

СРЕДНЕЕ  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ  
ОБРАЗОВАНИЕ

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Т. Г. Юдина  
Л. В. Ненашева



E.LANBOOK.COM

Т. Г. ЮДИНА, Л. В. НЕНАШЕВА

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под общей редакцией Т. Н. Литвиновой

*Учебное пособие*



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР •  
2022

УДК 543  
ББК 24.4я723

**Ю 16**    **Юдина Т. Г.** Аналитическая химия : учебное пособие для СПО / Т. Г. Юдина, Л. В. Ненашева ; под общей редакцией Т. Н. Литвиновой. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 248 с. : ил. — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-8787-5**

Учебное пособие состоит из трех разделов: «Теоретические основы аналитической химии», «Качественный химический анализ», «Количественный анализ». Аналитическая химия является базовой учебной дисциплиной, необходимым фундаментом для изучения профильных предметов и формирования профессиональных компетенций будущих фармацевтов. Входит в состав комплекса учебно-методических пособий: «Общая и неорганическая химия»; «Аналитическая химия»; «Органическая химия».

Учебные пособия объединены общей идеей, имеют общую структуру, нацелены на формирование как общекультурных, так и профессиональных компетенций будущего фармацевта.

Соответствует современным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным квалификационным требованиям. Предназначено для студентов медицинских колледжей, обучающихся по специальности «Фармация».

УДК 543  
ББК 24.4я723

#### **Рецензенты:**

*М. А. АХМЕТОВ* — доктор педагогических наук, кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры дошкольного, начального образования и методик преподавания общеобразовательных дисциплин Ульяновского государственного педагогического университета им. И. Н. Ульянова;

*Э. Ф. МАТВЕЕВА* — кандидат педагогических наук, доцент кафедры органической, неорганической и фармацевтической химии Астраханского государственного университета;

*С. Б. НОСАЧЕВ* — кандидат химических наук, доцент кафедры органической, неорганической и фармацевтической химии Астраханского государственного университета.

**Обложка**  
*Ю. В. ГРИГОРЬЕВА*

© Издательство «Лань», 2022  
© Т. Г. Юдина, Л. В. Ненашева, 2022  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2022

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Обучение в медицинских колледжах осуществляется по новому Федеральному образовательному стандарту среднего профессионального образования (ФГОС СПО), который представляет собой совокупность требований, обязательных при реализации основных профессиональных образовательных программ по специальности «Фармация».

Математический и общий естественнонаучный учебные циклы включают изучение химических дисциплин.

В соответствии с требованиями ФГОС СПО по специальности «Фармация» в результате изучения дисциплины «Аналитическая химия» студент должен

**знать:**

- цели и задачи аналитической химии и химического анализа, способы их решения;
- роль и значение аналитической химии для становления специалиста в области фармации;
- теоретические знания законов, закономерностей, аналитических свойств веществ, аналитических реакций и других форм взаимодействия между веществами в зависимости от их химического состава и условий протекания процесса;
- методы качественного и количественного анализа неорганических и органических веществ, в том числе физико-химических;

**уметь:**

- проводить качественный и количественный анализ вещества, в том числе лекарственных средств, в пределах использования основных приемов и методов, предусмотренных программой;
- выполнять расчетные действия для решения проблемных и ситуационных (профессиональных) задач по аналитической химии;
- готовить и стандартизовать растворы аналитических реагентов;

**владеть:**

- техникой выполнения основных аналитических операций при качественном и количественном анализе вещества.

Формируемые при изучении теории и методов аналитической химии предметные химические компетенции являются базой для освоения специальных и профессиональных дисциплин, а также основой будущей профессиональной компетентности выпускников.

Очень важно научиться применять теоретические знания к решению предметных, метапредметных и профессиональных задач разной сложности.

Это можно сделать только в процессе активной собственной деятельности.

Три химические дисциплины «Общая и неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия» составляют основу химической подготовки будущего фармацевта.

При составлении учебных пособий по этим дисциплинам, подборе краткого теоретического материала, заданий, расчетных и нерасчетных задач авторы-составители опирались прежде всего на дидактические принципы последовательности и преемственности, интегративности, научности, профессиональной направленности.

При работе над пособием авторы учитывали необходимость соблюдать соответствие объема учебного материала количеству учебного времени, выделяемого на его изучение. Поэтому материал изложен кратко, но без ущерба для процесса понимания учащимися сложных вопросов.

Задачи рассчитаны на разный уровень подготовки и разные способности студентов.

Для лучшего усвоения материала в пособие включены лабораторные работы, предложен алгоритм составления отчета к ним.

В приложениях представлен справочный, вспомогательный, информационный материал, необходимый математический аппарат.

В структуру пособия включен глоссарий.

Авторы выражают благодарность рецензентам М. А. Ахметову, Э. Ф. Матвеевой и С. Б. Носачеву за положительную оценку работы, пожелания и критические советы и для повышения качества подготовленного пособия.

## **Раздел 1**

# **ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ**

## Тема 1.1

### ВВЕДЕНИЕ

Студент должен

**знать:**

- основные исторические этапы аналитической химии;
- вклад русских ученых в развитие аналитической химии;
- методы химического анализа и их основные характеристики;
- требования, предъявляемые к анализу веществ;
- современные достижения аналитической химии как науки;

**уметь:**

- формулировать основные законы химии;
- вести информационный поиск;

**владеть:**

- навыками работы с учебной литературой.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятия «аналитическая химия». Какое значение и задачи у аналитической химии?
2. Какие русские ученые внесли вклад в развитие аналитической химии?
3. Какова связь аналитической химии с другими дисциплинами?
4. Какой смысл вкладывают в понятие «химический анализ»? Охарактеризуйте виды химического анализа.
5. Как классифицируют методы химического анализа? Какие требования предъявляют к анализу веществ?
6. Приведите современные достижения аналитической химии как науки.

### ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

Наряду с общей, неорганической, органической и физической химией аналитическая химия является частью химической науки.

**Аналитическая химия** — научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, приборы и общие подходы для получения информации о составе

и природе вещества в пространстве и времени (определение, которое было принято в 1993 г. Федерацией европейских химических обществ).

Задача аналитической химии состоит в разработке и совершенствовании ее методов, определении границ их применимости, оценке метрологических и других характеристик, разработке методик анализа конкретных объектов.

Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы, такие как периодический закон Д. И. Менделеева, законы сохранения массы вещества и энергии, эквивалентов, действующих масс и т. д. Она является научной основой химического анализа.

В своем развитии аналитическая химия использует достижения таких наук, как математика, физика, общая, неорганическая, органическая, физическая и коллоидная химия.

Аналитическая химия сформировалась в современную науку в процессе длительного исторического развития.

Практические приемы аналитической химии возникли в глубокой древности. Методы анализа ряда материалов, в особенности драгметаллов, «сухим путем» (т. е. без перевода веществ в раствор) были известны еще в Древнем Египте и Древней Греции, когда чистоту металла устанавливали по цвету черты на черной матовой пластинке «лидийского камня», звону монеты или глубине надкуса на ней и т. п. Например, широко известен способ определения содержания серебра в золотой короне Архимедом (III в. до н. э.) по плотности ее материала (денситометрический метод), когда необходимый для расчета плотности объем короны был найден по объему вытесненной ею воды.

Впервые научно обосновал понятие «химический анализ» английский ученый Р. Бойль (1627–1691). Однако аналитическая химия начала формироваться в самостоятельную науку лишь после работы великого русского ученого М. В. Ломоносова (1711–1765), который открыл закон сохранения массы веществ.

Метод качественного анализа — микрокристаллоскопический анализ — возник в России благодаря трудам М. В. Ломоносова и особенно Т. Е. Ловица (1757–1804), которому также принадлежит очень важное открытие явления адсорбции, которое в дальнейшем получила широкое применение в хроматографическом методе анализа, разработанном русским ученым М. С. Цветом (1872–1919).

В 1824–1848 гг. французский ученый Ж. Гей-Люссак (1778–1850) разработал титриметрический метод количественного анализа, получивший в середине XIX в. дальнейшее развитие.

В 1859 г. немецкие ученые Р. Бунзен (1811–1899) и Г. Кирхгоф (1824–1887) разработали важнейший из физических методов качественного анализа — качественный спектральный анализ.

Важный этап в развитии аналитической химии — открытие Д. И. Менделеевым (1834–1907) периодического закона и создание в 1869 г. Периодической системы химических элементов. Периодический закон способствовал систематизации знаний, необходимых для химического анализа.



Основателем русской школы химиков-аналитиков стал профессор Петербургского университета Н. А. Меншуткин (1842–1907), который разработал руководство по изучению аналитической химии. Первое издание руководства Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия» появилось в 1871 г. Эта книга выдержала 15 изданий в нашей стране (последнее издание относится к 1931 г.) и была переведена на немецкий, английский, шведский, французский и другие языки, оказав влияние на преподавание аналитической химии во всем мире.

Русские ученые М. А. Ильинский (1856–1941) и Л. А. Чугаев (1873–1922) заложили основы применения органических реактивов в анализе.

В 1920–1922 гг. Н. А. Тананаевым (1878–1959) был разработан капельный анализ, на основании которого был создан «бесстружковый» метод анализа металлов и сплавов.

Организаторами первых лабораторий по полярографии стали советские ученые В. И. Вернадский и А. П. Виноградов.

Разработка других электрохимических методов анализа (потенциометрии, амперометрии, кулонометрии) связана с трудами Б. П. Никольского, И. П. Алимарина, П. А. Крюковой.

Для развития советской аналитической химии много сделали ученые А. К. Бабко, К. Б. Яцимирский, А. П. Крешков, Ю. С. Ляликов и др.

Сегодняшний день аналитической химии характеризуется многими изменениями:

- расширением арсенала методов анализа, особенно в сторону физических и биохимических;
- автоматизацией и математизацией анализа;
- созданием приемов и средств локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа;
- решением задач о формах существования компонентов в анализируемых пробах;
- появлением новых возможностей для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа;
- дальнейшим расширением круга анализируемых объектов.

**Анализ** — совокупность действий, целью которых является получение информации о химическом составе объекта.

**Химический анализ** — получение опытным путем данных о составе и свойствах объектов.

Химический анализ является методом химии как науки и позволяет изучать строение, свойства и способы получения веществ.

Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач подразделяют на *качественный, количественный, структурный и системный*.

*Качественный анализ* предназначен для качественного обнаружения веществ, элементов (ионов), функциональных групп, а также включает задачи идентификации веществ — установление их аналогии с определенным эталоном (стандартом). Для идентификации используют комплекс методов, выясняя сходство состава, строения, физических свойств вещества и эталона.



Великий русский ученый М. В. Ломоносов в 1748 г. открыл закон сохранения веществ, который послужил основой количественного химического анализа, и описал ряд методов анализа.

*Количественным анализом* устанавливают количество элементов (ионов), функциональных групп в веществе или веществ в материалах. Кроме того, с его помощью определяют примеси, ведут постадийный контроль технологических процессов. Количественный анализ проводят для оценки качества веществ и материалов, так как оно зависит от их состава. Например, лекарственный препарат аскорбиновая кислота должен содержать не менее 99% основного вещества, иначе он не пригоден к применению из-за низкого качества (превышена допустимая норма разложения препарата).

*Структурный анализ* предназначен для исследования структур веществ. Так, с помощью структурного анализа в биохимии была открыта спиральная структура молекул белка.

*Системный анализ* используется при изучении сложных химических систем и включает исследование взаимодействий молекул и атомов различных веществ. Например, структура льда была установлена спектральными физическими методами анализа — инфракрасной и ядерной магнитно-резонансной спектроскопией.

**По сложности анализируемого объекта** различают *элементный* (обнаружение и определение элементов), *функциональный* (различных функциональных групп) и *молекулярный* (отдельных химических соединений) анализы.

Вещества анализируют с помощью различных методов. Применяют *химические, инструментальные и биологические* методы анализа.

*Химические* методы основаны на использовании химических реакций, эффект анализа наблюдается визуально.

В *инструментальных* методах применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменения свойств. Инструментальные методы делят на *физические* и *физико-химические*.

*Физическими* методами измеряют физические свойства веществ — вращение плоскости поляризации, преломление светового луча в растворе, оптические спектры веществ и др. При использовании физических методов химическая реакция не проводится.

В *физико-химических* методах анализа наблюдают изменения свойств, происходящих в ходе химической реакции. Чаще всего физико-химические методы анализа применяют для фиксирования окончания аналитической химической реакции, которое определяют по изменениям оптических, электрохимических или других свойств среды.

**Биологические** методы применяют в анализе биологически активных веществ. Например, антибиотики анализируют по их способности останавливать рост микроорганизмов.

По типу химических реакций, используемых в анализе, различают *кислотно-основные, комплексообразовательные, окислительно-восстановительные* и *осадительные* методы анализа.

### **Требования, предъявляемые к методам анализа**

1. **Правильность** — параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расчете и методических погрешностей.

2. **Воспроизводимость** — параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений.

3. **Точность** анализа определяется суммой правильности и воспроизводимости.

4. **Предел обнаружения (ПО)** — минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-либо допустимой погрешностью (моль/дм<sup>3</sup>; мкг/см<sup>3</sup>; %).

5. **Чувствительность** — параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например оптической плотности или напряжения, с изменением концентрации определяемого компонента, т. е. это тангенс угла наклона градуировочного графика.

6. **Избирательность, селективность** — возможность определения какого-то вещества (иона) в присутствии других.



За открытие и внедрение новых методов анализа ряд ученых был удостоен Нобелевской премии: Ф. Прегль (изобретение метода микроанализа органических веществ, 1923); А. В. К. Тиселиус (работы по электрофоретическому и адсорбционному анализу, 1948); А. Мартин и Р. Синг (разработка метода распределительной хроматографии, 1952); Я. Гейровский (изобретение и усовершенствование метода полярографического анализа, 1959) и др.

## Тема 1.2

# РАСТВОРЫ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ «РАСТВОР — ОСАДОК»

Студент должен

**знать:**

- классификацию растворов;
- способы выражения состава раствора;
- закон действующих масс;
- константу химического равновесия;
- способы выражения константы;
- факторы, влияющие на смещение химического равновесия;
- сильные и слабые электролиты;
- активность ионов;
- электролитическую диссоциацию воды;
- ионное произведение воды;
- водородный и гидроксильный показатели;
- растворимость веществ;
- равновесие в гетерогенной системе «раствор — осадок»;
- произведение растворимости (ПР);
- условия образования и растворения осадков;
- дробное осаждение и разделение;

**уметь:**

- выполнять расчеты концентрации веществ в растворе через массовую долю;
- выполнять расчеты молярной и эквивалентной концентрации;
- выполнять расчеты объемного процентного содержания вещества в растворе;
- выполнять расчеты массообъемного процентного содержания вещества в растворе;

- рассчитывать равновесные концентрации;
  - рассчитывать константу равновесия;
  - приводить примеры сильных и слабых электролитов;
  - выполнять расчеты водородного и гидроксильного показателя;
  - рассчитывать константу растворимости и растворимость малорастворимых соединений;
  - прогнозировать образование и растворение осадка;
  - вести информационный поиск;
- владеть:**
- навыками работы с учебной литературой.

## УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения понятий «раствор», «растворитель», «растворенное вещество». Как классифицируют растворы?
2. Что такое эквивалент и фактор эквивалентности?
3. Что такое концентрация вещества? Приведите формулировки и математические выражения понятий «массовая доля растворенного вещества», «молярная концентрация вещества», «молярная концентрация эквивалента вещества», «объемное и массообъемное процентное содержание».
4. Что называют химическим равновесием? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными?
5. Что называют константой химического равновесия? От каких факторов зависит константа химического равновесия?
6. Какой процесс называют смещением химического равновесия? Какими параметрами характеризуется химическое равновесие? К чему приводит изменение одного из параметров?
7. Какие вещества называются электролитами? Дайте определение понятия «электролитическая диссоциация». Какие вещества относятся к слабым, а какие к сильным электролитам?
8. Какой процесс называется автопротолизом воды?
9. Дайте определение и приведите математические выражения понятий «водородный показатель (рН)» и «гидроксильный показатель (рОН)».
10. Что такое растворимость и коэффициент растворимости?
11. Дайте определение произведению растворимости (константе растворимости).
12. Какие растворы называются насыщенными, пересыщенными, ненасыщенными?
13. Какие условия образования и растворения осадка? Какое явление называется солевым эффектом?
14. Как происходит дробное осаждение?

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

### РАСТВОРЫ

**Раствор** — гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более независимых компонентов и продуктов их взаимодействия.

**Растворитель** — компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. При одинаковых агрегатных состояниях компонентов растворителем считают то вещество, содержание которого в растворе больше.

**Растворенное вещество** — компонент, молекулы или ионы которого равномерно распределены в объеме растворителя.

В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов растворенным веществом считается электролит.

### КЛАССИФИКАЦИИ РАСТВОРОВ

1. По размеру частиц растворенного вещества: истинные растворы, коллоидные растворы, грубодисперсные (микрогетерогенные) системы.
2. По наличию или отсутствию электролитической диссоциации: растворы электролитов, растворы неэлектролитов, растворы амфолитов.
3. По агрегатному состоянию: жидкие, газообразные, твердые.
4. По содержанию растворенного вещества: разбавленные, концентрированные.

### СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

**Концентрация вещества** (компонента раствора) — физическая величина, размерная или безразмерная, измеряемая количеством (массой) растворенного вещества, содержащегося в определенной массе, объеме раствора или массе растворителя.

В аналитической химии и фармацевтическом анализе для характеристики растворов чаще всего используют следующие способы выражения концентрации: массовая доля растворенного вещества, молярная концентрация вещества в растворе, молярная концентрация эквивалента вещества в растворе.

**Массовая доля растворенного вещества  $\omega(X)$**  — величина, равная отношению массы растворенного вещества  $m(X)$  к массе раствора  $m_{p-ра}$ :

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ра}} \cdot 100\% ; \quad \omega(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра}} \cdot 100\% ,$$

так как  $m_{p-ра} = V_{p-ра} \rho_{p-ра}$ .

Массовая доля вещества в растворе — величина безразмерная, обычно выражается в процентах.

Массовая доля, выраженная в процентах, показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

Например, запись: «0,89%-ный раствор NaCl» ( $\omega(\text{NaCl}) = 0,89\%$ ) означает, что в 100 г такого раствора содержится 0,89 г вещества NaCl и 99,11 г вещества воды.

Массовая доля используется для характеристики лекарственных препаратов, физиологических растворов и т. д. (5%-ный раствор йода; 0,9%-ный раствор хлорида натрия и др.).

Согласно ИЮПАК **эквивалентом** называется реальная или условная частица, которая в конкретной кислотно-основной реакции эквивалентна тем или иным образом одному протону или в конкретной окислительно-восстановительной реакции одному электрону.

**Фактор эквивалентности  $f_{\text{экв}}(\text{X})$**  — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

$$f_{\text{экв}}(\text{X}) = \frac{1}{z},$$

где  $z$  — основность кислоты или кислотность основания в данной кислотно-основной реакции, а также число электронов, присоединяемых окислителем или теряемых восстановителем в данной окислительно-восстановительной реакции.

Значение фактора эквивалентности определяется природой реагирующих веществ и характером рассматриваемой реакции. Фактор эквивалентности может быть равен единице или меньше единицы.

Фактор эквивалентности одноосновных кислот (HCl, CH<sub>3</sub>COOH и др.), однокислотных оснований (NaOH, NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O(NH<sub>4</sub>OH) и др.) и солей, ими образованных, *всегда равен единице*.

Для солей Kt<sub>n</sub>An<sub>m</sub> значение фактора эквивалентности определяется по катиону:

$$f(\text{Kt}_n\text{An}_m) = \frac{1}{n \cdot q},$$

где  $n$  — число катионов в формуле соли;  $q$  — заряд катиона.

**Молярная масса эквивалента вещества X** — это масса одного моля эквивалента вещества X, численно равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X:

$$M_{\text{экв}}(\text{X}) \equiv M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = M(\text{X})\frac{1}{z}.$$

Молярная масса эквивалента вещества может быть различной, в зависимости от протекающей реакции с его участием.

