додають розчин гідроксиду натрію до повного розчинення осаду  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  і 2-3 краплі розчину  $\text{Bi}^{3+}$ -іонів. Відмічають зовнішній ефект реакції.

## **Реакції $\text{Cu}^{2+}$ -іонів**

### **1. Реакція з гексаціаноферратом(II) калію**

*Виконання реакції.* У 2 пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів, додають по 2-3 краплі розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Спостерігають утворення осаду і випробовують його розчинність в  $\text{HCl}$  і надлишку аміаку.

### **2. Реакція з тіосульфатом натрію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів, додають 1-2 краплі розчину сірчаної кислоти і 2-3 кристалики твердого  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Вміст пробірки нагрівають до утворення чорного осаду.

Випробовують розчинність осаду в  $\text{HNO}_3$ .

### **3. Реакція відновлення металевим залізом**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів, додають 1 краплю сірчаної кислоти і трохи залізної тирси. Через кілька хвилин тирса покривається нальотом металевої міді.

### **4. Реакція з диетилдитіокарбамінатом натрію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів, додають 2-3 краплі диетилдитіокарбамінату натрію. Утворений осад екстрагується хлороформом.

### **5. Проба на забарвлення полум'я**

*Виконання реакції.* Чистий прокалений ніхромовий дріт з петлею на кінці занурюють в концентровану хлороводневу кислоту, потім – в суху сіль міді, вносять дріт в безбарвне полум'я пальника і відмічають колір полум'я.

## **Реакції $\text{Hg}^{2+}$ -іонів**

### **1. Реакція з йодидом калію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Hg}^{2+}$  -іонів і 1 краплю розчину йодиду калію. Вивчають дію на утворений осад надлишку розчину йодиду калію. Виявлення  $\text{Hg}^{2+}$ -іонів можна провести крапельним способом.

### **2. Реакція відновлення хлоридом олова(II)**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину  $\text{Hg}^{2+}$ -іонів і додають 3-4 краплі розчину  $\text{SnCl}_2$ . Спостерігають утворення осаду.

### **3. Реакція з дифенілкарбазоном**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 1 краплю розчину  $\text{Hg}^{2+}$ -іонів, 1 краплю розчину  $\text{HNO}_3$  і 1 краплю розчину дифенілкарбазону. Відмічають зовнішній ефект реакції. Реакція може бути проведена крапельним способом.

### **4. Реакція з тіосульфатом натрію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Hg}^{2+}$ -іонів, додають 1-2 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 2-3 кристалика  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Вміст пробірки нагрівають до утворення чорного осаду. Випробовують розчинність осаду в  $\text{HNO}_3$ .

## **Реакції $\text{Co}^{2+}$ -іонів**

### **1. Реакція з тіоціанатом амонію**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{CO}^{2+}$ -іонів, додають 0,5 мл суміші амілового спирту з ефіром і 3-5 крапель насиченого розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Вміст пробірки струшують і спостерігають забарвлення спирто-ефірного шару.

### **2. Реакція з $\alpha$ -нітрозо- $\beta$ -нафтолом**

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину  $\text{CO}^{2+}$ -іонів, додають 1-2 краплі розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 2-3 краплі 1% розчину  $\alpha$ -нітрозо- $\beta$ -

нафтолу (реактиву Іллінського). При обережному нагріванні спостерігають випадіння осаду, відмічають його колір.

### **Реакції $\text{Ni}^{2+}$ -іонів**

#### ***1. Реакція з диметилгліоксимом (диацетилдиоксимом)***

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі  $\text{Ni}^{2+}$ -іонів, додають 3-4 краплі концентрованого розчину  $\text{NH}_3$  і 1-2 краплі 1%-ного спиртового розчину диметилгліоксиму. Відмічають колір осаду.

### **Реакції $\text{Cd}^{2+}$ -іонів**

#### ***1. Реакція із сірководнем або сульфідами***

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Cd}^{2+}$ -іонів, -2 краплі розчину  $\text{HCl}$  і 3-4 краплі  $\text{H}_2\text{S}$ . Відмічають колір осаду.

#### ***2. Реакція з дитизоном***

*Виконання реакції.* У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину  $\text{Cd}^{2+}$ -іонів, додають 0,5 мл розчину дитизона в  $\text{CCl}_4$  і вміст пробірки струшують. Відмічають зовнішній ефект реакції.

## **7. НАОЧНІ ПОСІБНИКИ, ТЗ НАВЧАННЯ ТА КОНТРОЛЮ**

7.1. Табличний фонд по темі заняття.

