

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра аналитической химии

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Модуль 1

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА АНАЛИЗА КАТИОНОВ IV–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (конспект)

Смысловой модуль 2

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

Запорожье
2011

Учебно-методическое пособие **составили:**

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

Рецензенты:

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

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

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

Модуль 1 состоит из трех смысловых модулей:

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

Занятие № 5

1. ТЕМА: Качественные реакции катионов IV аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}). Анализ смеси катионов IV аналитической группы.

2. ЦЕЛЬ: Сформировать знания по теоретическим основам применения протолитических равновесий в качественном анализе, химико-аналитическим свойствам соединений катионов IV аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}) и умения выполнять и применять в анализе качественные реакции катионов IV аналитической группы.

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

- 3.1. Изучить теоретические основы применения протолитических равновесий в качественном анализе.
- 3.2. Изучить химико-аналитические свойства, качественные реакции и анализ смеси катионов IV аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}).
- 3.3. Научиться рассчитывать pH в растворах кислот, оснований, гидролизующихся солей, буферных систем, степень и константу гидролиза.
- 3.4. Овладеть техникой выполнения качественных реакций катионов IV аналитической группы.
- 3.5. Научиться анализировать смесь катионов IV аналитической группы дробным методом.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

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

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить теоретический материал из курса общей и неорганической химии: физические и химические свойства *p*-элементов (алюминия, олова, мышьяка) и *d*-элементов (хрома и цинка); протолитическую теорию кислот и оснований, типы протолитов; амфотерность на примере гидроксидов алюминия, хрома, цинка; реакции окисления-восстановления на примерах превращения соединений хрома, мышьяка, олова.
- 5.2. Изучить программный материал по данной теме согласно вопросам, приведенным ниже.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Протолитические равновесия в водных растворах электролитов. Какие протолитические равновесия имеют место в растворах следующих соединений: NH_4Cl , NaOH , AlCl_3 , CH_3COOH , CH_3COONa , NaHCO_3 ? К какому типу протолитов (молекулярные, катионные, анионные кислоты или основания, амфолиты) можно отнести эти соединения? Что такое сопряженная кислотно-основная пара?
2. Взаимосвязь между величинами констант кислотности или основности, показателями этих констант и силой кислоты или основания. Определите: а) самую сильную и самую слабую кислоту: борная, синильная, уксусная; б) самое сильное и самое слабое основание: раствор аммиака, анилин, дифениламин.
3. Расчет pH в водных растворах сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, буферных систем и солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой.
4. Буферные растворы, протолитические равновесия в них, буферная емкость. Приведите примеры буферных растворов, используемых в качественном анализе.
5. Сольволиз, гидролиз. Гидролиз с точки зрения протолитической теории кислот и оснований. Количественная характеристика гидролиза. Запишите реакции гидролиза и определите реакцию среды в растворах солей ZnCl_2 , AlCl_3 , Na_2CO_3 .
6. Значение гидролиза в качественном анализе. Что происходит при нагревании раствора, содержащего NaCrO_2 , Na_2ZnO_2 , NaAlO_2 ? Какая реакция идет при нагревании NaAlO_2 с NH_4Cl ? Как эти реакции используют в анализе катионов IV аналитической группы?
7. Охарактеризуйте аналитические свойства катионов IV аналитической группы на основании положения их элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Какие химико-аналитические свойства катионов (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}) послужили основой для выделения их в IV аналитическую группу по кислотно-основному методу?
8. Обоснуйте условия отделения катионов IV аналитической группы.
9. Качественные реакции обнаружения катионов IV аналитической группы и условия их проведения (см. п. 6).
10. Можно ли дробным методом обнаружить катион хрома(III), действуя избытком NaOH в присутствии H_2O_2 ?
11. Объясните, в каких случаях определение соединений мышьяка проводят на основе реакции восстановления до арсина? Как можно обнаружить AsH_3 ?
12. Возможно ли определение катиона Al^{3+} и Zn^{2+} нитратом кобальта при их совместном присутствии?
13. В чем особенности дробного и систематического анализа катионов IV аналитической группы? Какие катионы, в какой последовательности и какими реакциями отделяют при систематическом ходе анализа?
14. Качественные реакции обнаружения катионов IV аналитической группы и условия их проведения (см. п. 6).

