

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

**ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ.
КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ**
Модуль 1

**ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА АНАЛІЗУ КАТІОНІВ
IV–VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП**
Змістовий модуль 2

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК
для студентів 2 курсу
спеціальності 226 «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. Кислотно-основне титрування. Модуль 1.

Я 45 Теорія і практика аналізу катіонів IV–VI аналітичних груп.
Змістовий модуль 2 : навчальний посібник для студентів 2 курсу спеціальності «Фармація» / уклад. : С. О. Васюк, А. С. Коржова, А. О. Донченко. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2017. – 86 с.

ВСТУП

Аналітична хімія вивчається згідно затвердженої примірної програми 2017 року для студентів ВНЗ III-IV рівнів акредитації України для спеціальності 226 «Фармація» та примірного навчального плану підготовки фахівців другого (магістерського) рівня вищої освіти галузі знань 22 «Охорона здоров'я» у вищих навчальних закладах МОЗ України за спеціальністю 226 «Фармація» кваліфікації освітньої «Магістр фармації».

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

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

Модуль 1 складається з 4 змістових модулів:

1. Аналітична хімія та хімічний аналіз. Теорія розчинів сильних та слабких електролітів. Закон діючих мас та його застосування до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії. Використання закону діючих мас до рівноваг у гетерогенних системах та його значення в аналітичній хімії. Теорія та практика аналізу катіонів I-III аналітичних груп.

2. Застосування закону діючих мас до кислотно-основної рівноваги та до рівноваги комплексоутворення, їх роль в аналітичній хімії. Теорія та практика аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп.

3. Застосування закону діючих мас до окисно-відновної рівноваги. Методи розділення та концентрування. Теорія та практика аналізу аніонів і невідомого зразка.

4. Кислото-основне титрування та його застосування в хімічному та фармацевтичному аналізі.

Модуль 2 складається з 4 змістових модулів:

1. Окисно-відновне титрування та його застосування в аналізі хімічних сполук та лікарських засобів.

2. Осаджувальне титрування, комплексиметричне титрування. Гравіметричний аналіз. Застосування методів в аналізі хімічних сполук, косметичних та лікарських засобів.

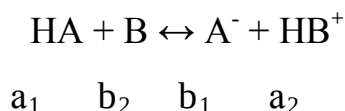
3. Оптичні методи аналізу.

4. Електрохімічні та хроматографічні методи.

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, HNO₃, H₂SO₄, HCN, CH₃COOH.
- катіонні **BH⁺**: H₃O⁺, NH₄⁺, [Al(H₂O)₆]³⁺.
- аніонні **HA⁻**: HSO₃⁻, H₂PO₄⁻, HCO₃⁻, HC₂O₄⁻, HC₄H₄O₆⁻.

Основи можуть бути:

- молекулярні (нейтральні) **B**: NH₃, CH₃-NH₂, C₆H₅N, NaOH, H₂N-NH₂.
- катіонні **B⁺**: H₂N-NH₃⁺, [Zn(OH)(H₂O)₃]⁺.
- аніонні **A⁻**: Cl⁻, OH⁻, CN⁻, CH₃COO⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻.

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⁻**: HCO₃⁻, HC₂O₄⁻, HSO₃⁻, H₂PO₄⁻.
- нейтральні молекули **B**: [Al(OH)₃(H₂O)₃]⁰, [Zn(OH)₂(H₂O)]⁰.
- катіонні основи, вони ж катіонні кислоти **B⁺**: H₂N-NH₃⁺, [Al(OH)₂(H₂O)₄]⁺.

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 буферних 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. За катіоном. Гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами, наприклад, NH_4Cl

$$K_g = \frac{K_w}{K_b}; \quad h_g = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{K_g}{C_{\text{соли}}}}.$$

2. За аніоном. Гідроліз солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами, наприклад, CH_3COONa

$$K_g = \frac{K_w}{K_a}; \quad h_g = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{K_g}{C_{\text{соли}}}}.$$

3. За аніоном і катіоном. 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 (NH_3 , 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 (HCOOH , CH_3COOH , H_2SO_4 та ін.)

– *амфипротні (амфотерні)* розчинники здатні бути донорами і акцепторами іонів водню (H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та ін.). Вони знижують кислотність і основність речовин.

2. *Апротонні (апротні)* розчинники не віддають і не приймають іони водню (C_6H_{12} , C_6H_6 , 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). Наприклад:



ліоній ліат



ліоній ліат

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

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

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 CH₃COOH – слабка. У розчині ж протофільного (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 NH₃·H₂O – 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 HClO₄ 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⁺-донорними і H⁺-акцепторними) властивостями розчинники наближено розташовуються в наступний ряд:

H^+ -акцепторні властивості зростають



H^+ -донорні властивості зростають

Розчинники, які стоять у ряді 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 № 4

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

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

3. ЦІЛЬОВІ ЗАДАЧІ

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 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}).