7.2. Учбові посібники:

– довідник з аналітичної хімії.

7.3. ТЗ навчання і контролю:

– картки для виявлення вихідного рівня знань-умінь;

– контрольні питання, тести.

## Заняття № 7

### 1. ТЕМА: Аналіз суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.

**2.МЕТА: Закріпити теоретичні знання та практичні навички по реакціям катіонів IV-VI аналітичних груп і навчитися застосовувати їх в аналізі суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.**

### 3. ЦІЛЬОВІ ЗАВДАННЯ:

3.1. Закріпити знання з використання органічних і комплексоутворюючих реагентів в якісному аналізі.

3.2. Закріпити теоретичні знання з якісних реакцій катіонів IV-VI аналітичних груп і навчитися робити логічні висновки про сумісність і несумісність катіонів в сумішах, а також про наявність катіонів в розчині за результатами аналізу (рішення ситуаційних завдань).

3.3. Оволодіти методикою проведення систематичного ходу аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп за кислотно-основним методом і навчитися робити правильні висновки за результатами аналізу.

### 4. ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ:

|  |        |
|--|--------|
| 4.1. Організаційний момент .....   | 3 хв   |
| 4.2. Постановка мети заняття і мотивація вивчення теми заняття (вступне слово викладача).....    | 7 хв   |
| 4.3. Корекція вихідного рівня знань-умінь .....  | 30 хв  |
| 4.4. Організація самостійної роботи студентів (цільові вказівки викладача, техніка безпеки)..... | 5 хв   |
| 4.5. Лабораторна робота.....   | 120 хв |



4.6. Підсумковий контроль: перевірка результатів лабораторної роботи та протоколів .....10 хв

4.7. Заключне слово викладача, вказівки до наступного заняття .....5 хв

#### 4. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ:

5.1. Повторити з курсу якісного аналізу: теоретичні питання за темами № 5, 6; якісні реакції катіонів IV, V і VI груп аналітичних груп (загальні реакції і реакції виявлення).

5.2. Вивчити аналіз суміші катіонів IV-VI груп: попередні випробування; систематичний хід аналізу за кислотно-основним методом.

#### Учбові питання для самопідготовки студентів

1. Чи можуть одночасно знаходитися в розчині катіони:  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{Hg}^{2+}$ ? Які висновки можна зробити при виявленні одного з цих іонів?

2. Які зміни відбуваються з катіонами  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$  при стоянні розчину?

3. Які висновки можна зробити в ході попередніх спостережень на підставі забарвлення розчину?

4. Які катіони IV-VI аналітичних груп і якими реакціями можна виявити попередньо?

5. Чому  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  треба відкривати попередньо?

6. На чому ґрунтується попереднє виявлення катіонів  $\text{Bi}^{3+}$  і  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ?

7. На чому ґрунтується відділення катіонів IV аналітичної групи від катіонів V і VI аналітичних груп? У вигляді яких іонів вони знаходяться після відділення?

8. Як відділяють катіони  $Al^{3+}$  і  $Sn^{IV}$  від інших катіонів IV аналітичної групи?
9. Як розділяють катіони V та VI аналітичних груп?
10. На чому ґрунтується відділення катіонів  $Mg^{2+}$  і  $Mn^{2+}$  в ході аналізу катіонів V аналітичної групи? Як змінюється ступінь окиснення марганцю в процесі аналізу, яке це має значення?
11. Чому з суміші катіонів VI аналітичної групи при додаванні тіосульфату натрію в кислому середовищі осідають у вигляді сульфідів тільки катіони  $Cu^{2+}$  і  $Hg^{2+}$ ?
12. У чому розчиняються сульфіди міді (II) і ртуті (II)? Як використовують в аналізі відмінності в їх розчинності?

### Приклад рішення ситуаційної задачі з аналізу катіонів

#### IV-VI аналітичних груп

**Задача.** При дослідженні розчину, в якому можуть бути катіони IV, V, VI аналітичних груп отримані наступні результати:

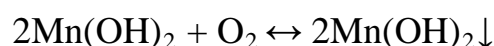
1. Розчин забарвлений.
2. Надлишком лугу катіони осаджуються частково, забарвлений осад при стоянні буріє.
3. З надлишком  $NH_3 \cdot H_2O$  утворюється спочатку білий, потім бурий осад, нерозчинний в кислотах, і інтенсивно синього кольору розчин.
4. При підкисленні розчину і нагріванні з  $(NH_4)_2S_2O_8$  в присутності  $AgNO_3$  розчин набуває малинового забарвлення.
5. При виконанні крапельної реакції з алізарином (підстилка із  $K_4[Fe(CN)_6]$ ) спостерігається червоне кільце на периферії, в центрі – червоно-бура пляма.