5.3. Решить задачи:

Задача 1. Вычислите pH 0,1 М растворов хлороводородной кислоты и гидроксида натрия. Покажите, как он изменится при разбавлении растворов в 100 раз.

Ответ: 1; 13; 3; 11.

Задача 2. Вычислите pH 1 М раствора фенола.

Ответ: 5.

Задача 3. Вычислите pH буферной смеси, содержащей 0,01 моль муравьиной кислоты и 0,2 моль формиата калия.

Ответ: 5,05.

Задача 4. Вычислите константу и степень гидролиза 0,01 М раствора формиата калия, если $K(\text{НСООН}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

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

Литература:

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – 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. Пономарева, 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. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

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

1. Помнить, что соединения мышьяка – ядовиты!
2. Реакции восстановления соединений мышьяка до арсина проводить только в вытяжном шкафу при включенной тяге!
3. Продукты, полученные при выполнении реакций на As^{III} и As^{V} -ионы, сливать в предназначенные склянки, находящиеся в вытяжном шкафу.

Общие реакции катионов IV аналитической группы

1. С гидроксидами щелочных металлов

2. С раствором аммиака

Характерные реакции катионов IV аналитической группы

Реакции Al^{3+} -ионов

1. Реакция с нитратом кобальта (образование «тенаровой сини»)
2. Реакция с ализарином

Реакции Cr^{3+} -ионов

1. Действие окислителей (H_2O_2) в щелочной среде
 - а) обнаружение CrO_4^{2-} -ионов солями бария или свинца
 - б) обнаружение CrO_4^{2-} -ионов переводением их в надхромовую кислоту

Реакции Zn^{2+} -ионов

1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия
2. Реакция с сульфидом натрия
3. Реакция с нитратом кобальта (образование «зелени Ринмана»)
4. Реакция с дитизином

Реакции AsO_3^{3-} (As^{III}) и AsO_4^{3-} (As^V) - ионов

1. Реакция с сероводородом
2. Реакция восстановления As^{III} и As^V до арсина действием Zn (Mg) в кислой среде и последующее обнаружение арсина бумагой, пропитанной раствором $AgNO_3$ или $HgCl_2$
3. Реакция с магниальной смесью ($MgSO_4$, NH_3 и NH_4Cl)
4. Реакция с молибденовой жидкостью (раствор $(NH_4)_2MoO_4$ и NH_4NO_3 в HNO_3)

Реакции Sn^{2+} и Sn^{IV} -ионов

1. Реакция с сероводородом
2. Реакция восстановления Sn^{IV} -ионов в Sn^{2+} -ионы под действием железных опилок
3. Реакция восстановления солей висмута или ртути

Анализ смеси катионов IV аналитической группы дробным методом

После овладения навыками выполнения реакций на катионы IV аналитической группы каждый студент проводят анализ смеси катионов IV аналитической группы в лабораторной пробе дробным методом.

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы, тесты.

Занятие № 6

1. ТЕМА: Качественные реакции катионов V аналитической группы (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^V) и VI аналитической группы (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

2. ЦЕЛЬ: Сформировать знания по теоретическим основам применения реакций комплексообразования в качественном анализе, химико-аналитическим свойствам соединений катионов V и VI аналитических групп и умения выполнять характерные реакции катионов V и VI аналитических групп.

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

- 3.1. Изучить теоретические основы реакций комплексообразования и применение их в качественном анализе.
- 3.2. Изучить теоретические основы применения органических реагентов в качественном анализе.
- 3.3. Научиться прогнозировать возможность применения и условия выполнения реакций комплексообразования, в том числе с органическими реагентами, для разделения, обнаружения и маскирования катионов.
- 3.4. Научиться решать задачи по расчету равновесий в растворах комплексных соединений (определение концентрации ионов, возможность образования осадков из растворов комплексных соединений или растворение осадков в результате образования комплексных соединений).
- 3.5. Изучить химико-аналитические свойства соединений катионов V аналитической группы (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^V) и VI аналитической группы (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) и качественные реакции указанных катионов.
- 3.6. Овладеть навыками выполнения качественных реакций катионов V и VI аналитических групп и сформировать представления по применению их для разделения и обнаружения катионов.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

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

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

- 5.1. Повторить из курса общей и неорганической химии вопросы: свойства *d*-элементов (Cu, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni) и *p*-элементов (Sb, Bi) в соответствии с их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева; комплексные соединения; реакции окисления-восстановления.
- 5.2. Изучить теоретические вопросы раздела «Реакции комплексообразования в аналитической химии» и качественные реакции катионов V аналитической группы (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^V) и VI аналитической группы (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Комплексные (координационные) соединения, их состав и строение.
2. Типы комплексных (координационных) соединений, наиболее широко применяемых в качественном анализе.
3. Назовите следующие комплексные соединения по международной номенклатуре: $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$; $[Fe(SCN)_3]$; $H[SbCl_6]$; $H_3[SbCl_6]$.