3.3. Навчитися розраховувати рН в розчинах кислот, основ, гідролізуючих 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 І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

- | | |
|---|--------|
| 4.1. Організаційний момент..... | 3 хв |
| 4.2. Постановка мети і мотивація вивчення теми заняття..... | 7 хв |
| 4.3. Корекція вихідного рівня знань-вмінь..... | 30 хв |
| 4.4. Організація самостійної роботи студентів..... | 5 хв |
| 4.5. Лабораторна робота..... | 120 хв |

4.6. Підсумковий контроль: перевірка результатів лабораторної роботи і 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.

Питання для підготовки студентів

1. Протолітичні рівноваги в водних розчинах електролітів. Які протолітичні рівноваги мають місце в розчинах наступних сполук: NH_4Cl , NaOH , AlCl_3 , CH_3COOH , CH_3COONa , 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. Розв'язати 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 розв'язання 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»: $\text{pK}_a(\text{HCOOH}) = 3,75$.

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

Відповідь: 7,88.

Задача 2. Розрахуйте pH 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 pH 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 H^+ , OH^- та pH 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, pH 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 NaAsO_2 , якщо $K(\text{HAsO}_2) = 5,8 \cdot 10^{-10}$.

Рішення. Сіль 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 лугу осаду не утворюють, але при кип'ятінні випадає сіро-зелений осад:

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

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

- A. Цинку.*
- B. Кадмію.

С. Олова(II).

D. Свинцю.

Е. Міді.

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

A. Олова(II).*

B. Миш'яку(III).

С. Стибію(V).

D. Марганцю.

Е. Стибію(III).

7. Які катіони утворюють білий осад з сульфідом натрію:

A. Цинку.*

B. Стибію (III).

С. Миш'яку (III).

D. Марганцю.

Е. Миш'яку(V).

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

A. Хрому(III).*

B. Олова(II).

С. Олова(IV).

D. Кобальту.

Е. Миш'яку(III).

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

A. Олова(II).*

B. Олова(IV).

С. 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 аліزاریном в присутності гексаціаноферрата(II) калію:

A. Алюмінію.*

B. Магнію.

C. Нікеля.

D. Вісмуту.

E. Стибію(V).

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

A. Дитизон.*

B. 8-оксихінолін.

C. Гексаціаноферрат(II) калію.

D. Гексаціаноферрат(III) калію.

E. Дифенілкарбазон.

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

A. Дитизон.*

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

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

- А. Хлорид ртуті(II).*
- В. Хлорид ртуті(I).
- С. Ацетат свинцю.
- Д. Молібденову рідину.
- Е. Магnezіальну 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:

- А. Миш'яку (III).*
- В. Стибію(III).
- С. Олова(II).
- Д. Ртуті(II).
- Е. Ртуті(I).

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

- А. Іонів миш'яку.*
- В. Іонів олова.
- С. Іонів хрому.
- Д. Іонів цинку.

Е. 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.

Е. Натрію гідрофосфат і натрію дигідрофосфат.

24. Вкажіть, з яким реагентом визначають катіони цинку:

А. Дитизон.*

В. Розчин аміаку.

С. Алізарин.

Д. Карбонати лужних металів.

Е. Персульфат амонію.

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

А. 1,0 мл.*

В. 0,5 мл.

С. 2,0 мл.

Д. 1,5 мл.

Е. 5,0 мл.

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

А. Ізоаміловий спирт з ефіром.*

В. Хлороформ.

С. Бензол.

Д. Нітробензол.

Е. Ізопропіловий спирт.

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

А. Пірохімічних реакцій.*

В. Крапельних реакцій.

- С. Мікрокристалоскопічних реакцій.
- Д. Газовиділяючих реакцій.
- Е. Пробірочних реакцій.

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

- А. Нітрату кобальту. *
- В. Нітрату кадмію.
- С. Нітрату міді.
- Д. Сульфіту кобальту.
- Е. Хлориду кобальту.

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

- А. Нітрату кобальту.*
- В. Нітрату кадмію.
- С. Нітрату міді.
- Д. Сульфіту кобальту.
- Е. Хлориду кобальту.

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

- А. Гексаціаноферрата(II) калію.*
- В. Гексаціаноферрата(III) калію.
- С. Тіоціаната амонію.
- Д. Сульфіду натрію.
- Е. Карбонату натрію.

31. Виявити мікрокількості миш'яку можна, відновивши його до арсіню. В якості відновника використовують:

- A. Цинк.*
- B. Залізо.
- 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+} , $\text{Sn}^{\text{IV}*}$
- 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 арсину.*
- 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).

Е. Вісмуту.

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

А. Олова(II).*

В. Вісмуту.

С. Магнію.

Д. Марганцю.

Е. Ртуті(II).

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

А. Алюмінію.*

В.Срібла.

С. Магнію.

Д. 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.

- D. Чорного кольору.
- E. Червоного кольору.