Які катіони знаходилися в розчині? Запишіть хімізм реакцій за кожною операцією. Вкажіть зовнішній ефект реакцій і забарвлення вихідного розчину.

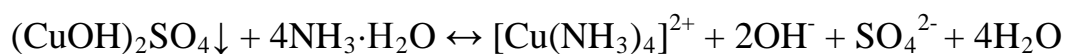
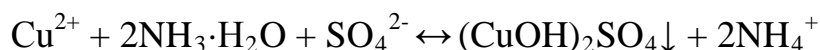
**Рішення.**

1. Забарвлення розчину вказує на наявність в розчині забарвлених катіонів ( $\text{Cr}^{3+}$  – темно-зеленого або фіолетового кольору,  $\text{Fe}^{3+}$  – жовтого,  $\text{Co}^{2+}$  – рожевого,  $\text{Ni}^{2+}$  – зеленого,  $\text{Cu}^{2+}$  – блакитного або зеленого).

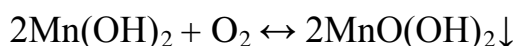
2. Часткове осадження катіонів розчином лугу вказує на наявність деяких катіонів IV аналітичної групи ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ), утворення забарвленого осаду говорить про осадження будь-яких забарвлених катіонів V або VI аналітичної групи ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Розчин не містить  $\text{Fe}^{3+}$ -іони, так як вони відразу б осідали у вигляді червоно-бурого осаду. Побуріння осаду говорить про осадження з розчину  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  або  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , які окиснюються киснем повітря:



3. Утворення інтенсивно-синього розчину з надлишком  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  достовірно говорить про наявність в розчині  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів:

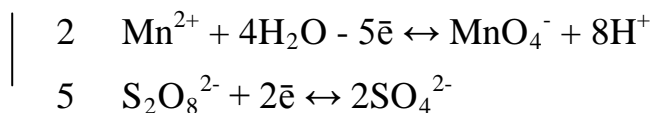
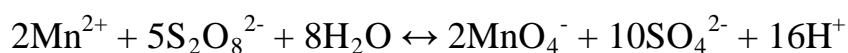


Білий буріючий осад з надлишком  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  дають катіони  $\text{Mn}^{2+}$ :

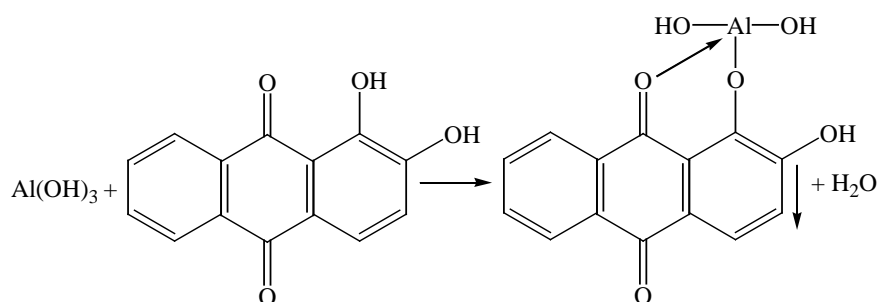


Так як осад не забарвлений і не розчиняється в кислотах, не містить  $\text{Fe}^{2+}$ -іони, ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  розчиняється в мінеральних кислотах). Отже, зовнішній ефект обумовлений катіонами  $\text{Mn}^{2+}$ .

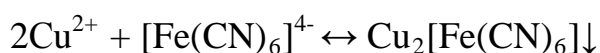
4. Реакція з  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутності  $\text{AgNO}_3$  при нагріванні з утворенням червоно-фіолетового розчину є характерною для катіонів  $\text{Mn}^{2+}$ :



5. Реакція з алізарином – характерна реакція катіонів  $\text{Al}^{3+}$ , при якій утворюється «алюмінієвий лак» червоного кольору:



Червоно-бура пляма в центрі – це продукт реакції  $\text{Cu}^{2+}$  -іонів з  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



Висновок: на основі наведених даних, можна сказати про достовірну наявність в розчині катіонів  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ . Вихідний розчин має блакитний колір за рахунок катіонів  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 5.3. Опрацювати тестові завдання:

1. Які катіони містить розчин, якщо додавання розчину тіоціонату калію призводить до криваво-червоного забарвлення розчину, а при проведенні

реакції з цим реагентом у присутності фториду натрію і амілового спирту спостерігається синє забарвлення органічного шару:

- A. Кобальту і заліза(III).\*
- B. Кобальту і нікелю.
- C. Хрому і кобальту.
- D. Кобальту і заліза(II).
- E. Заліза(III) і заліза(II).