**Молярная концентрация вещества в растворе,  $c(\text{X})$**  — величина, равная отношению количества растворенного вещества  $n(\text{X})$  к объему раствора  $V_{\text{р-ра}}$ :

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}(\text{л})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{л})} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{мл})}.$$

Молярная концентрация вещества в растворе показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора. В СИ основной единицей молярной концентрации является моль/м<sup>3</sup>. Однако на практике используется единица — моль/дм<sup>3</sup>, что соответствует внесистемной единице — моль/л.

Широко распространена сокращенная форма записи молярной концентрации буквой М.

Запись «0,2М NaOH» означает, что молярная концентрация вещества NaOH в растворе равна 0,2 моль/л, т. е. в 1 л раствора содержится 0,2 моль вещества NaOH. Поскольку термин «молярная концентрация» относится к растворенному веществу, а не к раствору, то неверно сказать «молярная концентрация раствора гидроксида натрия равна 0,2 моль/л». Следует говорить «молярная концентрация гидроксида натрия в растворе равна 0,2 моль/л».

**Молярная концентрация эквивалента вещества X,  $c(1/zX)$**  — величина, равная отношению количества вещества эквивалента  $n(1/zX)$  в растворе к объему этого раствора:

$$c(1/zX) = \frac{n(1/zX)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{M(1/zX) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

где  $n(1/zX)$  — количество вещества эквивалента, т. е. это количество вещества X, в котором условными единицами являются эквиваленты, моль;  $M(1/zX)$  — молярная масса эквивалента вещества X, г/моль.

Единица молярной концентрации эквивалента вещества X в СИ — моль/м<sup>3</sup>, допускается моль/л.

Устаревшее название данного способа выражения концентрации вещества в растворе — «*нормальная концентрация*», поэтому сокращенно единицы молярной концентрации эквивалента вещества X обозначают «н.». Запись «0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» означает, что молярная концентрация эквивалента вещества H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равна 0,1 моль/л, т. е. в 1 л раствора содержится 0,1 моль эквивалента вещества H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Между молярной концентрацией  $c(X)$  и молярной концентрацией эквивалента  $c(1/zX)$  существует следующее соотношение:

$$c(X) = \frac{1}{z} \cdot c(1/zX).$$

В фармацевтической практике количественный состав раствора чаще всего выражают объемным, массовым и массообъемным содержанием вещества в растворе.

**Объемное процентное содержание** вещества в растворе показывает, сколько миллилитров жидкого вещества содержится в 100 мл раствора. Например, 70%-ный раствор этилового спирта содержит 70 мл спирта в 100 мл раствора.

**Массообъемное процентное содержание  $P(X)$**  вещества в растворе показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 мл раствора.



$$P(X) = \frac{m(X)}{V} = \frac{n(X) \cdot M(X)}{V}.$$

Например, 10%-ный раствор хлорида кальция содержит 10 г  $\text{CaCl}_2$  в 100 мл раствора.

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В аналитической химии как в теоретическом плане, так и при решении практических задач анализа важную роль играют расчеты равновесных состояний, которые позволяют управлять химическими реакциями. Большинство аналитических реакций, протекающих в растворах, являются обратимыми.

Обратимые реакции приводят к установлению химического равновесия между исходными веществами и продуктами реакции вследствие выравнивания скорости прямой и обратной реакции  $\vec{v} = \vec{v}$ .

**Химическое равновесие** — такое динамическое состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны и которое характеризуется постоянством параметров при постоянных внешних условиях.

Состояние химического равновесия имеет следующие особенности:

- а) динамический характер;
- б) подвижность;
- в) постоянство состояния химического равновесия во времени при неизменных внешних условиях;
- г) возможность подхода к состоянию равновесия, как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Основой для расчета равновесий в растворе является закон действующих масс, устанавливающий взаимосвязь между скоростью реакции и концентрацией реагирующих веществ. В аналитической химии закон действующих масс является теоретической основой многих методов анализа, так как устанавливает количественные соотношения между веществами, участвующими в обратимых химических реакциях в момент достижения равновесия.

В 1865 г. Н. Н. Бекетовым, а в 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге был сформулирован **закон действующих масс**:

---

Скорость *химической* реакции в каждый момент времени пропорциональна концентрациям реагентов, возведенным в некоторые степени.

---

Для реакции  $aA + bB = dD + eE$ :

$$v = k c^{n_A}(A) c^{n_B}(B).$$

Концентрация вещества, участвующего в обратимой химической реакции, достигшей состояния равновесия, называется **равновесной концентрацией**.

Состояние химического равновесия количественно характеризуется **константой равновесия**.

**Константа химического равновесия** ( $K_{\text{равн}}$ ) — отношение констант скоростей прямой ( $k_1$ ) и обратной ( $k_2$ ) реакций:

$$K_{\text{равн}} = k_1/k_2.$$

Константа равновесия химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (закон действующих масс для химического равновесия:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ):

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  — равновесные концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Каждая обратимая реакция характеризуется определенным значением константы равновесия при данной температуре, которое определяет глубину превращения исходных веществ в продукты реакции.

При  $K \geq 1 \cdot 10^6$  реакции практически *необратимы*.

Если  $K$  находится в интервале  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^6$ , то такие реакции *обратимы*.

Процесс изменения концентраций, обусловленный нарушением равновесия, называется *смещением* и *сдвигом равновесия*.

Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье**:

---

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействия путем изменения концентрации реагентов, давления, температуры, то равновесие смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.

---



В 1884 г. Ле Шателье сформулировал принцип динамического равновесия, ныне носящий его имя. Принцип Ле Шателье используется для моделирования различных технологических процессов. В 1894 г. Ле Шателье вывел уравнение, устанавливающее зависимость между растворимостью, температурой процесса и теплотой плавления вещества. При активном участии Ле Шателье физическая химия и химическая технология превратились в самостоятельные, активно развивающиеся области науки. Ле Шателье был удостоен многих наград: в 1886 г. стал кавалером ордена Почетного легиона, в 1916 г. получил медаль Дэви Лондонского королевского общества. К сожалению, Ле Шателье не был удостоен Нобелевской премии, так как премия присуждалась только авторам работ, выполненных или получивших признание в год получения премии. Важнейшие работы Ле Шателье были выполнены задолго до 1901 г., когда состоялось первое присуждение Нобелевских премий.

Это означает, что до установления нового равновесия получает большую скорость та реакция, которая уменьшает внешнее воздействие, и таким образом равновесие смещается в сторону образования продуктов этой реакции (рис. 1).



Рис. 1. Влияние концентрации, давления, температуры на равновесие

Так, понижение температуры смещает равновесие в направлении процессов, сопровождающихся выделением теплоты, а повышение температуры действует в противоположном направлении. Если в равновесную систему ввести дополнительное количество какого-либо вещества, то равновесие сместится в направлении, соответствующем уменьшению концентрации введенного вещества.

## СЛАБЫЕ И СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

**Электролиты** — это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Объяснение существования подвижных ионов в растворах электролитов дает теория электролитической диссоциации, сформулированная шведским ученым С. Аррениусом в первом варианте в 1883 г. после проведения количественного экспериментального исследования электропроводимости растворов.

Окончательный вариант теории Аррениуса (1887) содержал три основных положения:

1) в растворах электролитов происходит самопроизвольный распад — диссоциация молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводящим. Степень диссоциации  $\alpha$ , различная для разных электролитов, определяет молярную электропроводимость;

2) осмотическое давление, температуры плавления и кипения растворов электролитов зависят не только от аналитической концентрации электролита, но и от степени его диссоциации;

3) для одного и того же растворенного вещества степень диссоциации увеличивается по мере разбавления растворов.

С. Аррениус заложил основы количественного описания электролитической диссоциации в том виде, в котором оно в настоящее время применимо к слабым электролитам. Однако он предполагал, что ионы не взаимодействуют друг с другом, а растворы электролитов подобны идеальным газам, т. е. все их свойства определяются числом, а не химической природой частиц. Несмотря на крайнюю упрощенность такой модели раствора, теория электролитической диссоциации была крупным шагом вперед и послужила основой для создания многих важных разделов физической химии.



С раннего детства Сванте Аррениус проявлял исключительные способности к биологии, физике и математике. В 1876 г. Сванте поступил в Упсальский университет, где изучал математику, физику, химию. В 1881 г. он прибыл в Стокгольм для продолжения исследований в области электричества. На основании своей гипотезы в 1884 г. Аррениус защитил докторскую диссертацию с некоторыми трудностями, поскольку многие ученые сомневались в правильности его гипотезы. В 1886 г. Аррениус стал стипендиатом Королевской академии Швеции. В 1903 г. Аррениусу была присуждена Нобелевская премия в области химии «как признание особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии». Теория ионов Аррениуса заложила основы для электрохимии, «позволив применить к ней математический подход».

Количественной характеристикой электролитов являются степень и константа электролитической диссоциации (ионизации).

**Степень электролитической диссоциации (ионизации),  $\alpha$**  — отношение количества электролита, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного электролита.

По Аррениусу, электролиты подразделяются на две группы:

- **сильные электролиты ( $\alpha > 0,7$ )**, например  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , растворимые соли, щелочи и др.;

- **слабые электролиты ( $\alpha < 0,1$ )**, например  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

К электролитам *средней силы* относятся, например, фосфорная, азотистая, щавелевая, лимонная кислоты, а также слабые электролиты в сильно разбавленных растворах и сильные электролиты в концентрированных растворах.

В настоящее время электролиты подразделяются на две группы:

- **сильные электролиты** ( $\alpha > 0,7$ ), например  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , растворимые соли, щелочи и др.;
- **слабые электролиты** ( $\alpha < 0,7$ ), например  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

Ионы в растворах взаимодействуют друг с другом. Наличие межйонных взаимодействий приводит к отклонению свойств растворов сильных электролитов от идеальных растворов.

Для оценки способности ионов сильных электролитов вступать в химические реакции введено понятие активности.

Активность ионов ( $a_i$ ) или активная концентрация ионов в растворе — это эффективная концентрация, при использовании которой свойства реальных растворов совпадают со свойствами идеальных.

Общая концентрация и активность ионов связаны между собой соотношением

$$a_i = f_i c_i,$$

где  $f_i$  — коэффициент активности иона;  $c_i$  — молярная концентрация иона.