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

- A. Жовтого кольору.*
- B. Темно-коричневого кольору.
- C. Помаранчевого кольору.
- D. Чорного кольору.
- E. Червоного кольору.

Література

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.
3. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
4. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикро-анализа. – М.: Химия, 1973. – С. 98-121, 228-272, 316-327, 339-344, 401-409, 419-432.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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 арсину 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 NH_4OH . Спостерігають утворення осадів і вивчають їх розчинність в NH_4OH і HCl .

Характерні реакції катіонів IV аналітичної групи

Реакції Al^{3+} -іонів

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

Виконання реакції. На смужку фільтрувального паперу поміщають послідовно по 1-2 краплі 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 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 Al^{3+} з'являється забарвлення, що обрмовує пляму, отриману від нерозчинних гексаціаноферратів (II) катіонів інших груп.

Реакції Cr^{3+} -іонів

1. Дія окисників (H_2O_2) в лужному середовищі

Виконання реакції. У пробірку з 2-3 краплями розчину Cr^{3+} -іонів додають по краплях 2 М розчин NaOH до повного розчинення осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який утворився від перших крапель розчину NaOH . Відмічають колір розчину. До отриманого розчину хроміт-іонів (CrO_2^-) додають 2-3 краплі 3%-ного розчину H_2O_2 . Отриману суміш нагрівають і спостерігають утворення CrO_4^{2-} -іонів. Відмічають колір розчину.

а) виявлення 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 CrO_4^{2-} -іонів переведенням їх у надхромову кислоту

Виконання реакції. Після охолодження розчину CrO_4^{2-} -іонів, отриманого при окисненні Cr^{3+} -іонів пероксидом водню, додають 1 М розчин H_2SO_4 до переходу жовтого забарвлення в помаранчеве. В іншій пробірці готують суміш з рівних невеликих обсягів 1 М розчину H_2SO_4 , суміші ефіру з ізоаміловим спиртом та 3%-го розчину H_2O_2 . Вміст обох пробірок змішують, енергійно струшують і спостерігають забарвлення органічної фази, обумовлене утворенням надхромової кислоти H_2CrO_6 . Відмічають колір органічної фази.

Реакція окиснення Cr^{3+} з H_2O_2 специфічна і дозволяє виявити Cr^{3+} -іони в присутності всіх інших катіонів.

Реакції 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 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. 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 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. 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 арсину 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 магнезіальною сумішшю ($MgSO_4$, NH_3 и NH_4Cl)

Виконання реакції. У пробірку вміщують 1-2 краплі розчину AsO_4^{3-} -іонів і додають 2-3 краплі розчину магнезіальної 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 Sn^{2+} -іонів або Sn^{IV} -іонів, додають по 2 краплі розчину H_2S . Спостерігають утворення осадів.

Вивчають розчинність осадів в HCl , HNO_3 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

2. Реакція відновлення Sn^{IV} -іонів у Sn^{2+} -іони під дією залізної тирси

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

3. Реакція відновлення солей вісмуту або ртуті

Виконання реакції. У 2 пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину Sn^{2+} -іонів, потім додають в одну пробірку 1-2 краплі HgCl_2 , а в другу 6-8 крапель NaOH і 1-2 краплі розчину $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Спостерігають утворення осадів Bi і Hg відповідно.

7. НАГЛЯДНІ МАТЕРІАЛИ, ТЗ НАВЧАННЯ І КОНТРОЛЮ

7.1. Табличний фонд за темою заняття.

7.2. Навчальні посібники.

7.3. Картки для виявлення вихідного рівня знань-умінь; контрольні питання; тести.

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Комплексними сполуками, по А. Вернеру, називають сполуки вищого порядку, які є стійкими у 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 заряду або нейтральні молекули;
- комплексоутворювач та ліганди утворюють *внутрішню сферу* комплексної сполуки. Іони, які не увійшли до внутрішньої сфери, утворюють *зовнішню сферу* комплексної сполуки;
- число, що показує скільки лігандів зв'язано у внутрішній сфері з іоном-комплексоутворювачем, називається *координаційним числом*.

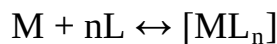
Число координаційних зв'язків, що утворюються одним і тим же лігандом з одним іоном металу-комплексоутворювача, називається *дентатність*. Ліганди можуть бути *монодентатними* і *полідентатними* (бі-, три-, тетра-, пента-, гексадентатними).

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 β** :



Константи відповідних сумарних рівноваг:



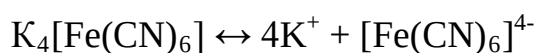
називають загальними (повними) константами стійкості β :

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}.$$

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 за типом сильних електролітів. Наприклад:



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



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

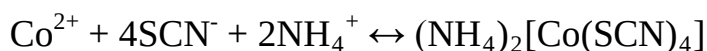
$$K_{нест.} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

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

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

Застосування реакцій комплексоутворення в аналітичній хімії

1. Виявлення іонів.