2. Після дії на катіони V аналітичної групи груповим реактивом - розчином гідроксиду натрію утворюються гідроксиди. Осади гідроксидів яких катіонів буріють внаслідок окиснення киснем повітря:

- A. Гідроксиду заліза(II) і марганцю(II).\*
- B. Гідроксиду заліза(II).
- C. Гідроксиду магнію.
- D. Гідроксиду заліза(II) і (III).
- E. Гідроксиду стибію.

3. Аналіз суміші катіонів IV-VI аналітичних груп проводять, попередньо виявляючи в окремих пробах розчину катіони заліза (II) і (III), так як в ході систематичного аналізу вони:

- A. Змінюють ступінь окиснення. \*
- B. Утворюють практично нерозчинні сполуки.
- C. Заважають виявленню інших іонів.
- D. Руйнуються в ході аналізу.
- E. Виявляють окиснювально-відновні властивості.

4. Для відокремлення  $Mg(OH)_2$  в ході систематичного аналізу від гідроксидів V аналітичної групи використовують розчин:

- A. Хлорид амонію.\*
- B. 2 М розчин хлороводневої кислоти.

- C. Концентрована хлороводнева кислота.
- D. Суміш гідроксиду натрію і 3%-го розчину пероксиду водню.
- E. Хлорид натрію.

5. Катіони кобальту можна визначити реакцією з тіоціанат-іонами в присутності катіонів заліза(III). Для цього катіони заліза(III) маскують, переводячи їх в:

- A. Фторидний комплекс.\*
- B. Ацетатний комплекс.
- C. Ціанідний комплекс.
- D. Комплекс з 8-оксихіноліном.
- E. Саліцилатний комплекс.

6. Виберіть реагент для відділення осаду сульфідіду міді (II) від осаду сульфідіду ртуті (II):

- A. Розчин азотної кислоти при нагріванні. \*
- B. Розчин сірчаної кислоти при нагріванні.
- C. Розчин аміаку при нагріванні.
- D. Розчин хлороводневої кислоти при нагріванні.
- E. Розчин натрію гідроксиду при нагріванні.

7. Для усунення заважаючої дії катіонів заліза (III) при виявленні катіонів кобальту за реакцією з розчином тіоціанат амонію застосовують наступний прийом:

- A. Зв'язування заліза(III) в комплексну сполуку. \*
- B. Відновлення до заліза(II).
- C. Екстрагування.
- D. Осадження заліза(III) у вигляді гідроксиду.
- E. Осадження заліза (III) у вигляді сульфідіду.

8. Розчин, що містить катіони I-VI аналітичних груп, забарвлений в рожевий колір. Які катіони може містити розчин:

- A. Кобальту.\*
- B. Нікелю.
- C. Хрому.
- D. Міді.
- E. Марганцю.

9. Розчин, що містить катіони I-VI аналітичних груп, забарвлений в блакитний колір. Які катіони може містити розчин:

- A. Міді.\*
- B. Нікелю.
- C. Хрому.
- D. Кобальту.
- E. Марганцю.

10. Розчин, що містить катіони I-VI аналітичних груп, забарвлений в зелений колір. Які катіони може містити розчин:

- A. Нікелю.\*
- B. Кобальту.
- C. Заліза(III).
- D. Міді.
- E. Марганцю.

11. Для відділення катіонів міді від катіонів ртуті (II) використовують реакцію з тіосульфатом натрію в кислому середовищі. При цьому утворюються сульфіді чорного кольору. Сульфід міді відділяють, розчиняючи його в:

- A. Азотній кислоті.\*
- B. Розчині аміаку.

- С. Гідроксиді натрію.
- Д. Пероксиді водню.
- Е. Етиловому спирті.

### **Литература:**

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полу-микроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 350-352, 433-435.
2. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. - 448 с.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – С. 121-135.
4. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Ч. 1. – М: Высшая школа, 1982. – С. 189-194.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 328-343.

## **6. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА**

Кожен студент отримує контрольну задачу у вигляді розчину, що містить суміш катіонів IV-VI аналітичних груп, і самостійно проводить попередні випробування і систематичний хід аналізу, видозмінюючи описану нижче послідовність в залежності від отриманих результатів. Аналіз суміші катіонів IV-VI аналітичних груп проводять за наведеною нижче схемою.