Коэффициент активности отражает все происходящие в растворе явления, вызывающие отклонения свойств реальных растворов от идеальных.

Для бесконечно разбавленных растворов, приближающихся по свойствам к идеальным,  $f_i \rightarrow 1$ ,  $a_i \rightarrow c_i$ . Для реальных растворов  $f_i < 1$ ,  $a_i < c_i$ . Для некоторых растворов сильных электролитов при высоких концентрациях ионов  $f_i > 1$ ,  $a_i > c_i$ .

При вычислении коэффициентов активности ионов необходимо учитывать не только концентрации, но и заряды всех ионов в растворе. Для этого служит функция — ионная сила раствора.

Ионная сила раствора ( $I_c$ ) равна полусумме произведений молярных концентраций всех ионов в растворе ( $c_i$ ) на квадрат их заряда ( $z_i$ ):

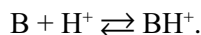
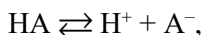
$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i z_i^2.$$

Единица измерения активности, молярной концентрации и ионной силы раствора — моль/дм<sup>3</sup>. Коэффициент активности — безразмерная величина.

Для данной ионной силы раствора коэффициент активности можно определить, пользуясь данными таблицы 1 приложения или рассчитать по уравнению Дебая — Хюккеля.

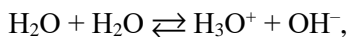
$$\lg f_i = -0,509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I_c}.$$

В соответствии с протолитической теорией Бренстеда и Лоури кислоты — это частицы, способные в растворе отдавать протон, а основания — частицы, способные принимать протон:



Кислотно-основные свойства веществ зависят от свойств растворителя. Основным растворителем, применяемым в анализе, является вода. В водных ра-

створах следует учитывать амфотерный характер воды, который описывается реакцией автопротолиза:



или в упрощенном виде:



Согласно закону действующих масс это равновесие характеризуется константой автопротолиза (ионным произведением) воды  $K_w$ :

$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ при } t = 25^\circ\text{C}.$$

В чистой воде и разбавленных растворах сильных электролитов концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  малы, их активности практически равны концентрациям, поэтому:

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

В чистой воде

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

При расчетах удобнее пользоваться величинами, называемыми водородным и гидроксильным показателями:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot f(\text{H}_3\text{O}^+);$$

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) = -\lg c(\text{OH}^-) \cdot f(\text{OH}^-);$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w.$$

При  $t = 25^\circ\text{C}$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Сильные кислоты и основания полностью ионизированы, поэтому:

1) в растворах кислот с концентрацией более  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+);$$

2) в растворах оснований с концентрацией более  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH},$$

где  $\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-)$ .

Характеристика среды раствора:

- среда нейтральная:  $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-)$ ,  $\text{pH} 7$  ( $T = 298 \text{ K}$ );
- среда кислая:  $a(\text{H}^+) > a(\text{OH}^-)$ ,  $\text{pH} < 7$ ;
- среда щелочная:  $a(\text{H}^+) < a(\text{OH}^-)$ ,  $\text{pH} > 7$ .

Слабые электролиты в водных растворах диссоциируют не полностью.

Равновесия в этих растворах описываются с помощью констант ионизации: константы кислотности ( $K_a$ ) и константы основности ( $K_b$ ), и показателей констант ионизации:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a;$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b.$$

Между показателями констант кислотности и основности сопряженной кислотно-основной пары существует следующая связь:

$$pK_a + pK_b = pK_w,$$

где  $pK_w$  — константа автопротолиза растворителя.

**Гидролиз** — реакция взаимодействия вещества с водой, приводящая к нарушению равновесия ионизации воды за счет связывания ионов водорода в малодиссоциирующие соединения.

Гидролиз является разновидностью протолитических реакций.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза  $h$  и константой гидролиза  $K_h$ , которые связаны между собой соотношением

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{c_{\text{соли}}}}.$$

Константа гидролиза зависит от природы гидролизующегося иона. Для ее расчета необходимо знать константу ионизации сопряженной кислоты или основания.

Степень гидролиза зависит от природы соли и ее концентрации.

pH раствора гидролизующейся соли также зависит от природы и концентрации гидролизующихся ионов в растворе.

## РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ «РАСТВОР — ОСАДОК»

**Растворимость** — общая концентрация вещества в его насыщенном растворе при данной температуре.

**Коэффициент растворимости** — число единиц массы безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 единиц массы растворителя.

**Молярная растворимость** ( $S$ ) — количество моль малорастворимого электролита в 1 дм<sup>3</sup> насыщенного раствора.

$$S(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}}.$$

**Массовая растворимость** ( $P$ ) — масса малорастворимого электролита в 1 дм<sup>3</sup> насыщенного раствора.

$$P(X) = S(X) \cdot M(X).$$

Гетерогенные системы состоят из двух и более фаз, имеют между собой поверхность раздела.

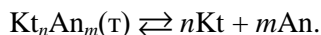
В химическом анализе большое значение имеют гетерогенные равновесия в системе «осадок — раствор».

Равновесия в гетерогенных системах, состоящих из раствора и осадка малорастворимого электролита, подчиняются закону действующих масс и характеризуются константой равновесия — константой растворимости ( $K_s^o$ ) или произведением растворимости (ПР).

**Произведение растворимости (ПР) или константа растворимости ( $K_s$ )** — стехиометрическое произведение равновесных концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при данных условиях.

**Константа растворимости** — постоянная величина при данной температуре (справочная величина).

В растворах малорастворимых электролитов концентрации ионов малы. При отсутствии в растворе других сильных электролитов активности ионов незначительно отличаются от концентрации, так как ионная сила раствора мала и коэффициенты активности близки к 1. Поэтому для расчетов можно использовать вместо активностей ионов их молярные концентрации.

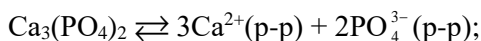


Заряды катионов и анионов не указаны.

$K_s^0 = a^n(Kt)a^m(An)$  — термодинамическая константа растворимости.

$K_s = [Kt]^n[An]^m$  — концентрационная константа растворимости.

Например:



$$K_s = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2.$$

По значению  $K_s$  можно рассчитать растворимость малорастворимого электролита.

Константа растворимости и растворимость связаны простым соотношением:

$$S = m+n \sqrt{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}; \quad P = S \cdot M.$$

О возможности образования и растворения осадка судят по величине произведения молярных концентраций ионов в растворе ( $P_c$ ), сравнивая его с  $K_s$ .

**Насыщенный раствор** — термодинамически устойчивая равновесная система, характеризующаяся равенством скоростей растворения и кристаллизации:

$$\left( \overset{\rightarrow}{v}_{\text{раствор}} = \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристал}} \right), P_c = K_s.$$

**Ненасыщенный раствор** — термодинамически устойчивая неравновесная система, стехиометрическое произведение концентраций ионов ( $P_c$ ) малорастворимого электролита в которой меньше, чем в насыщенном растворе:

$$\overset{\rightarrow}{v}_{\text{раствор}} > \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристал}}, P_c < K_s.$$

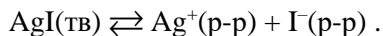
**Пересыщенный раствор** — термодинамически неустойчивая псевдоравновесная система, стехиометрическое произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в которой больше, чем в насыщенном растворе:

$$\overset{\rightarrow}{v}_{\text{раствор}} < \overset{\leftarrow}{v}_{\text{кристал}}, P_c > K_s.$$



**Образование осадка малорастворимого сильного электролита** происходит в том случае, если стехиометрическое произведение концентраций его ионов в растворе станет больше константы растворимости ( $\Pi_c > K_s$ ), т. е. осадок выпадает из пересыщенного раствора.

Например:

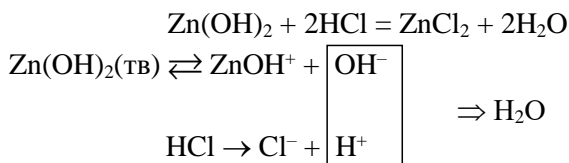


1. При добавлении  $\text{AgNO}_3$  согласно принципу Ле Шателье равновесие смещается влево, но так как величина  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$  неизменна, то при вновь установившемся равновесии величина  $[\text{Ag}^+]$  возрастает, а  $[\text{I}^-]$  уменьшается, т. е. достигается полнота осаждения ионов иода.

2. При добавлении  $\text{KI}$ , напротив, возрастает величина  $[\text{I}^-]$ , а  $[\text{Ag}^+]$  уменьшается, т. е. достигается полнота осаждения ионов серебра.

**Растворение осадка малорастворимого электролита** происходит в том случае, если стехиометрическое произведение концентраций его ионов в растворе станет меньше константы растворимости ( $\Pi_c < K_s$ ).

Например:



Наблюдается конкуренция гетерогенного и протолитического равновесий. Концентрации анионов гидроксидов, необходимых для образования  $\text{Zn(OH)}_2$  ( $c_1$ ) и воды ( $c_2$ ), соответственно равны:

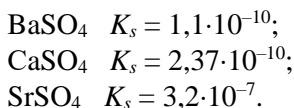
$$\begin{aligned} c_1 &= \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Zn(OH)}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-13}}{4}} = 3,56 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;} \\ c_2 &= \sqrt{K(\text{H}_2\text{O})} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Таким образом,  $\text{H}_2\text{O}$  образуется при меньшей концентрации анионов гидроксидов, поэтому  $\text{Zn(OH)}_2$  растворяется в  $\text{HCl}$  с образованием слабого электролита  $\text{H}_2\text{O}$ .

При добавлении к насыщенному раствору малорастворимого электролита раствора сильного электролита, не имеющего с ним общих ионов, повышается ионная сила раствора, понижается коэффициент активности, следовательно, стехиометрическое произведение активностей ионов становится меньше  $K_s$ , т. е. раствор становится ненасыщенным, происходит растворение осадка. Это явление называется *солевым эффектом*.

**Дробное осаждение.** Осаждение малорастворимых электролитов общим реагентом идет дробно. Вначале осаждается менее растворимое вещество, затем более растворимое вещество. Осаждение идет в порядке возрастания  $K_s$ .