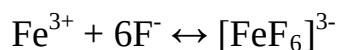


2. Розділення аналітичних груп катіонів та відокремлення одних іонів від інших.

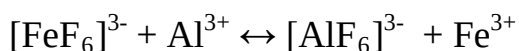
В кислотно-основному методі аналізу VI аналітичну групу відокремлюють від V аналітичної групи дією надлишку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При цьому утворюються розчинні аміакати $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,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

3. Маскування.

У практиці якісного аналізу часто одні іони заважають відкриттю інших. Наприклад, Cu^{2+} -іони заважають відкриттю Cd^{2+} -іонів реакцією з H_2S ; Fe^{3+} -іони – відкриттю Co^{2+} -іонів дією NH_4SCN . В цьому випадку іони, що заважають, маскуються. Сутність маскування зводиться до зв'язування їх в міцний безбарвний комплекс, в результаті чого звичайні властивості іонів, що заважають перестають проявлятися. Наприклад, для маскування Fe^{3+} -іонів у суміші Fe^{3+} -іонів і Co^{2+} -іонів використовують NaF або NH_4F :

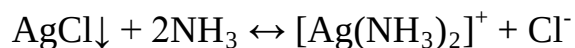


4. Демаскування.



Демаскування 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 – 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 сполуки з п'яти- і шестичленними циклами.

Заняття № 5

1. ТЕМА: 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+})

2. МЕТА: 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 ЗАДАЧІ

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 сполук).

3.5. Вивчити хіміко-аналітичні властивості сполук 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+}) 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 І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

- 4.1. Організаційний момент..... 3 хв
- 4.2. Постановка мети і мотивація вивчення теми заняття.....7 хв
- 4.3. Корекція вихідного рівня знань-вмінь.....30 хв
- 4.4. Організація самостійної роботи студентів.....5 хв
- 4.5. Лабораторна робота..... 120 хв
- 4.6. Підсумковий контроль: перевірка результатів лабораторної роботи і 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+}).

Питання для підготовки 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: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$; $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$; $\text{H}[\text{SbCl}_6]$; $\text{H}_3[\text{SbCl}_6]$.
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) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{нест.}} = 2,5 \cdot 10^{-7}$) або $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($K_{\text{нест.}} = 1,4 \cdot 10^{-17}$); б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\beta = 1,1 \cdot 10^8$) або $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($\beta = 9 \cdot 10^{12}$)?

7. Запишіть константи утворення і нестійкості наступних комплексних сполук: $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

8. В якому розчині концентрація Ni^{2+} -іонів найменша і в якому – найбільша: 0,1 М розчин NiSO_4 ; 0,1 М розчин $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$; 0,1 М розчин $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, 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, диацетилдіоксим, 1-нітрозо-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 Co^{2+} -іони цією реакцією в присутності домішки Fe^{3+} -іонів?

15. Які реагенти і за яких умов використовують для виявлення катіонів Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^{V} , Mn^{2+} , 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. Розв'язати 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 сульфід кадмію при змішуванні 0,1 М розчину аміаку кадмію з рівним об'ємом 0,1 М розчину сульфід натрію? ($K_{\text{нест.}}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,75 \cdot 10^{-7}$).

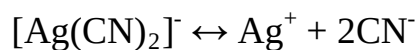
Відповідь: осад утворюється.

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

5.4. Приклад розв'язання задач

Задача 1. Обчисліть концентрацію іонів 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 $K_4[Fe(CN)_6]$ додати рівний об'єм 0,1 М розчину гідроксиду калію?

Рішення. Випишуємо довідникові дані:

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

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

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

Знаходимо концентрацію Fe^{2+} -іонів:

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

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

Тоді:

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

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

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

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

Відповідь: $ID > ДР$, 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. Випишуємо відсутні довідникові дані:

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

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.

$$\text{AgBr} \downarrow + 2\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Br}^-$$

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

Відповідь: $K_p > 1$, рівновага зміщена в бік утворення комплексу 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.*

- В. Кадмію.
- С. Кобальту.
- Д. Нікелю.
- Е. Заліза(II).

3. Які катіони з діацетилдіоксидом при $\text{pH} = 5-10$ утворюють ало-червоний осад:

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

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

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

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

- А. Вісмуту.*
- В. Заліза(II).
- С.Марганцю.
- Д. Стибію(III).
- Е. 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).*

B. Ртуті(I).

C. Вісмуту.

D. Стибію(V).

E. Свинцю.

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

A. Заліза(II).*

B. Марганцю.

C. Заліза(III).

D. Нікелю.

E. Срібла.

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

A. Заліза(II).*

B. Нікелю.

C. Заліза(III).

D. Кобальту.

E. Ртуті(II).

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

A. 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:

- А. Марганцю.*
- В. Заліза(III).
- С. Кобальту.
- Д. Вісмуту.
- Е. Магнію.