### **СХЕМА АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ IV-VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП**

#### **I. Попередні випробування**



1. Органолептичні дослідження: агрегатний стан, колір (наприклад, рожеве забарвлення розчину може бути обумовлено наявністю катіонів  $\text{Co}^{2+}$ , зелене – катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  або катіонів  $\text{Cr}^{3+}$ , блакитне – катіонів  $\text{Cu}^{2+}$ , жовте – катіонів  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Якщо розчин і осад не забарвлені, то можна зробити висновок про відсутність в суміші вищеназваних катіонів), запах, рН та ін.

2. Виявлення  $\text{Fe}^{2+}$ -іонів:

а.п. +  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  → синій осад.

3. Виявлення  $\text{Fe}^{3+}$ -іонів:

а.п. +  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  → синій осад;

а.п. +  $\text{NH}_4\text{SCN}$  → червоний розчин.

4. Виявлення  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$  і  $\text{Bi}^{3+}$ -іонів:

▪ а.п. розбавляють водою в 5-10 разів, осад, що утворився, випробовують на розчинність у винній кислоті (розчиняються сполуки  $\text{Sb}^{\text{III}}$  і  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ) і в азотній кислоті (розчиняються сполуки  $\text{Bi}^{3+}$ ).

## II. Систематичний хід аналізу

### 1. Відокремлення катіонів IV аналітичної групи від катіонів V-VI аналітичних груп

До 20-25 крапель досліджуваного розчину додають 5-6 крапель 3% -ного розчину пероксиду водню і надлишок 6 М розчину гідроксиду натрію. Розчин перемішують, нагрівають, при цьому катіони IV аналітичної групи переходять в розчин у вигляді аніонів з елементами у вищій ступіні

окиснення, а в осаді – катіони V та VI аналітичних груп у вигляді гідроксидів. Осад відокремлюють центрифугуванням.

| <u>осад 1</u>   | <u>розчин 1</u>   |
|---|---|
| Mg(OH) <sub>2</sub> ↓, MnO(OH) <sub>2</sub> ↓, Fe(OH) <sub>3</sub> ↓,       | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , |
| Bi(OH) <sub>3</sub> ↓, SbO(OH) <sub>3</sub> ↓, Cu(OH) <sub>2</sub> ↓, HgO↓, | ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ,  |
| Ni(OH) <sub>2</sub> ↓, Co(OH) <sub>2</sub> ↓, Cd(OH) <sub>2</sub> ↓         | SnO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                    |

## 2. Аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи в розчині 1

### 2.1. Відокремлення Al<sup>3+</sup>-іонів і Sn<sup>IV</sup>-іонів із розчину 1.

До розчину 1 при перемішуванні невеликими порціями додають кристалічний хлорид амонію до появи запаху аміаку і суміш нагрівають. При наявності в розчині 1 Al<sup>3+</sup>-іонів і Sn<sup>IV</sup>-іонів випадає осад їх гідроксидів. Суміш центрифугують:

| <u>осад 2</u>                                | <u>розчин 2</u>  |
|--|--|
| Al(OH) <sub>3</sub> ↓, Sn(OH) <sub>4</sub> ↓ | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> |

### 2.2. Розчинення осаду 2 і виявлення Al<sup>3+</sup>-іонів та Sn<sup>IV</sup>-іонів.

Осад 2 промивають 2-3 рази водою і розчиняють в гарячому 2 М розчині HCl. В отриманому розчині виявляють Al<sup>3+</sup>-іони:

- реакція з алізарином.

В отриманому розчині виявляють Sn<sup>IV</sup>-іони:

- реакція відновлення Sn<sup>IV</sup>-іонів в Sn<sup>2+</sup>-іони дією залізної тирси і виявлення Sn<sup>2+</sup>-іонів реакцією відновлення солей ртуті.

### 2.3. Відокремлення $Zn^{2+}$ -іонів із розчину 2.

До розчину 2 додають 6-7 крапель  $CH_3COOH$  (до кислої реакції середовища) і нагрівають. Потім до розчину додають 7-8 крапель насиченого розчину карбонату натрію і суміш центрифугують:



### 2.4. Розчинення осаду 3 і виявлення $Zn^{2+}$ -іонів.

До осаду 3 додають 5-6 крапель 2 М розчину  $HCl$  і в отриманому розчині виявляють  $Zn^{2+}$ -іони:

- реакція з дитизоном;
- реакція з гексаціаноферратом(II) калію.

### 2.5. Виявлення $CrO_4^{2-}$ -іонів в розчині 3:

▪ реакція виявлення  $CrO_4^{2-}$ -іонів переведенням їх у надхромову кислоту.