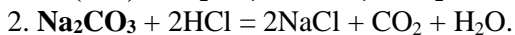
Например, при действии на смесь катионов реагента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  последовательное осаждение будет следующим:



## ЗАДАНИЯ С РЕШЕНИЯМИ

### ЗАДАЧА № 1

Определить фактор эквивалентности вещества, указанного в уравнении и схеме реакций первым:



Р е ш е н и е.

Значение фактора эквивалентности определяется природой реагирующих веществ и характером данной реакции.

1. Одна молекула  $\text{Ba(OH)}_2$  при взаимодействии с серной кислотой принимает два иона водорода, следовательно, основность  $\text{Ba(OH)}_2$  равна 2. Фактор эквивалентности определяют по формуле:

$$\begin{aligned}f_{\text{экв}}(X) &= \frac{1}{z}; \\ f_{\text{экв}}(\text{Ba(OH)}_2) &= \frac{1}{2}.\end{aligned}$$

2. Для соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  значение фактора эквивалентности определяют по формуле

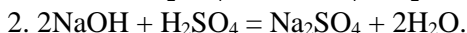
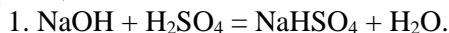
$$f(\text{Kt}_n\text{An}_m) = \frac{1}{n \cdot q}.$$

Число ионов натрия в молекуле  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равно 3, а заряд катиона равен 1 (знак заряда не указывается).

$$f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{n \cdot q} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}.$$

### ЗАДАЧА № 2

Определить молярную массу эквивалента для вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в следующих реакциях:



Р е ш е н и е.

1.  $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ , так как в реакции участвуют не два, а один ион водорода и значение молярной массы эквивалента вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равно молярной массе вещества 98 г/моль;

2.  $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$ , так как в реакции участвуют два иона водорода и значение молярной массы эквивалента вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равно  $\frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , т. е.

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 98 \cdot \frac{1}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

Количество моль эквивалентов вещества (X) связано с массой вещества (X) и количеством вещества X следующими соотношениями:

$$n(1/zX) = \frac{m}{M(1/zX)}; \quad n(1/zX) = \frac{n(X)}{f_{\text{экв}}(X)}.$$

### ЗАДАЧА № 3

В медицинской практике используют гормональный препарат адреналин в виде растворов. Вычислите массовую долю адреналина в растворе, если в 1 мл его раствора содержится 0,001 г (плотность раствора принять равной 1 г/мл).

Р е ш е н и е.

$$\omega_{\text{адр}} = \frac{m_{\text{адр}} \cdot 100\%}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}; \quad \omega_{\text{адр}} = \frac{0,001 \cdot 100}{1 \cdot 1} = 0,1\%.$$

Ответ:  $\omega_{\text{адр.}} = 0,1\%$ .

### ЗАДАЧА № 4

Из 2,5912 г буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) приготовили 200,00 см<sup>3</sup> раствора. Рассчитайте для этого раствора молярную концентрацию.

Р е ш е н и е.

$$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{(\text{р-ра})}};$$

$$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,5912 \text{ г}}{381,372 \text{ г/моль} \cdot 0,200 \text{ дм}^3} = 0,03397 \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ:  $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,03397 \text{ моль/дм}^3$ .

### ЗАДАЧА № 5

Ортофосфорную кислоту массой 9,8 г растворили в 2 л раствора. Определите молярную концентрацию эквивалента  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Р е ш е н и е.

Для определения молярной концентрации эквивалента вещества используем формулу

$$c(1/zX) = \frac{n(1/zX)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{M(1/zX) \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Фактор эквивалентности  $f_{\text{эк.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$ .

$$c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{n(1/3\text{H}_3\text{PO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{n(1/3\text{H}_3\text{PO}_4)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{9,8 \text{ г}}{1/3 \cdot 98 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ л}} = 0,1498 \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ:  $c(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1498 \text{ моль/дм}^3$ .

### ЗАДАЧА № 6

В системе  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$  равновесные концентрации веществ равны:  $[\text{NO}] = 0,2 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{O}_2] = 0,3 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{NO}_2] = 0,4 \text{ моль/л}$ . Рассчитайте  $K_{\text{равн}}$  и оцените положение равновесия.

Р е ш е н и е.

В соответствии с законом действующих масс для обратимых реакций:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}; \quad K_{\text{равн.}} = \frac{(0,4)^2}{(0,2)^2 \cdot 0,3} = 13,3.$$

Ответ:  $K_{\text{равн.}} = 13,3$ ;  $K_{\text{равн.}} > 1$ , следовательно, равновесие смещено вправо.

### ЗАДАЧА № 7

Как повлияет повышение давления и температуры на равновесие следующей обратимой реакции  $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ ;  $\Delta H^\circ < 0$ ?

Р е ш е н и е.

Протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т. е. к уменьшению давления в системе. Поэтому согласно принципу Ле Шателье повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции.

Как видно из уравнения реакции, прямая реакция является экзотермической, т. е. идет с поглощением тепла. Следовательно, повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону обратной реакции.

### ЗАДАЧА № 8

Вычислите степень ионизации ( $\alpha$ ) гликолевой кислоты в растворе, в котором  $c(\text{гликол. к-ты}) = 0,05 \text{ моль/л}$ . Константа ионизации гликолевой кислоты равна  $1,48 \cdot 10^{-4}$ .

Р е ш е н и е.

Гликолевая кислота — слабый электролит. По закону Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}; \quad \alpha = \sqrt{\frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 5,44 \cdot 10^{-2}.$$

Ответ:  $\alpha = 5,44 \cdot 10^{-2}$ .

### ЗАДАЧА № 9

Вычислите pH раствора соляной кислоты, в котором  $c(\text{HCl}) = 0,0004$  моль/л, если коэффициент активности  $\gamma = 1$ .

Р е ш е н и е.

HCl — сильный электролит, диссоциирует практически полностью, в сильно разбавленном растворе силы межйонного взаимодействия практически отсутствуют ( $\gamma = 1$ ), поэтому  $c(\text{HCl}) = c(\text{H}^+)$ .

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(4 \cdot 10^{-4}) = 3,4.$$

Ответ:  $\text{pH}(\text{HCl}) = 3,4$ .

### ЗАДАЧА № 10

Вычислите pH раствора уксусной кислоты с  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,04$  моль/л.

Р е ш е н и е.

$\text{CH}_3\text{COOH}$  — слабый электролит, диссоциирует частично, поэтому

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) \neq c(\text{H}^+).$$

Для расчета pH в растворах слабых электролитов используется формула:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}(\text{к-ты}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{к-ты});$$

$\text{pK}(\text{к-ты})$  — справочная величина = 4,76;

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,04 = 3,08.$$

Ответ:  $\text{pH}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,08$ .

### ЗАДАЧА № 11

Вычислите растворимость ( $s$ ) сульфата бария, если константа растворимости  $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

Р е ш е н и е.

Для бинарных электролитов

$$K_s = s^2,$$

где  $s$  — молярная концентрация электролита в его насыщенном растворе;

$$s(\text{BaSO}_4) = \sqrt{K_s(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Ответ: растворимость сульфата бария составляет  $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

### ЗАДАЧА № 12

В растворе содержатся ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Что произойдет, если к раствору добавить сульфат-ионы?

Р е ш е н и е.



Так как  $K_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7} < K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ , то в конкуренции выигрывает процесс (2).

*Ответ:* в первую очередь образуется сульфат стронция.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. В каком объеме следует растворить навеску гидроксида бария массой 0,8567 г, чтобы получить раствор с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>?

*Ответ:* 62,5 см<sup>3</sup>.

2. Рассчитайте массу навески карбоната натрия, необходимую для приготовления 500,0 см<sup>3</sup> раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

*Ответ:* 2,6497 г.

3. Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты, если массовая доля ее в растворе равна 11,26% (пл. = 1,08 г/см<sup>3</sup>)?

*Ответ:* 2,47 моль/дм<sup>3</sup>.

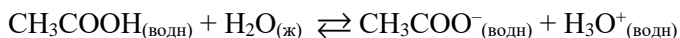
4. Рассчитайте величину константы равновесия для обратимой реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ , если при состоянии равновесия  $[\text{NO}] = 0,056$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,02$  моль/л;  $[\text{NO}_2] = 0,044$  моль/л.

*Ответ:*  $K_{\text{равн.}} = 30,87$ .

5. Как необходимо изменить температуру, давление и концентрацию веществ, чтобы увеличить выход хлора в реакции  $4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$ ,  $\Delta H^\circ < 0$ ?

*Ответ:*

6. Уксусная кислота диссоциирует в водном растворе по уравнению



Рассчитайте константу этого равновесия, если исходная концентрация уксусной кислоты равна 0,4 моль/л, а концентрация ацетат-ионов в состоянии равновесия равна  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

*Ответ:*  $K_c = 1,7 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

7. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации йода и водорода в системе  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если в состоянии равновесия концентрации веществ равны:  $[\text{I}_2] = 0,025$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 0,004$  моль/л;  $[\text{HI}] = 0,35$  моль/л.

*Ответ:*  $K_{\text{равн}} = 5916$ ,  $c(\text{I}_2) = 0,2$  моль/л;  $c(\text{H}_2) = 0,179$  моль/л.

8. Рассчитайте активность ионов натрия и сульфат-ионов в растворе, 1 дм<sup>3</sup> которого содержит 0,002 моль сульфата натрия.

*Ответ:*  $a(\text{Na}^+) = 3,65 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $a(\text{SO}_4^{2-}) = 1,39 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

9. Вычислите pH раствора с молярной концентрацией NaOH 0,002М при  $\gamma = 1$ .

*Ответ:* pH 11,3.

10. Вычислите pH 0,1М раствора HCOOH.

*Ответ:* pH 2,38.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. Растворитель — это компонент, агрегатное состояние которого при образовании раствора:

- а) не изменяется;
- б) изменяется;
- в) концентрация которого в растворе больше;
- г) концентрация которого в растворе меньше.

- 1) б, г;
- 2) б, в;
- 3) а, в;
- 4) а, б, в, г.

2. Эквивалент вещества — это:

- а) реальная частица вещества, которая в данной реакции эквивалентна одному иону водорода или одному электрону;
- б) условная частица вещества, которая в данной реакции эквивалентна одному иону водорода или одному электрону;
- в) реальная или условная частица вещества, которая в данной реакции эквивалентна одному иону водорода или одному электрону;
- г) реальная частица вещества, которая эквивалентна только одному иону водорода.