4. Объясните состав и строение внутрикомплексных соединений. В чем особенность органических лигандов?
5. Равновесия в растворах комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений.
6. Какими типами констант равновесия характеризуют комплексные соединения? Какой из приведенных ниже комплексных ионов более устойчив: а) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{нест.}}=2,5 \cdot 10^{-7}$) или $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($K_{\text{нест.}}=1,4 \cdot 10^{-17}$); б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta = 1,1 \cdot 10^8$) или $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($\beta = 9 \cdot 10^{12}$)?
7. Запишите константы образования и нестойкости следующих комплексных соединений: $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
8. В каком растворе концентрация Ni^{2+} -ионов наименьшая и в каком – наибольшая: 0,1 М раствор NiSO_4 ; 0,1 М раствор $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$; 0,1 М раствор $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, содержащий 1 моль/л NH_3 ?
9. Общая характеристика катионов V и VI аналитических групп.
10. Использование реакций катионов V и VI аналитических групп с общими реагентами (щелочами, раствором аммиака, сульфидами) в анализе, действие групповых реагентов на катионы V и VI аналитических групп.
11. Примеры применения реакций комплексообразования в анализе катионов V и VI аналитических групп для: отделения ионов, обнаружения ионов, растворения осадков, маскировки мешающих ионов.
12. Как взаимодействуют с катионами металлов такие реагенты: 8-оксихинолин, диацетилдиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол, диэтилдитиокарбаминат натрия, дифенилкарбазон?
13. Как зависит состав и окраска комплексов железа(III) с сульфосалициловой кислотой от pH среды?
14. Как проводят реакции катионов Fe(III) и Co(II) с тиоцианатом аммония? Как обнаружить Co^{2+} -ионы этой реакцией в присутствии примеси Fe^{3+} -ионов?
15. Какие реагенты и при каких условиях используют для обнаружения катионов Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^{V} , Mn^{2+} , Cu^{2+} на основе реакций окисления-восстановления?
16. Качественные реакции обнаружения катионов V и VI аналитических групп и условия их проведения (см. п. 6).

5.3. Решить задачи:

Задача 1. Вычислите концентрацию ионов комплексообразователя и аммиака в 0,1 М растворе сульфата тетраамминмеди(II). ($K_{\text{нест.}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 9,33 \cdot 10^{-13}$).

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

Задача 2. Образуется ли осадок сульфида кадмия при смешивании 0,1 М раствора аммиака кадмия с равным объемом 0,1 М раствора сульфида натрия? ($K_{\text{нест.}}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,75 \cdot 10^{-7}$).

Ответ: осадок образуется.

Задача 3. Растворится ли осадок йодида серебра в растворе цианида калия? ($K_{\text{нест.}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,41 \cdot 10^{-20}$).

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. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Общие реакции катионов V и VI аналитических групп

1. С гидроксидом натрия (эквивалентное и избыточное количество)
2. С раствором аммиака(эквивалентное и избыточное количество)
3. С сульфидом натрия

Характерные реакции катионов V и VI аналитических групп

Реакции Mg^{2+} -ионов

1. Реакция с гидрофосфатом натрия
2. Реакция с δ -оксихинолином

Реакции Mn^{2+} -ионов

1. Реакция окисления Mn^{2+} -ионов персульфатом аммония

Реакции Fe^{2+} -ионов

1. Реакция с гексацианоферратом(III) калия
2. Реакция с диметилглиоксимом (диацетилдиоксимом)

Реакции Fe^{3+} -ионов

1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия
2. Реакция с тиоцианатом аммония
3. Реакция с сульфосалициловой кислотой

Реакции сурьмы(III) и сурьмы(V)

1. Гидролиз солей $Sb(III)$ и $Sb(V)$
2. Реакция с родамином Б
3. Реакция восстановления металлическим железом