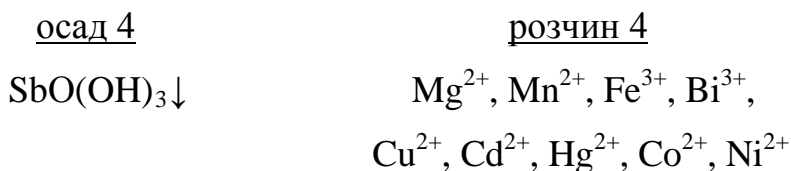
▪

### 2.6. Виявлення $AsO_4^{3-}$ -іонів в розчині 3:

- реакція з молібденовою рідиною;
- реакція з розчином  $AgNO_3$  в нейтральному середовищі.

## 3. Відокремлення $Sb^V$ -іонів із осаду 1 та їх виявлення

До осаду 1 додають 6-7 крапель 2 М розчину  $\text{HNO}_3$ , 4-5 крапель 3% - ного розчину пероксиду водню і нагрівають. При цьому осад 1 розчиняється за винятком  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ , который отделяют центрифугированием:



### 3.1. Розчинення осаду 4 і виявлення $\text{Sb}^{\text{V}}$ -іонів.

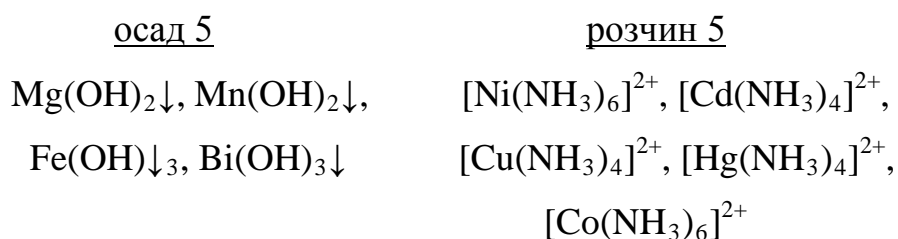
Осад 4 розчиняють в концентрованій  $\text{HCl}$ . Підтверджують наявність  $\text{Sb}^{\text{V}}$ -іонів:

реакція відновлення металічним залізом;

▪ реакція з родаміном Б.

### 4. Розділення катіонів V і VI аналітичних груп

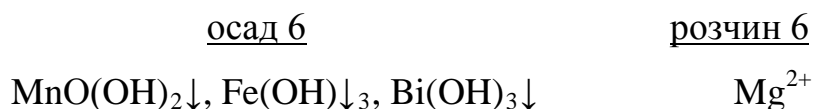
До розчину 4 додають 2-3-кратний обсяг концентрованого розчину аміаку, нагрівають і суміш центрифугують.



### 5. Аналіз катіонів V аналітичної групи після відокремлення $\text{Sb}^{\text{V}}$ -іонів

#### 5.1. Відокремлення $\text{Mg}^{2+}$ -іонів із осаду 5.

Осад 5 обробляють 1 мл насиченого розчину хлориду амонію, 4-5 краплями 3% -ного розчину пероксиду водню, нагрівають і суміш центрифугують:



### 5.2. Виявлення $\text{Mg}^{2+}$ -іонів в розчині 6:

- реакція з гідрофосфатом натрію;
- реакція з 8-оксихіноліном.

### 5.3. Відокремлення $\text{Mn}^{2+}$ -іонів із осаду 6.

До осаду 6 додають 10-15 крапель 2 М розчину  $\text{HNO}_3$ , нагрівають і центрифугують:



### 5.4. Розчинення осаду 7 і виявлення $\text{Mn}^{2+}$ -іонів.

Осад 7 промивають дистильованою водою, додають 5-6 крапель 2 М розчину  $\text{HNO}_3$  і 2-3 краплі 3%-ного розчину пероксиду водню. Суміш нагрівають і в отриманому розчині виявляють  $\text{Mn}^{2+}$ -іони:

реакція окиснення  $\text{Mn}^{2+}$ -іонів персульфатом амонію.

### 5.5. Виявлення $\text{Fe}^{3+}$ -іонів в розчині 7:

- реакція з гексаціаноферратом(II) калію;
- реакція з тіоціанатом амонію.

5.6. Виявлення  $\text{Bi}^{3+}$ -іонів в розчині 7:

реакція відновлення хлоридом олова(II).

**6. Аналіз катіонів VI аналітичної групи**

6.1. Відокремлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Hg}^{2+}$  із розчину 5 та їх виявлення.

До розчину 5 додають 3 М розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислої реакції середовища, кілька кристалів  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , нагрівають і центрифугують:



6.2. Відокремлення  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів із осаду 8.