3. Запись « $c_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/л» показывает, что:

- а) в 100 мл раствора содержится 0,1 моль эквивалента вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- б) в 1 кг раствора содержится 0,1 моль эквивалента вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- в) в 1 л раствора содержится 0,1 моль вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- г) в 1 л раствора содержится 0,1 моль эквивалента вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

4. Константа химического равновесия зависит от:

- а) времени;
- б) природы реагирующих веществ;
- в) температуры;
- г) давления.

5. Состояние химического равновесия количественно характеризуется:

- а) константой равновесия;
- б) степенью диссоциации;
- в) концентрацией;
- г) температурой.

6. Только слабые электролиты содержатся в ряду:

- а)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- б)  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ;
- в)  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- г)  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .

7. При добавлении к раствору уксусной кислоты ацетата натрия:

- а) степень и константа диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  уменьшатся;
- б) степень и константа диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  увеличатся;

в) степень диссоциации уменьшится, а константа диссоциации не изменится;

г) степень диссоциации увеличится, а константа диссоциации не изменится.

**8.** Растворимость  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  понизится в наибольшей степени при введении в раствор в равных количествах:

а)  $\text{CaCl}_2$ ;

б)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;

в)  $\text{NaNO}_3$ ;

г)  $\text{NaCl}$ .

**9.** Для полноты осаждения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  из насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$  необходимо добавить:

а)  $\text{CaCl}_2$ ;

б)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ;

в)  $\text{NaCl}$ ;

г)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**10.** К раствору, содержащему ионы кальция, стронция и бария в равных концентрациях, прибавляют по каплям раствор сульфата натрия. Какой из осадков образуется в первую очередь?

а)  $\text{BaSO}_4$ ;

б)  $\text{SrSO}_4$ ;

в)  $\text{CaSO}_4$ ;

г) одновременно.





## **Раздел 2**

# **КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

## Тема 2.1

### МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Студент должен

**знать:**

- реакции, используемые в качественном анализе;
- реакции разделения и обнаружения;
- селективность и специфичность аналитических реакций;
- условия выполнения реакций;
- чувствительность и факторы, влияющие на чувствительность;
- реактивы (частные, специфические, групповые);
- классификацию ионов;
- кислотно-основную классификацию;
- методы качественного анализа;
- дробный и систематический анализ;

**уметь:**

- рассчитывать характеристики чувствительности аналитических реакций;
- вести информационный поиск.

**владеть:**

- навыками работы с учебной литературой.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Основные понятия качественного химического анализа: аналитическая реакция, химический реагент, аналитический эффект, дробный, систематический анализ.
2. Какие реагенты и реакции называются специфическими, селективными, групповыми?
3. Как подразделяют аналитические реакции по агрегатному состоянию и количеству вещества, взятого для анализа?
4. Основные способы выполнения аналитических реакций.
5. Что такое чувствительность аналитической реакции, предел обнаружения, предельное разбавление, предельная концентрация?

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

### МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Химический анализ является методом химии как науки и позволяет изучать строение, свойства и способы получения веществ, в зависимости от решаемых аналитических задач подразделяется на:

- **качественный анализ** (предназначен для качественного обнаружения веществ, элементов (ионов), функциональных групп и включает задачи идентификации веществ — установление их аналогии с определенным эталоном);

- **количественный анализ** (с его помощью устанавливают количество элементов (ионов) и функциональных групп в веществе или веществ в материалах; определяют примеси; ведут постадийный контроль технологических процессов. Количественный анализ проводят для оценки качества веществ и материалов, так как оно зависит от их состава. Например, лекарственный препарат аскорбиновая кислота должен содержать не менее 99% основного вещества, иначе он не пригоден к применению из-за низкого качества (превышена допустимая норма разложения препарата));

- **структурный анализ** (предназначен для исследования структур веществ. Так, с помощью структурного анализа в биохимии была открыта спиральная структура молекул белка);

- **системный анализ** (используется при изучении сложных химических систем и включает исследование взаимодействий молекул и атомов различных веществ. Например, структура льда была установлена спектральными физическими методами анализа — инфракрасной и ядерной магнитно-резонансной спектроскопией).

Различные задачи анализа часто решают одними и теми же методами, например методом инфракрасной спектроскопии можно решить все четыре типа задач.

**По сложности анализируемого объекта различают:**

- *элементный анализ* (обнаружение и определение элементов);
- *функциональный анализ* различных функциональных групп;
- *молекулярный анализ* отдельных химических соединений.

Вещества анализируют с помощью различных методов.

**Химические** методы основаны на использовании химических реакций, эффект анализа наблюдается визуально.

В **инструментальных** методах применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменения свойств.

Инструментальные методы делят на *физические* и *физико-химические*.

**Физическими** методами измеряют физические свойства веществ — вращение плоскости поляризации, преломление светового луча в растворе, оптические спектры веществ и др. При использовании физических методов химическая реакция не проводится.

В **физико-химических** методах анализа наблюдают изменения свойств, происходящих в ходе химической реакции. Чаще всего физико-химические методы анализа применяют для фиксирования окончания аналитической химической реакции, которое определяют по изменениям оптических, электрохимических или других свойств среды.

**Биологические** методы применяют в анализе биологически активных веществ. Например, антибиотики анализируют по их способности останавливать рост микроорганизмов.

По типу химических реакций, используемых в анализе, различают *кислотно-основные, комплексообразовательные, окислительно-восстановительные и осадительные* методы анализа.

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Аналитические реакции** — это реакции, сопровождающиеся аналитическим сигналом (эффектом), позволяющим получить информацию о наличии и количестве определяемого элемента.

К аналитическим эффектам относят выпадение или растворение осадка, выделение газообразных продуктов, изменение окраски раствора, образование кристаллов определенной формы. В соответствии с этим различают реакцию осаждения, газообразующие, цветные и микрокристаллические реакции.

Вещества, вызывающие в реакциях аналитический эффект, называются **химическими (аналитическими) реагентами**.

Различают реагенты *специфические, селективные и групповые*.

**Специфические** реагенты позволяют обнаружить ион в смеси с другими ионами.

**Селективные (избирательные)** реагенты дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами.

**Групповые** реагенты дают одинаковый внешний эффект с группой ионов.

В зависимости от агрегатного состояния вещества качественный анализ можно осуществлять «**мокрым путем**» и «**сухим путем**».

Анализ «**мокрым путем**» осуществляется в растворах.

При анализе «**сухим путем**» исследуемые вещества и реагенты находятся в твердом состоянии, с ними проводят пирохимические реакции, «**порошковый анализ**».

По способу выполнения различают следующие реакции.

**Пробирочные реакции** выполняют в пробирках. В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, создают необходимые условия для протекания реакции (рН, температуру и т. д.), добавляют 3–4 капли реагента и наблюдают за внешним эффектом.

**Микрокристаллоскопические реакции** проводят на чистых, обезжиренных предметных стеклах (обезжиривание проводят смесью спирта и эфира). На предметное стекло помещают рядом каплю анализируемого раствора и реагента.

Осторожно стеклянной палочкой приводят растворы в соприкосновение. Если необходимо, раствор упаривают. Через 2–3 мин наблюдают эффект реакции под микроскопом (кристаллы характерной формы, цвета и размера).

**Капельные реакции** проводят на фильтровальной бумаге. Анализируемое вещество капилляром наносится на бумагу. Затем в центр пятна другим капилляром наносят реагент. Диаметр пятна не должен превышать 0,5 см. Каждую последующую каплю реагента наносят после впитывания предыдущей. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

**Пирохимические реакции** (пробы окрашивания бесцветного пламени газовой горелки или спиртовки, получение окрашенных перлов и т. д.). Петелькой из нихромовой проволоки или на кончике графита в пламя вносят несколько кристаллов летучих солей. Наблюдают характерное окрашивание пламени.

**«Порошковый анализ».** В ступке растирают небольшое количество твердого исследуемого вещества и реагента. Результат реакции наблюдают в виде образующегося окрашенного соединения или по запаху.

**Реакции в «газовой камере».** В тигель помещают 3–5 капель анализируемого раствора. На предметное стекло наносят каплю реагента или кусочек индикаторной бумаги. Закрывают тигель стеклом и наблюдают эффект реакции на предметном стекле. Для получения «газовой камеры» можно использовать два часовых стекла.

**Экстракционные реакции** проводятся в пробирке, продукт реакции извлекают в органический растворитель, в котором наблюдают окрашивание.

**Хроматографический способ** основан на различии в скоростях движения отдельных компонентов смеси через стационарную фазу под влиянием подвижной фазы. В качестве стационарной фазы используют фильтровальную бумагу, на которую помещают по капле анализируемого раствора, растворов вспомогательных веществ и реагента. Наблюдают окрашивание. Мешающие компоненты устраняют предварительным нанесением на бумагу «подстилающего» реагента.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема раствора, используемых для анализа, методы анализа делят на:

- **макроанализ** (масса определяемого вещества 1–10 г);
- **полумикроанализ** (масса определяемого вещества 0,05–0,5 г);
- **микроанализ** (масса определяемого вещества  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  г);
- **ультрамикроанализ** (масса определяемого вещества  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  г).

В данном пособии рассматривается качественный химический полумикроанализ.

При исследовании смесей веществ используют *дробный* или *систематический* методы анализа.

**Дробный анализ** основан на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора.

**Систематический анализ** проводится с помощью групповых реагентов, позволяющих отделять целые группы веществ, с последующим обнаружением индивидуальных ионов характерными реакциями.

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Аналитические реагенты и аналитические реакции позволяют обнаружить определяемое вещество в анализируемом растворе только тогда, когда это вещество содержится в растворе при достаточной концентрации, превышающей некоторый минимальный предел. Минимальный концентрационный предел неодинаков для разных аналитических реакций, что обуславливает их чувствительность.

**Чувствительность аналитической реакции** определяется наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено данным методом.

Чувствительность реакции выражают рядом взаимно связанных величин.