Реакции Bi^{3+} -ионов

1. Реакция гидролиза
2. Реакция с йодидом калия
3. Реакция восстановления хлоридом олова(II)

Реакции Cu^{2+} -ионов

1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия
2. Реакция с тиосульфатом натрия
3. Реакция восстановления металлическим железом
4. Реакция с диэтилдитиокарбаминатом натрия
5. Проба на окрашивание пламени

Реакции Hg^{2+} -ионов

1. Реакция с йодидом калия
2. Реакция восстановления хлоридом олова(II)
3. Реакция с дифенилкарбазоном
4. Реакция с тиосульфатом натрия

Реакции Co^{2+} -ионов

1. Реакция с тиоцианатом аммония
2. Реакция с α -нитрозо- β -нафтолом

Реакции Ni^{2+} -ионов

1. Реакция с диметилглиоксимом (диацетилдиоксимом)

Реакции Cd^{2+} -ионов

1. Реакция с сероводородом или сульфидами
2. Реакция с дитизоном

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы;

– тесты.

Занятие № 7

1. ТЕМА: Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп.

2. ЦЕЛЬ: Закрепить теоретические знания и практические навыки по реакциям катионов IV-VI аналитических групп и научиться применять их в анализе смеси катионов IV-VI аналитических групп.

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Закрепить знания по применению органических и комплексообразующих реагентов в качественном анализе.

3.2. Закрепить теоретические знания по качественным реакциям катионов IV-VI аналитических групп и научиться делать логические выводы о совместимости и несовместимости катионов в смесях, а также о наличии катионов в растворе по результатам анализа (решение ситуационных задач).

3.3. Овладеть методикой проведения систематического хода анализа катионов IV-VI аналитических групп по кислотно-основному методу и научиться делать правильные заключения по результатам анализа.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

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

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

5.1. Повторить из курса качественного анализа: теоретические вопросы по темам № 5, 6; качественные реакции катионов IV, V и VI групп аналитических групп (общие реакции и реакции обнаружения).

5.2. Изучить анализ смеси катионов IV-VI групп: предварительные испытания; систематический ход анализа по кислотно-основному методу.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Могут ли одновременно находиться в растворе катионы: Sn^{2+} и Fe^{3+} , Sn^{2+} и AsO_4^{3-} , Sn^{2+} и Hg^{2+} ? Какие выводы можно сделать при обнаружении одного из этих ионов?
2. Какие изменения происходят с катионами Sn^{2+} и Fe^{2+} при стоянии раствора?
3. Какие выводы можно сделать в ходе предварительных наблюдений на основании окраски раствора?
4. Какие катионы IV-VI аналитических групп и какими реакциями можно обнаружить предварительно?

5. Почему Fe^{2+} и Fe^{3+} надо открывать предварительно?
6. На чем основано предварительное обнаружение катионов Bi^{3+} и Sb^{III} , Sb^{V} ?
7. На чем основано отделение катионов IV аналитической группы от катионов V и VI аналитических групп? В виде каких ионов они находятся после отделения?
8. Как отделяют катионы Al^{3+} и Sn^{IV} от остальных катионов IV аналитической группы?
9. Как разделяют катионы V и VI аналитических групп?
10. На чем основано отделение катионов Mg^{2+} и Mn^{2+} в ходе анализа катионов V аналитической группы? Как изменяется степень окисления марганца в процессе анализа, какое это имеет значение?
11. Почему из смеси катионов VI аналитической группы при добавлении тиосульфата натрия в кислой среде осаждаются в виде сульфидов только катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} ?
12. В чем растворяются сульфиды меди(II) и ртути(II)? Как используют в анализе различия в их растворимости?

Литература:

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – 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. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Каждый студент получает контрольную задачу в виде раствора, содержащего смесь катионов IV-VI аналитических групп, и самостоятельно проводит предварительные испытания и систематический ход анализа, видоизменяя описанную ниже последовательность в зависимости от полученных результатов. Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп проводят по нижеприведенной схеме.

СХЕМА АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ IV-VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

I. Предварительные испытания

1. Органолептические исследования: агрегатное состояние, цвет (например, розовое окрашивание раствора может быть обусловлено наличием катионов Co^{2+} , зеленое – катионов Ni^{2+} или катионов Cr^{3+} , голубое – катионов Cu^{2+} , желтое – катионов Fe^{3+} . Если раствор и осадок не окрашены, то можно сделать вывод об отсутствии в смеси вышеназванных катионов), запах, pH и др.
2. Обнаружение Fe^{2+} -ионов:
 - а.п. + $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow$ синий осадок.
3. Обнаружение Fe^{3+} -ионов:

- а.п. + $K_4[Fe(CN)_6]$ → синий осадок;
- а.п. + NH_4SCN → красный раствор.