До осаду 8 додають 5-6 крапель 6 М розчину  $\text{HNO}_3$  і нагрівають. Суміш центрифугують:



6.3. Виявлення  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів в розчині 9:

- реакція з гексаціаноферратом(II) калію;
- до 3-5 крапель розчину 9 додають надлишок концентрованого розчину аміаку.

6.4. Розчинення осаду 9 і виявлення  $\text{Hg}^{2+}$ -іонів.

До осаду 9 додають 3 краплі 2 М розчину HCl і 3 краплі 3% -ного розчину пероксиду водню, нагрівають, розбавляють водою і виявляють  $\text{Hg}^{2+}$ -іони:

- реакція відновлення хлоридом олова(II);
- реакція з дифенілкарбазоном .

#### 6.5. Виявлення $\text{Ni}^{2+}$ -іонів в розчині 8:

реакція з диметилгліоксимом.

#### 6.6. Виявлення $\text{Co}^{2+}$ -іонів в розчині 8:

реакція з тіоціанатом амонію;

реакція з  $\alpha$ -нітрозо- $\beta$ -нафтолом.

#### 6.7. Виявлення $\text{Cd}^{2+}$ -іонів в розчині 8:

- реакція з сірководнем або сульфідами;
- реакція з дитизоном.

## 7. НАОЧНІ ПОСІБНИКИ, ТЗ НАВЧАННЯ ТА КОНТРОЛЮ

7.1. Табличний фонд по темі заняття.

7.2. Учбові посібники:

– довідник з аналітичної хімії.

7.3. ТЗ навчання і контролю:

- картки для виявлення вихідного рівня знань-умінь;
- контрольні питання, тести.

## Заняття № 8

**1. ТЕМА:** Семінарське заняття з теорії та практики аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп

**2. ЦЕЛЬ:** Сформувати системні знання з теоретичних основ і практики аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп, перевірити засвоєння студентами пройденого матеріалу і вміння застосовувати його в аналізі катіонів, а також для вирішення розрахункових завдань.

**3. ЦІЛЬОВІ ЗАВДАННЯ:**

3.1. Перевірити і закріпити знання з теоретичних основ протеоолітичних рівноваг і вміння застосовувати їх в якісному аналізі; знання з теоретичних основ реакцій комплексоутворення, в тому числі з органічними реагентами; вміння давати теоретичні обґрунтування і складати схеми поділу і виявлення катіонів в сумішах, що містять катіони IV-VI аналітичних груп; вміння вирішувати завдання з розрахунку рН в кислотно-основних системах, константи і ступеня гідролізу, рівноваг в розчинах комплексних сполук.

3.2. Перевірити протоколи лабораторних робіт і проаналізувати правильність ходу аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.

**4. ПЛАН ТА ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ:**

|   |        |
|---|--------|
| 4.1. Організаційний момент .....  | 5 хв   |
| 4.2. Письмовий контроль знань з теорії та практики аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп..... | 40 хв  |
| 4.2. Усна співбесіда з теорії та практики аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп.....          | 100 хв |
| 4.3. Комп'ютерне тестування.....  | 30 хв  |
| 4.7. Заключне слово викладача, вказівки до наступного заняття .....                             | 5 хв   |



## 5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

5.1. Повторити теоретичний матеріал занять № 5-6 з аналітичної хімії.

5.2. Повторити характерні реакції і аналіз суміші катіонів V-VI аналітичних груп.

5.3. Закріпити вміння щодо вирішення типових завдань, наведених у методичних вказівках № 5-6.

5.4. Закріпити і систематизувати програмний матеріал з основ аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп відповідно до запропонованих питань, опрацювати тестові завдання.

### **Питання з вивченого розділу якісного аналізу**

#### ***1. Протолітичні рівноваги в аналітичній хімії***

1. Протолітична теорія кислот і основ, типи протолітів.
2. Застосування закону діючих мас щодо кислотно-основних рівноваг і їх роль в аналітичній хімії.
3. Протолітична рівновага у воді. Характеристики слабких електролітів, сила кислот і основ, константи кислотності і основності,  $pK_a$  і  $pK_b$ .
4. Розрахунок  $pH$  і  $pOH$  у водних розчинах кислот, основ, амфолітів. Гідроліз солей, розрахунок константи і ступеня гідролізу для гідролізуючих солей. Використання явища амфотерності і гідролізу в аналізі катіонів IV-VI аналітичних груп.
5. Протолітична рівновага в буферних системах і в розчинах амфолітів.
6. Протолітична рівновага в неводних розчинниках, константа автопротолізу (сольволізу) і ступінь сольволізу.