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

- А. Кадмію.*
- В. Алюмінію.
- С. Цинку.
- Д. Магнію.
- Е. Нікелю.

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

- А. Заліза(II).*
- В. Заліза(III).
- С. Міді.
- Д. Цинку.
- Е. Стибію(III).

17. Які катіони з α -нітрозо- β -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).
- E. Кобальту.

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

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

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

- A. Стибію(V).*
- B. Олова(IV).
- C. Кадмію.
- D. Миш'яку(III).
- E. Хрому(III).

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

- A. Тілесний.*
- B. Помаранчевий.

- С. Жовтий.
- Д. Білий.
- Е. Коричневий.

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

- А. рН = 9.*
- В. рН = 5.
- С. рН = 7.
- Д. рН = 3.
- Е. рН = 11.

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

- А. Диетилдитіокарбамінат натрію.*
- В. Діацетилдіоксим.
- С. Гексаціаноферрат(II) калію.
- Д. Тіосульфат натрію.
- Е. Тіоціанат амонію.

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

- А. Діацетилдіоксим.*
- В. Тіоціанат амонію.
- С. Гексаціаноферрат(II) калію.
- Д. Гексаціаноферрат(III) калію.
- Е. 8-оксихінолін.

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

- A. Тіоціонат 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.

Е. 8-оксихінолін.

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

- А. Дифенілкарбазон.*
- В. Тіоціанат амонію.
- С. Диетилдитіокарбамінат натрію.
- Д. 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:

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

37. Катіони міді можна визначити за допомогою надлишку реагенту:

- А. 6 М розчину аміаку.*
- В. 6 М розчину сірчаної кислоти.
- С. 2 М розчину хлороводневої кислоти.
- Д. 2 М розчину карбонату амонію.
- Е. 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:

- А. Синього.*
- В. Бурого.
- С. Зеленого.
- Д. Рожевого.
- Е. 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 сульфід 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.

- С. Бензол.
- Д. Нітробензол.
- Е. Ізоаміловий спирт.

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

- А. Пурпурно-червоний осад.*
- В. Карміново-червоний розчин.
- С. Зелений осад.
- Д. Блакитний розчин.
- Е. 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:

- А. Червоного кольору.*
- В. Жовтого кольору.
- С. Зеленого кольору.
- Д. Синього кольору.
- Е. Блакитного кольору.

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

- А. Жовтого кольору.*
- В. Червоного кольору.
- С. Зеленого кольору.
- Д. Синього кольору.
- Е. 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 Б 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. α -нітрозо- β -нафтол.
- C. Діетилдитіокарбамінат натрію.
- D. Дифенілкарбазон.

Е. Дитизон.

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

- А. Аміачного буфера.*
- В. Ацетатного буфера.
- С. Форміатного буфера.
- Д. 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:

- A. Заліза(II).*
- B. Заліза(III).
- C. Марганцю.
- D. Магнію.
- E. 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+}
- E. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+}

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

- A. 25 % водний розчин аміаку.*
- B. 2 М розчин хлороводневої кислоти.
- C. 0,2 М розчин гідроксиду натрію.
- D. Надлишок 2 М розчину NaOH в присутності H_2O_2 .
- E. 2 М розчин сірчаної кислоти.

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

- A. 25 % водний розчин аміаку.*
- B. 2 М розчин хлороводневої кислоти.
- C. 0,2 М розчин гідроксиду натрію.
- D. Надлишок 2 М розчину NaOH в присутності H_2O_2 .
- E. 2 М розчин сірчаної кислоти.

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

- A. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ *
- B. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$
- C. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$

D. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$

E. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$

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

A. Вишневого.*

B. Червоного.

C. Блакитного.

D. Фіолетового.

E. Інтенсивно-синього.

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

A. Надлишку реагенту.*

B. Розчині гідроксиду натрію.

C. Розчині карбонату амонію.

D. Розчині сульфідів натрію.

E. Розчині аміаку.

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

A. Помаранчевого кольору.*

B. Червоного кольору.

C. Жовтого кольору.

D. Брудно-зеленого кольору.

E. 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:

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

Е. Ацетату амонію.

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

- А. Ярко-червоний осад.*
- В. 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.

Література

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.

2. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

3. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В.

П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.

4. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полу-микроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 272-293, 329-337, 344-340, 409-419, 424-428.

5. Лурье Ю. Ю., Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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 надлишкова 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 NH₃.

2. З розчином аміаку (еквівалентна і надлишкова кількість)

Виконання реакції. У пробірку поміщають 3-4 краплі досліджуваного катіона і додають 1-2 краплі 2 М розчину NH_3 . 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_2S або H_2S . Випробовують розчинність осадів в HCl , HNO_3 , надлишку Na_2S .

Характерні реакції катіонів V і VI аналітичних груп

Реакції Mg^{2+} -іонів

1. Реакція з гідрофосфатом натрію

Виконання реакції. У три пробірки поміщають по 2-3 краплі розчину Mg^{2+} -іонів, додають по 1-2 краплі розчинів NH_4Cl , NH_3 та Na_2HPO_4 .