4. Обнаружение Sb^{III} , Sb^V и Bi^{3+} -ионов:

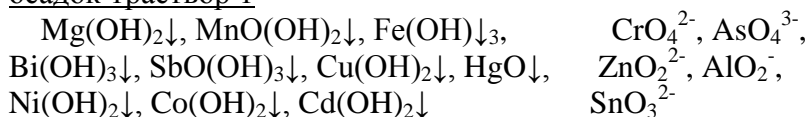
- а.п. разбавляют водой в 5-10 раз, образовавшийся осадок испытывают на растворимость в винной кислоте (растворяются соединения Sb^{III} и Sb^V) и в азотной кислоте (растворяются соединения Bi^{3+}).

II. Систематический ход анализа

1. Отделение катионов IV аналитической группы от катионов V-VI аналитических групп

К 20-25 каплям исследуемого раствора прибавляют 5-6 капель 3%-ного раствора пероксида водорода и избыток 6 М раствора гидроксида натрия. Раствор перемешивают, нагревают, при этом катионы IV аналитической группы переходят в раствор в виде анионов с элементами в высшей степени окисления, а в осадке – катионы V и VI аналитических групп в виде гидроксидов. Осадок отделяют центрифугированием.

осадок 1 / раствор 1



2. Анализ смеси катионов IV аналитической группы в растворе 1

2.1. Отделение Al^{3+} -ионов и Sn^{IV} -ионов из раствора 1.

К раствору 1 при перемешивании небольшими порциями прибавляют кристаллический хлорид аммония до появления запаха аммиака и смесь нагревают. При наличии в растворе 1 Al^{3+} -ионов и Sn^{IV} -ионов выпадает осадок их гидроксидов. Смесь центрифугируют:

осадок 2 / раствор 2



2.2. Растворение осадка 2 и обнаружение Al^{3+} -ионов и Sn^{IV} -ионов.

Осадок 2 промывают 2-3 раза водой и растворяют в горячем 2 М растворе HCl. В полученном растворе обнаруживают Al^{3+} -ионы:

- реакция с ализарином.

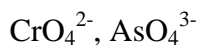
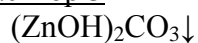
В полученном растворе обнаруживают Sn^{IV} -ионы:

- реакция восстановления Sn^{IV} -ионов в Sn^{2+} -ионы действием железных опилок и обнаружение Sn^{2+} -ионов реакцией восстановления солей ртути.

2.3. Отделение Zn^{2+} -ионов из раствора 2.

К раствору 2 прибавляют 6-7 капель CH_3COOH (до кислой реакции среды) и нагревают. Затем к раствору добавляют 7-8 капель насыщенного раствора карбоната натрия и смесь центрифугируют:

осадок 3 раствор 3



2.4. Растворение осадка 3 и обнаружение Zn^{2+} -ионов.

К осадку 3 прибавляют 5-6 капель 2 М раствора HCl и в полученном растворе обнаруживают Zn^{2+} -ионы:

- реакция с дитизоном;
- реакция с гексацианоферратом(II) калия.

2.5. Обнаружение CrO_4^{2-} -ионов в растворе 3:

- реакция обнаружения CrO_4^{2-} -ионов переводением их в надхромовую кислоту.

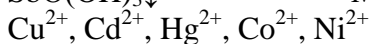
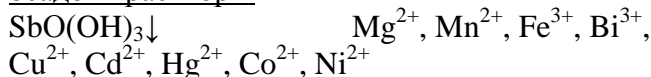
2.6. Обнаружение AsO_4^{3-} -ионов в растворе 3:

- реакция с молибденовой жидкостью;
- реакция с раствором AgNO_3 в нейтральной среде.

3. Отделение Sb^{V} -ионов из осадка 1 и их обнаружение

К осадку 1 прибавляют 6-7 капель 2 М раствора HNO_3 , 4-5 капель 3%-ного раствора пероксида водорода и нагревают. При этом осадок 1 растворяется за исключением $\text{SbO}(\text{OH})_3$, который отделяют центрифугированием:

осадок 4 раствор 4



3.1. Растворение осадка 4 и обнаружение Sb^{V} -ионов.