## ***II. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії***

1. Комплексні сполуки, їх склад, будова, типи зв'язків. Катіони яких металів здатні до утворення комплексних сполук? Фактори, що впливають на комплексоутворення.
2. Класифікація комплексних сполук - по зарядності, по числу і типу лігандів.
3. Застосування закону діючих мас до реакцій комплексоутворення. Константа утворення і константа нестійкості комплексних сполук, як вони характеризують міцність комплексного іона і який зв'язок між ними. В яких випадках відбувається руйнування комплексних іонів?
4. Значення комплексних сполук в аналітичній хімії. Приклади використання реакцій комплексоутворення в аналізі катіонів IV-VI аналітичних груп для розділення, маскуваня і виявлення катіонів. Умова розчинення осадів при додаванні комплексоутворюючих реагентів.
5. Органічні реагенти в аналітичній хімії: для яких цілей застосовуються, якого типу з'єднання утворюють з катіонами металів, які функціонально-активні групи (ФАГ) і аналітико-активні групи (ААГ) повинні мати? Дентатність лігандів, хелатний ефект. Будова внутрішньокмплесних сполук.
6. Запишіть структуру наступних реагентів і їх сполук з катіонами металів: 8-оксихінолін (Оксин), дифенілкар-базон, дифенілтіокарбазон (дитизон), диацетилдіоксим (диметилгліоксим, реактив Чугаєва), 1-нітрозо-2-нафтол (реактив Іллінського), диетилдитіокарбамінат натрію. Для яких цілей і за яких умов використовують в аналізі названі реагенти?

## ***III. Хіміко-аналітичні властивості сполук катіонів IV-VI аналітичних груп та їх аналіз***

1. Загальна характеристика катіонів IV, V і VI аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією.
2. Дія загальних реагентів: лугів, розчину аміаку, сірководню або сульфідів. Використання цих реакцій в аналізі. Групові реагенти і умови розділення катіонів.
3. Реакції виявлення катіонів IV-VI аналітичних груп, умови їх виконання.
4. Дробний і систематичний хід аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп.

### Литература:

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полу-микроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 98-121, 228-293, 316-349, 401-432.
2. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
3. 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.: Высш. шк., 1999. – С.117-177.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – С. 36-45, 47-49, 54-72.
5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Ч. 1. – М: Высшая школа, 1982. – С. 37-85, 27-35, 189-193, 216-249.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 110-145, 179-232, 372-417.

### 7. НАОЧНІ ПОСІБНИКИ, ТЗ НАВЧАННЯ ТА КОНТРОЛЮ

#### 7.1. Табличний фонд по темі заняття.

### 7.2. Учбові посібники:

– довідник з аналітичної хімії.

### 7.3. ТЗ навчання і контролю:

– картки для виявлення вихідного рівня знань-умінь;

– контрольні питання, тести.

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| <b>Передмова</b> .....  | 3  |
| <b>Протолітична теорія кислот і основ</b> .....   | 4  |
| <b>Буферні розчини</b> .....  | 5  |
| <b>Гідроліз</b> .....   | 6  |
| <b>Неводні розчинники</b> .....   | 7  |
| <b>Заняття № 5. Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи (<math>\text{Al}^{3+}</math>, <math>\text{Cr}^{3+}</math>, <math>\text{Zn}^{2+}</math>, <math>\text{As}^{\text{III}}</math>, <math>\text{As}^{\text{V}}</math>, <math>\text{Sn}^{2+}</math>, <math>\text{Sn}^{\text{IV}}</math>). Аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи...</b>   | 10 |
| <b>Комплексні сполуки</b> .....   | 34 |
| <b>Заняття № 6. Якісні реакції катіонів V аналітичної групи (<math>\text{Mg}^{2+}</math>, <math>\text{Mn}^{2+}</math>, <math>\text{Fe}^{2+}</math>, <math>\text{Fe}^{3+}</math>, <math>\text{Bi}^{3+}</math>, <math>\text{Sb}^{\text{III}}</math>, <math>\text{Sb}^{\text{V}}</math>) і VI аналітичної групи (<math>\text{Cu}^{2+}</math>, <math>\text{Cd}^{2+}</math>, <math>\text{Hg}^{2+}</math>, <math>\text{Co}^{2+}</math>, <math>\text{Ni}^{2+}</math>).....</b> | 38 |
| <b>Заняття № 7. Аналіз суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.....</b>  | 71 |
| <b>Заняття № 8. Семінарське заняття з теорії та практики аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп.....</b>   | 87 |