Випробовують розчинність осадів в HCl , CH_3COOH , 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, додають 2 мл 2 М розчину азотної кислоти і 2-3 краплі розчину нітрату срібла в якості каталізатора. Суміш

нагрівають до 70-80°C, 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 Fe^{3+} -іонів, додають 1-2 краплі 2 М розчину хлороводневої кислоти, 2 краплі розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Відмічають колір осаду.

2. Реакція з тіоціанатом амонію

Виконання реакції. У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину 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 Fe^{3+} -іонів, додають по 3-4 краплі розчину сульфосаліцилової кислоти. Фіксують колір розчину. Потім в одну пробірку додають 2-3 краплі розчину хлороводо-рідний кислоти, а в іншу – 5 крапель концентрованого розчину аміаку. Відмічають зміни.

Реакції стибію(III) і стибію(V)

1. Гідроліз солей Sb(III) і 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 NaOH, 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 залісної тирси і нагрівають. Спостерігають виділення елементного стибію.

Реакції Bi^{3+} -іонів

1. Реакція гідролізу

Виконання реакції. У три пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину 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 NaOH , HCl та розчину винної кислоти.

2. Реакція з йодидом калію

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

Реакції Cu^{2+} -іонів

1. Реакція з гексаціаноферратом(II) калію

Виконання реакції. У 2 пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину 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 HCl і надлишку аміаку.

2. Реакція з тіосульфатом натрію

Виконання реакції. У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину 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 HNO_3 .

3. Реакція відновлення металевим залізом

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

4. Реакція з диетилдитіокарбамінатом натрію

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

5. Реакція 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 Hg^{2+} -іонів

1. Реакція з йодидом калію

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

2. Реакція відновлення хлоридом олова(II)

Виконання реакції. У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину Hg^{2+} -іонів і додають 3-4 краплі розчину SnCl_2 . Спостерігають утворення осаду.

3. Реакція з дифенілкарбазоном

Виконання реакції. У пробірку поміщають 1 краплю розчину Hg^{2+} -іонів, 1 краплю розчину 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 Hg^{2+} -іонів, додають 1-2 краплі розчину H_2SO_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 HNO_3 .

Реакції Co^{2+} -іонів

1. Реакція з тіоціанатом амонію

Виконання реакції. У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину Co^{2+} -іонів, додають 0,5 мл суміші амілового спирту з ефіром і 3-5 крапель насиченого розчину NH_4SCN . Вміст пробірки струшують і спостерігають забарвлення спирто-ефірного шару.

2. Реакція з α -нітрозо- β -нафтолом

Виконання реакції. У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину Co^{2+} -іонів, додають 1-2 краплі розчину CH_3COOH і 2-3 краплі 1% розчину α -нітрозо- β -нафтолу (реактиву Іллінського). При обережному нагріванні спостерігають випадіння осаду, відмічають його колір.

Реакції Ni^{2+} -іонів

1. Реакція з диметилгліоксимом (диацетилдиоксимом)

Виконання реакції. У пробірку поміщають 3-4 краплі Ni^{2+} -іонів, додають 3-4 краплі концентрованого розчину NH_3 і 1-2 краплі 1%-ного спиртового розчину диметилгліоксиму. Відмічають колір осаду.

Реакції Cd^{2+} -іонів

1. Реакція із сірководнем або сульфідами

Виконання реакції. У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину Cd^{2+} -іонів, 2 краплі розчину HCl і 3-4 краплі H_2S . Відмічають колір осаду.

2. Реакція з дитизоном

Виконання реакції. У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину Cd^{2+} -іонів, додають 0,5 мл розчину дитизона в CCl_4 і вміст пробірки струшують. Відмічають зовнішній ефект реакції.

7. НАГЛЯДНІ МАТЕРІАЛИ, ТЗ НАВЧАННЯ І КОНТРОЛЮ

7.1. Табличний фонд за темою заняття.

7.2. Навчальні посібники.

7.3. Картки для виявлення вихідного рівня знань-умінь; контрольні питання; тести.

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 Co^{2+} , зелене – катіонів Ni^{2+} або катіонів Cr^{3+} , блакитне – катіонів Cu^{2+} , жовте – катіонів Fe^{3+}).