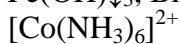
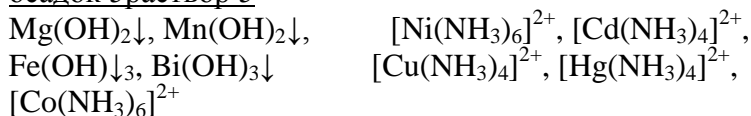
Осадок 4 растворяют в концентрированной HCl . Подтверждают наличие Sb^{V} -ионов:

- реакция восстановления металлическим железом;
- реакция с родамином Б.

4. Разделение катионов V и VI аналитических групп

К раствору 4 добавляют 2-3-кратный объем концентрированного раствора аммиака, нагревают и смесь центрифугируют.

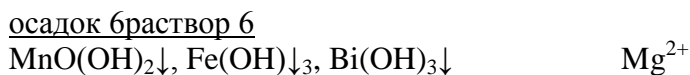
осадок 5 раствор 5



5. Анализ катионов V аналитической группы после отделения Sb^V -ионов

5.1. Отделение Mg^{2+} -ионов из осадка 5.

Осадок 5 обрабатывают 1 мл насыщенного раствора хлорида аммония, 4-5 каплями 3%-ного раствора пероксида водорода, нагревают и смесь центрифугируют:

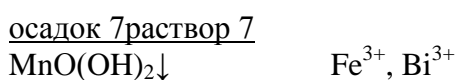


5.2. Обнаружение Mg^{2+} -ионов в растворе 6:

- реакция с гидрофосфатом натрия;
- реакция с 8-оксихинолином.

5.3. Отделение Mn^{2+} -ионов из осадка 6.

К осадку 6 прибавляют 10-15 капель 2 М раствора HNO_3 , нагревают и центрифугируют:



5.4. Растворение осадка 7 и обнаружение Mn^{2+} -ионов.

Осадок 7 промывают дистиллированной водой, прибавляют 5-6 капель 2 М раствора HNO_3 и 2-3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Смесь нагревают и в полученном растворе обнаруживают Mn^{2+} -ионы:

- реакция окисления Mn^{2+} -ионов персульфатом аммония.

5.5. Обнаружение Fe^{3+} -ионов в растворе 7:

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

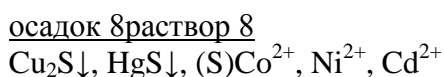
5.6. Обнаружение Bi^{3+} -ионов в растворе 7:

- реакция восстановления хлоридом олова(II).

6. Анализ катионов VI аналитической группы

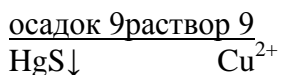
6.1. Отделение катионов Cu^{2+} и Hg^{2+} из раствора 5 и их обнаружение.

К раствору 5 прибавляют 3 М раствор H_2SO_4 до кислой реакции среды, несколько кристаллов $Na_2S_2O_3$, нагревают и центрифугируют:



6.2. Отделение Cu^{2+} -ионов из осадка 8.

К осадку 8 прибавляют 5-6 капель 6 М раствора HNO_3 и нагревают. Смесь центрифугируют:



6.3. *Обнаружение Cu^{2+} -ионов в растворе 9:*

- реакция с гексацианоферратом(II) калия;
- к 3-5 каплям раствора 9 прибавляют избыток концентрированного раствора аммиака.

6.4. *Растворение осадка 9 и обнаружение Hg^{2+} -ионов.*

К осадку 9 прибавляют 3 капли 2 М раствора HCl и 3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода, нагревают, разбавляют водой и обнаруживают Hg^{2+} -ионы:

- реакция восстановления хлоридом олова(II);
- реакция с дифенилкарбазоном .

6.5. *Обнаружение Ni^{2+} -ионов в растворе 9:*

- реакция с диметилглиоксимом.

6.6. *Обнаружение Co^{2+} -ионов в растворе 9:*

- реакция с тиоцианатом аммония;
- реакция с α -нитрозо- β -нафтолом.

6.7. *Обнаружение Cd^{2+} -ионов в растворе 9:*

- реакция с сероводородом или сульфидами;
- реакция с дитизоном.

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

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

Занятие № 8

1. ТЕМА: Итоговое занятие по теории и практике анализа катионов IV-VI аналитических групп.