**Предельная (минимальная) концентрация**  $c_{\min}$  — наименьшая концентрация анализируемого раствора, при которой определяемый ион может быть обнаружен в растворе с помощью данной реакции. Выражается в г/см<sup>3</sup>.

**Предельное разбавление**  $V_{\lim}$  — объем раствора с предельной концентрацией, в котором содержится 1 г данного иона. Выражается в см<sup>3</sup>/г.

$$V_{\lim} = 1/c_{\min}.$$

**Минимальный объем предельно разбавленного раствора**  $V_{\min}$  — наименьший объем раствора, необходимый для обнаружения открываемого иона данной реакцией. Выражается в см<sup>3</sup>.

**Предел обнаружения (открываемый минимум)**  $m_{\min}$  — наименьшая масса определяемого иона, открываемая данной реакцией по данной методике в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг (1 мкг = 10<sup>-6</sup> г).

**Показатель чувствительности**  $p c_{\min}$  — отрицательный десятичный логарифм предельной концентрации:

$$p c_{\min} = -\lg c_{\min}.$$

Указанные величины связаны между собой соотношением

$$m_{\min} = c_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = \frac{V_{\min}}{V_{\lim}} \cdot 10^6.$$

**Молярная концентрация определяемого иона (X)** связана с параметрами чувствительности следующим соотношением:

$$c(X) = \frac{m_{\min} \cdot 10^{-3}}{V_{\min} \cdot M(X)}, \text{ моль/дм}^3.$$

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

В аналитической химии получили распространение классификации катионов, основанные на образовании осадков с различными групповыми реагентами. Наиболее часто применяются три классификации катионов: сульфидная, аммиачно-фосфатная и кислотно-основная (см. табл. 1).

Все аналитические классификации катионов базируются на химических свойствах их соединений и тесно связаны с положением элементов в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева, их строением и физико-химическими характеристиками. На химико-аналитические свойства элементов и их ионов оказывают влияние следующие факторы: заряд ядра атома, заряд иона, электронная конфигурация иона, радиус иона, потенциал ионизации.

**Сульфидная классификация** (Н. А. Меншуткин, 1871) основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов катионов в воде и кислотах. Групповые реагенты:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCl}$ . По данной классификации катионы разделены на пять аналитических групп. В связи с токсичностью сероводорода в последнее время получили распространение менее токсичные бессероводородные методы: аммиачно-фосфатный и кислотно-основной.

**Аммиачно-фосфатная классификация** (кафедра аналитической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева) основана на различной растворимости фосфатов и хлоридов катионов в воде, сильных и слабых кислотах, щелочах, аммиаке. По этой классификации катионы также делят на пять аналитических групп.

В данных методических указаниях применяется кислотно-основная классификация катионов.

**Кислотно-основная классификация** (С. Д. Бесков и О. А. Слизковская, 1947; усовершенствована И. М. Коренманом) основана на различном отношении катионов к кислотам: хлороводородной и серной, и основаниям: гидроксиду натрия и аммония, и различной растворимости сульфатов, хлоридов и гидроксидов в воде, кислотах, щелочах, аммиаке. По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп (см. табл. 2).

Кислотно-основная классификация имеет преимущества перед другими классификациями. Во-первых, в ней более широко используются кислотно-основные свойства катионов, их амфотерность, способность к комплексообразованию. Во-вторых, анализ отдельных групп катионов и смеси катионов всех аналитических групп занимает значительно меньше времени по сравнению с сульфидной и аммиачно-фосфатной системой анализа.



Таблица 1

Аналитическая классификация катионов

Сульфидная			Кислотно-основная			Аммиачно-фосфатная		
Группа	Катионы	Групповой реагент	Группа	Катионы	Групповой реагент	Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	нет	I	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	нет	I	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	нет
II	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	II	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$
Карбонаты н. р. в воде								
III	$\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_3$	III	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$
Сульфиды н. р. в воде, $\text{NH}_3$ , р. в $\text{HCl}$								
IV	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{NaOH}$	IV	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	$\text{HNO}_3$
Сульфиды н. р. в $\text{HCl}$								
V	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	Окисляются до высших степеней окисления		
Хлориды н. р. в воде и кислотах								
			Хлориды н. р. в воде и кислотах			Хлориды н. р. в воде и кислотах		
			V	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	$\text{NaOH}$			
Гидроксиды н. р. в $\text{NH}_3$ и щелочах								

Таблица 2

Кислотно-основная классификация катионов

	Группа					
	I Растворимая	II Хлоридная	III Сульфатная	IV Амфолитная	V Гидроксидная	VI Аммиачная
Групповой реагент	Нет	2М HCl	1М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Избыток 2М NaOH (KOH)	Избыток 2М NaOH (KOH) или избыток 5%-ного раствора NH <sub>3</sub>	Избыток 25%-ного раствора NH <sub>3</sub>
Продукты реакции и аналитический сигнал	Раствор Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	AgCl, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> — осадки белого цвета	CaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> — осадки белого цвета	[Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [Sn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [Sn(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> — бесцветные растворы; [Cr(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> — раствор изумрудно-зеленого цвета	Mg(OH) <sub>2</sub> , Bi(OH) <sub>3</sub> , Sb(OH) <sub>3</sub> , HSbO <sub>3</sub> — осадки белого цвета; Mn(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>2</sub> — осадки белого цвета, буреющие на воздухе; Fe(OH) <sub>3</sub> — осадок бурого цвета	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> — раствор синего цвета; [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> — бесцветные растворы; [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> — раствор сиреневого цвета; [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> — раствор желтого цвета

## ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

### ЗАДАЧА № 1.

При обнаружении ионов кальция серной кислотой реакция удается с  $0,10 \text{ см}^3$  раствора соли кальция с молярной концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ . Вычислите предел обнаружения и предельное разбавление для данной реакции.

Р е ш е н и е.

$$1) m_{\min} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\min} \cdot M(\text{Ca}^{2+}) \cdot 10^3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \cdot 40 \cdot 10^3 = 0,04 \text{ мкг};$$

$$2) c_{\min} = \frac{m_{\min} \cdot 10^{-6}}{V_{\min}} = \frac{0,04 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3;$$

$$3) V_{\lim} = \frac{1}{c_{\min}} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-7}} = 2,5 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}.$$

$$\text{Ответ: } m_{\min} = 0,04 \text{ мкг}; V_{\lim} = 2,5 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}.$$

### ЗАДАЧА № 2.

Предел обнаружения свинца (II) в виде хромата свинца равен  $0,15 \text{ мкг}$  в капле раствора объемом  $0,03 \text{ см}^3$ . Вычислите предельную концентрацию свинца (II) для данной реакции и молярную концентрацию ионов свинца (II) в растворе.

Р е ш е н и е.

$$1) c_{\min} = \frac{m_{\min} \cdot 10^{-6}}{V_{\min}} = \frac{0,15 \cdot 10^{-6}}{0,03} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3;$$

$$2) c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{m_{\min} \cdot 10^{-3}}{V_{\min} \cdot M(\text{Pb}^{2+})} = \frac{0,15 \cdot 10^{-3}}{0,03 \cdot 207} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{Ответ: } c_{\min} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3; c(\text{Pb}^{2+}) = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Предел обнаружения ионов натрия равен  $9 \text{ мкг}$  в растворе объемом  $0,10 \text{ см}^3$ . Вычислите предельную концентрацию ионов натрия.

$$\text{Ответ: } 9 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3.$$

2. При обнаружении ионов кальция серной кислотой реакция удается с  $0,10 \text{ см}^3$  раствора соли кальция с молярной концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ . Вычислите предел обнаружения и предельное разбавление для данной реакции.

$$\text{Ответ: } 0,04 \text{ мкг}; 2,5 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}.$$

3. Предел обнаружения свинца (II) в виде хромата свинца равен 0,15 мкг в капле раствора объемом 0,03 см<sup>3</sup>. Вычислите предельную концентрацию свинца (II) для данной реакции и молярную концентрацию ионов свинца в растворе.

*Ответ:*  $5 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup>;  $2,4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

4. Предел обнаружения ионов марганца (II) натрия висмутатом составляет 5 мкг в объеме раствора 0,2 мл. Вычислите предельное разбавление для данной реакции.

*Ответ:*  $4 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г.

5. Вычислить минимальный объем раствора, требуемый для обнаружения ионов калия в виде гексанитрокобальтата (III) дикалия-натрия, если предел обнаружения реакции равен 1 мкг и предельное разбавление равно  $5 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г.

*Ответ:* 0,05 см<sup>3</sup>.

## Тема 2.2

### КАТИОНЫ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ. КАТИОНЫ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Студент должен

**знать:**

- общую характеристику, строение и химические свойства катионов I и II аналитических групп;
- свойства катионов натрия, калия, аммония, серебра, свинца (II);
- условия осаждения ионов калия и натрия в зависимости от концентрации, реакции среды, температуры;
- групповой реактив II аналитической группы;
- применение и значение соединений I и II аналитических групп в медицине и фармации;

**уметь:**

- выполнять полумикрометодом аналитические реакции катионов I и II аналитических групп;
- вести информационный поиск;

**владеть:**

- навыками работы с учебной литературой.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие катионы входят в I аналитическую группу катионов по кислотнo-основной классификации?
2. Какова причина отсутствия группового реагента?
3. Какой ион I группы открывается с помощью  $K[Sb(OH)_6]$ ? В каких условиях выполняется эта реакция? Можно ли проводить эту реакцию в сильноокислой среде? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
4. С каким катионом I группы дает характерную реакцию гидротартрат натрия? Каковы условия выполнения этой реакции?
5. Реактивом на какой ион I группы является гексанитрокобальтат (III) натрия? Почему эту реакцию нельзя проводить в сильноокислой и сильнощелочной средах?

6. Приведите уравнения микрокристаллоскопических реакций обнаружения катионов I аналитической группы.
7. Какие катионы I группы окрашивают пламя? Укажите окраску пламени.
8. Какой катион I аналитической группы обнаруживается с помощью реактива Несслера? Какова формула этого реактива?
9. Почему ион аммония мешает открытию ионов калия и натрия?
10. Какие катионы II аналитической группы не полностью осаждаются групповым реагентом и частично остаются в растворе?
11. Одинакова ли растворимость в воде осадков хлоридов катионов II аналитической группы? Хлорид какого катиона растворяется в горячей воде?
12. Какие катионы II группы образуют комплексные соединения? Напишите их формулы и дайте названия.
13. Какая из солей растворяется при обработке концентрированным раствором аммиака осадка, состоящего из  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ ? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.
14. Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида ртути (I) с раствором аммиака.
15. Напишите уравнения аналитических реакций обнаружения иона  $\text{Pb}^{2+}$ . Какая реакция называется реакцией «золотого дождя»?