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

2. Виявлення Fe^{2+} -іонів:

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

3. Виявлення Fe^{3+} -іонів:

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

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

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

■ а.п. розбавляють водою в 5-10 разів, осад, що утворився, випробовують на розчинність у винній кислоті (розчиняються сполуки Sb^{III} і Sb^{V}) і в азотній кислоті (розчиняються сполуки 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) ₂ ↓, MnO(OH) ₂ ↓, Fe(OH) ₃ ↓,	CrO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ ,
Bi(OH) ₃ ↓, SbO(OH) ₃ ↓, Cu(OH) ₂ ↓, HgO↓,	ZnO ₂ ²⁻ , AlO ₂ ⁻ ,
Ni(OH) ₂ ↓, Co(OH) ₂ ↓, Cd(OH) ₂ ↓	SnO ₃ ²⁻

2. Аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи в розчині 1

2.1. Відокремлення Al³⁺-іонів і Sn^{IV}-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 Al³⁺-іонів і Sn^{IV}-іонів випадає осад їх гідроксидів. Суміш центрифугують:

<u>осад 2</u>	<u>розчин 2</u>
Al(OH) ₃ ↓, Sn(OH) ₄ ↓	CrO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , ZnO ₂ ²⁻

2.2. Розчинення осаду 2 і виявлення Al³⁺-іонів та Sn^{IV}-іонів.

Осад 2 промивають 2-3 рази водою і розчиняють в гарячому 2 М розчині HCl. В отриманому розчині виявляють Al³⁺-іони:

- реакція з алізарином.

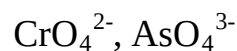
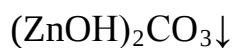
В отриманому розчині виявляють Sn^{IV}-іони:

- реакція відновлення Sn^{IV}-іонів в Sn²⁺-іони дією залізної тирси і виявлення Sn²⁺-іонів реакцією відновлення солей ртуті.

2.3. Відокремлення Zn²⁺-іонів із розчину 2.

До розчину 2 додають 6-7 крапель CH₃COOH (до кислої реакції середовища) і нагрівають. Потім до розчину додають 7-8 крапель насиченого розчину карбонату натрію і суміш центрифугують:

<u>осад 3</u>	<u>розчин 3</u>
---------------	-----------------



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:

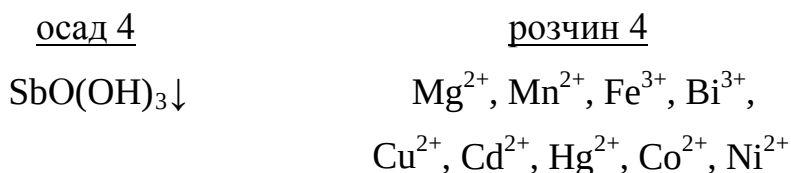
▪ реакція виявлення CrO_4^{2-} -іонів переведенням їх у надхромову кислоту.

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 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 Sb^{V} -іонів.

Осад 4 розчиняють в концентрованій HCl . Підтверджують наявність Sb^{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.

<u>осад 5</u>	<u>розчин 5</u>
$\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow, \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow,$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+},$
$\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow, \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+},$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

5. Аналіз катіонів V аналітичної групи після відокремлення Sb^{V} -іонів

5.1. Відокремлення 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:

<u>осад 6</u>	<u>розчин 6</u>
$\text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow, \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow, \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow$	Mg^{2+}

5.2. Виявлення Mg^{2+} -іонів в розчині 6:

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

5.3. Відокремлення Mn^{2+} -іонів із осаду 6.

До осаду 6 додають 10-15 крапель 2 М розчину HNO_3 , нагрівають і центрифугують:

<u>осад 7</u>	<u>розчин 7</u>
$\text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow$	$\text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$

5.4. Розчинення осаду 7 і виявлення Mn^{2+} -іонів.

Осад 7 промивають дистильованою водою, додають 5-6 крапель 2 М розчину HNO_3 і 2-3 краплі 3%-ного розчину пероксиду водню. Суміш нагрівають і в отриманому розчині виявляють Mn^{2+} -іони:

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

5.5. Виявлення Fe^{3+} -іонів в розчині 7:

реакція з гексаціаноферратом(II) калію;

реакція з тіоціанатом амонію.

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

реакція відновлення хлоридом олова(II).

6. Аналіз катіонів VI аналітичної групи

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

До розчину 5 додають 3 М розчин H_2SO_4 до кислої реакції середовища, кілька кристалів $Na_2S_2O_3$, нагрівають і центрифугують:

<u>осад 8</u>	<u>розчин 8</u>
$Cu_2S\downarrow, HgS\downarrow, (S)$	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}$

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

До осаду 8 додають 5-6 крапель 6 М розчину HNO_3 і нагрівають. Суміш центрифугують:

<u>осад 9</u>	<u>розчин 9</u>
$HgS\downarrow$	Cu^{2+}

6.3. Виявлення 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 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 Hg^{2+} -іони:

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

6.5. Виявлення Ni^{2+} -іонів в розчині 8:

реакція з диметилгліоксимом.

6.6. Виявлення Co^{2+} -іонів в розчині 8:

реакція з тіоціанатом амонію;

реакція з α -нітрозо- β -нафтолом.