2. ЦЕЛЬ: Сформировать системные знания по теоретическим основам и практике анализа катионов IV-VI аналитических групп, проверить усвоение студентами пройденного материала и умение применять его в анализе катионов, а также для решения расчетных задач.

3. ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

3.1. Проверить и закрепить знания по теоретическим основам протоколитических равновесий и умения применять их в качественном анализе; знания по теоретическим основам реакций комплексообразования, в том числе с органическими реагентами; умения давать теоретические обоснования и составлять схемы разделения и обнаружения катионов в смесях, содержащих катионы IV-VI аналитических групп; умения решать задачи по расчету pH в кислотно-основных системах, константы и степени гидролиза, равновесий в растворах комплексных соединений.

3.2. Проверить протоколы лабораторных работ и проанализировать правильность хода анализа смеси катионов IV-VI аналитических групп.

4. ПЛАН И ОРГАНИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ЗАНЯТИЯ:

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

5. ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

5.1. Повторить теоретический материал занятий № 5-6 по аналитической химии.

5.2. Повторить характерные реакции и анализ смеси катионов V-VI аналитических групп.

5.3. Закрепить умения по решению типовых задач, приведенных в методических указаниях № 5-6.

5.4. Закрепить и систематизировать программный материал по основам анализа катионов IV-VI аналитических групп в соответствии с предлагаемыми вопросами, проработать тестовые задания.

Вопросы по изученному разделу качественного анализа

I. Протолитические равновесия в аналитической химии

1. Протолитическая теория кислот и оснований, типы протолитов.

2. Применение закона действующих масс к кислотно-основным равновесиям и их роль в аналитической химии.
3. Протолитическое равновесие в воде. Характеристики слабых электролитов, сила кислот и оснований, константы кислотности и основности, pK_a и pK_b .
4. Расчет pH и pOH в водных растворах кислот, оснований, амфолитов. Гидролиз солей, расчет константы и степени гидролиза для гидролизующихся солей. Использование явления амфотерности и гидролиза в анализе катионов IV-VI аналитических групп.
5. Протолитическое равновесие в буферных системах и в растворах амфолитов.
6. Протолитическое равновесие в неводных растворителях, константа автопротолиза (сольволиза) и степень сольволиза.

II. Реакции комплексообразования в аналитической химии

1. Комплексные соединения, их состав, строение, типы связей. Катионы каких металлов способны к образованию комплексных соединений? Факторы, влияющие на комплексообразование.
2. Классификация комплексных соединений – по зарядности, по числу и типу лигандов.
3. Применение закона действующих масс к реакциям комплексообразования. Константа образования и константа нестойкости комплексных соединений, как они характеризуют прочность комплексного иона и какова связь между ними. В каких случаях происходит разрушение комплексных ионов?
4. Значение комплексных соединений в аналитической химии. Примеры использования реакций комплексообразования в анализе катионов IV-VI аналитических групп для разделения, маскирования и обнаружения катионов. Условие растворения осадков при добавлении комплексообразующих реагентов.
5. Органические реагенты в аналитической химии: для каких целей применяются, какого типа соединения образуют с катионами металлов, какие функционально-активные группировки (ФАГ) и аналитико-активные группировки (ААГ) должны иметь? Дентатность лигандов, хелатный эффект. Строение внутриклеточных соединений.
6. Запишите структуру следующих реагентов и их соединений с катионами металлов: 8-оксихинолин (оксин), дифенилкар-базон, дифенилтиокарбазон (дитизон), диацетилдиоксим (диметилглиоксим, реактив Чугаева), 1-нитрозо-2-нафтол (реактив Ильинского), диэтилдитиокарбамина натрия. Для каких целей и при каких условиях используют в анализе названные реагенты?

III. Химико-аналитические свойства соединений катионов IV-VI аналитических групп и их анализ

1. Общая характеристика катионов IV, V и VI аналитических групп по кислотно-основной классификации.
2. Действие общих реагентов: щелочей, раствора аммиака, сероводорода или сульфидов. Использование этих реакций в анализе. Групповые реагенты и условия разделения катионов.
3. Реакции обнаружения катионов IV-VI аналитических групп, условия их выполнения.
4. Дробный и систематический ход анализа катионов IV-VI аналитических групп.

Литература:

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – 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. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии;

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы;

– тестовые задания.