6.7. Виявлення Cd^{2+} -іонів в розчині 8:

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

Заняття № 6

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

2. МЕТА: 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 ЗАДАЧІ

3.1. Перевірити і закріпити знання з теоретичних основ протеолітичних 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 І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

4.1. Організаційний момент	5 хв
4.2. Письмовий контроль рівня знань	30 хв
4.4. Індивідуальна бесіда	80 хв
4.5. Тестовий контроль.....	40 хв
4.6. Перевірка протоколів.....	20 хв
4.8. Заключне слово викладача, вказівки до наступного заняття..	5 хв

5. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ СТУДЕНТІВ

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

I. 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, амфолітов. 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, маскуванню і виявлення катіонів. Умова розчинення осадів при додаванні комплексоутворюючих реагентів.
5. Органічні реагенти в аналітичній хімії: для яких цілей застосовуються, якого типу сполуки 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.

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:

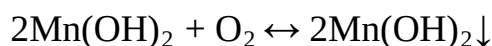
1. Розчин забарвлений.
2. Надлишком лугу катіони осаджуються частково, забарвлений осад при стоянні буріє.
3. З надлишком $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ утворюється спочатку білий, потім бурий осад, нерозчинний в кислотах, і інтенсивно синього кольору розчин.
4. При підкисленні розчину і нагріванні з $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутності AgNO_3 розчин набуває малинового забарвлення.
5. При виконанні крапельної реакції з алізарином (підстилка із $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 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.

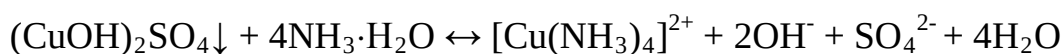
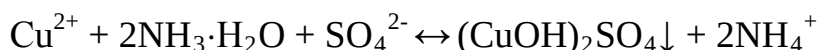
Рішення.

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

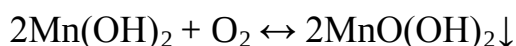
2. Часткове осадження катіонів розчином лугу вказує на наявність деяких катіонів IV аналітичної групи (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}), утворення забарвленого осаду говорить про осадження будь-яких забарвлених катіонів V або VI аналітичної групи (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}). Розчин не містить 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 Cu^{2+} -іонів:

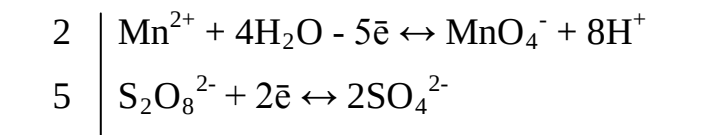
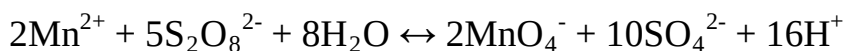


Білий буріючий осад з надлишком $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дають катіони Mn^{2+} :

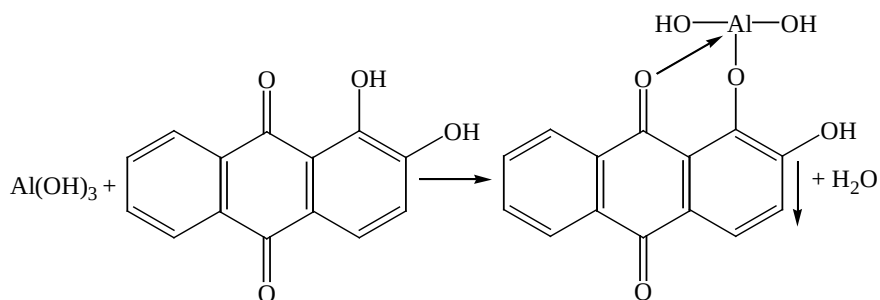


Так як осад не забарвлений і не розчиняється в кислотах, не містить Fe^{2+} -іони, ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ розчиняється в мінеральних кислотах). Отже, зовнішній ефект обумовлений катіонами Mn^{2+} .

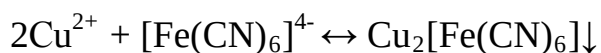
4. Реакція з $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутності AgNO_3 при нагріванні з утворенням червоно-фіолетового розчину є характерною для катіонів Mn^{2+} :



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



Червоно-бура пляма в центрі – це продукт реакції 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 Mn^{2+} , Al^{3+} і Cu^{2+} . Вихідний розчин має блакитний колір за рахунок катіонів Cu^{2+} .

Література

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.

6. НАГЛЯДНІ МАТЕРІАЛИ, ТЗ НАВЧАННЯ І КОНТРОЛЮ

6.1. Табличний фонд за темою заняття.

6.2. Навчальні посібники.

ЗМІСТ

Вступ	3
Протолітична теорія кислот і основ	5
Буферні розчини.....	6
Гідроліз	7
Неводні розчинники	9
Заняття № 4. Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи (Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, As^{III}, As^{V}, Sn^{2+}, Sn^{IV}).....	12
Комплексні сполуки.....	36
Заняття № 5. 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+}).....	40
Заняття № 6. Підсумове заняття з теорії та практики аналізу катіонів IV-VI аналітичних груп.....	79