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

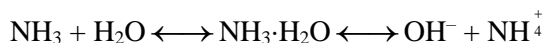
### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

К I аналитической группе относят катионы  $s^1$ -элементов главной подгруппы I группы периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и комплексный катион аммония  $\text{NH}_4^+$ .

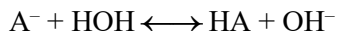
Все  $s^1$ -элементы — сильные восстановители, легко отдают электрон, образуя катионы с зарядом +1 с оболочкой инертных газов. В своем периоде каждый из них обладает самым большим радиусом. По величине радиуса и многим химическим свойствам к катионам  $s^1$ -элементов близок ион аммония.

В воде катионы  $s^1$ -элементов гидратированы, образуя аквакомплексы, в водных растворах бесцветны. Цветные соединения эти катионы образуют с окрашенными анионами:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и др.

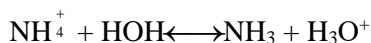
Гидроксиды катионов  $s^1$ -элементов обладают сильными основными свойствами (кроме  $\text{LiOH}$ ). Водные растворы аммиака обладают слабыми основными свойствами, так как аммиак, являясь основанием Бренстеда, вступает в реакцию протолиза с молекулами воды:



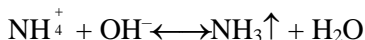
Соли катионов  $s^1$ -элементов с анионами сильных кислот в водных растворах не гидролизуются (pH 7), соли с анионами слабых кислот гидролизуются по аниону (pH > 7):



Соли аммония и сильных кислот гидролизуются по катиону (pH < 7):



В щелочной среде катион аммония неустойчив:



Эта реакция используется в анализе для удаления катиона аммония.

Обладая постоянной степенью окисления (+1), эти катионы не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях.

Большинство солей катионов  $s^1$ -элементов хорошо растворимы в воде, поэтому катионы I группы не имеют группового реагента, осаждающего все катионы данной группы.

Летучие соли щелочных металлов окрашивают пламя горелки. Это объясняется их восстановлением в пламени до нейтральных атомов, малым потенциалом ионизации  $s^1$ -электрона и его способностью легко возбуждаться. Пробы окрашивания пламени часто используют для обнаружения катионов щелочных металлов.

Соли аммония термически неустойчивы, при прокаливании они разлагаются.

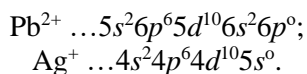
Эти реакции используют в анализе для удаления катиона аммония.

Для обнаружения катионов I группы используют реакции обмена, пробы окрашивания пламени.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

В Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева элементы, образующие II аналитическую группу, находятся в главной подгруппе IV группы — свинец,  $p$ -элемент, и побочной подгруппе I и II групп — серебро,  $d$ -элементы.

Электронные формулы катионов:



Групповым реагентом на катионы II группы являются водные растворы 2М HCl или растворимых хлоридов, образующие малорастворимые соединения с катионами. Наиболее растворим хлорид свинца, поэтому он не полностью осаждается и частично остается в растворе.

Нитраты серебра и свинца растворимы в воде. Сульфаты малорастворимы в воде. Растворимость сульфатов уменьшается в ряду:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  —  $\text{PbSO}_4$ . Карбонаты и сульфиды плохо растворимы в воде. Гидроксидов серебра не существует (переходят в оксиды), гидроксид свинца — амфотерный, растворяется в избытке щелочей. Для катионов II группы характерны реакции: обмена, комплексообразования, окислительно-восстановительные.

## ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦИИ СОЛЕЙ КАТИОНОВ I И II АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Хлорид натрия  $\text{NaCl}$  используют для приготовления физиологических растворов.

Хлорид калия  $\text{KCl}$  используют в качестве регулятора деятельности сердца.

Бромид калия  $\text{KBr}$  является успокаивающим и снотворным средством.

Иодид калия  $\text{KI}$  регулирует функцию щитовидной железы.

Сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глауберова соль) используют в качестве слабительного и как противоядие при отравлении солями бария и свинца.

Гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  используют при повышенной кислотности желудочного сока, для ингаляций и полосканий.

Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  входит в состав ляписа, применяемого как наружное антисептическое и прижигающее средство.

Ацетат свинца в виде 2%-ного раствора «свинцовая вода» используют в качестве вяжущего средства при воспалительных заболеваниях кожи.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. К I аналитической группе относят:

а) катионы  $s^1$ -элементов главной подгруппы I группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева;

б) комплексный катион аммония  $\text{NH}_4^+$ ;

в) катионы  $s$ -элементов;

г) катион  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

1) а, б;

2) а;

3) а, г;

4) в, б.

2. Сильными основными свойствами обладают гидроксиды катионов I аналитической группы:

а)  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;

б)  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ;

в)  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;

г)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .



**3.** Для обнаружения катионов I группы используют реакции:

- а) обмена;
- б) комплексообразования;
- в) гидролиза;
- г) пробы окрашивания пламени.

1) а, б, в;

2) а, в, г;

3) а, г;

4) б, г.

**4.** Групповым реагентом для катионов I аналитической группы является раствор:

- а)  $\text{HCl}$ ;
- б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- в)  $\text{NaOH}$ ;
- г) группового реагента нет.

**5.** Выберите верное утверждение:

- а) летучие соли щелочных металлов окрашивают пламя горелки;
- б) соли аммония термически неустойчивы, при прокаливании они разлагаются.

1) верно только а;

2) верно только б;

3) верны оба утверждения;

4) оба утверждения неверны.

**6.** Элементы, образующие II аналитическую группу, находятся в периодической системе химических элементов в:

- а) главной подгруппе IV группы;
- б) побочной подгруппе I и II групп;
- в) главной подгруппе II группы;
- г) побочной подгруппе I группы.

1) а, г;

2) б, в;

3) а, б;

4) в, г.

**7.** Фармакопейным реагентом на катион серебра является:

- а) иодид калия;
- б) гидроксид натрия;
- в) формальдегид в аммиачной среде;
- г) аммиак.

**8.** По кислотно-основной классификации катионы II аналитической группы относятся к:

- а) хлоридной группе;
- б) сульфатной группе;
- в) растворимой группе;
- г) аммиачной группе.

9. Для обнаружения катионов II аналитической группы используют реакции:

- а) обмена;
- б) комплексообразования;
- в) гидролиза;
- г) пробы окрашивания пламени.

- 1) а, г;
- 2) б, в, г;
- 3) а, г;
- 4) а, б, г.

10. Групповым реагентом для катионов II аналитической группы является раствор:

- а) HCl;
- б) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- в) NaOH;
- 4) группового реагента нет.

## Лабораторный практикум

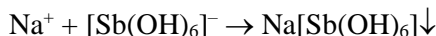
### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ I И II АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

#### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

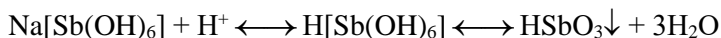
#### Реакции катиона натрия

##### 1. Реакция с гексагидроксостибатом (V) калия K[Sb(OH)<sub>6</sub>]

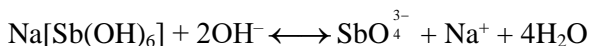
Гексагидроксостибат (V) калия с катионами натрия в нейтральной среде дает белый мелкокристаллический осадок:



В кислой среде из раствора выпадает белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO<sub>3</sub>, который может быть принят за осадок Na[Sb(OH)<sub>6</sub>]:



В щелочной среде осадок Na[Sb(OH)<sub>6</sub>] растворяется:



Для проведения реакции необходима достаточно большая концентрация ионов натрия, так как реакция малочувствительная.

Определению мешают ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В присутствии солей аммония получается осадок метасурьмяной кислоты, а в присутствии ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  — белые кристаллические осадки гексагидроксостибатов этих элементов.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель соли натрия и проверяют pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если среда исследуемого раствора кислая, то необходимо его нейтрализовать, прибавляя по каплям раствор КОН. Если среда щелочная, то необходимо раствор нейтрализовать раствором уксусной кислоты. Затем к нейтрализованному раствору прибавляют равный объем реагента. Раствор оставляют на 3–5 мин, чтобы сформировался осадок. Если осадок не выпадает, то раствор охлаждают под струей водопроводной воды.

## 2. Окрашивание пламени летучими солями натрия (фармакопейная)

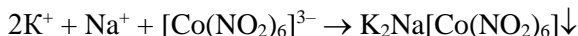
Летучие соли натрия окрашивают бесцветное пламя в желтый цвет.

**Выполнение опыта.** С помощью металлической петельки вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов соли натрия и наблюдают желтое окрашивание пламени.

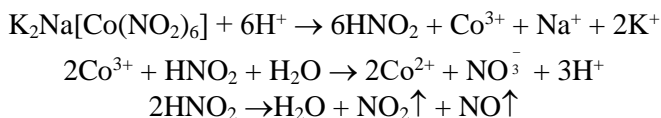
## Реакции катиона калия

### 1. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (фармакопейная)

Гексанитрокобальтат (III) натрия с катионами калия в нейтральной или уксуснокислой среде (pH 4–6) дает желтый осадок двойной соли гексанитрокобальтата (III) калия-натрия  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :

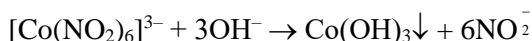


В сильноокислой среде осадок растворяется с образованием азотистой кислоты, которая разлагается и восстанавливает  $\text{Co}^{3+}$  до  $\text{Co}^{2+}$ :



Поэтому к кислым растворам добавляют несколько капель раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , связывающего протоны в слабую  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в которой осадок нерастворим. При этом образуется ацетатная буферная смесь, поддерживающая pH раствора в пределах 4–5.

Щелочная среда недопустима, так как реагент при действии щелочи разлагается и выпадает темно-бурый осадок гидроксида кобальта (III):



Определению мешают ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , так как образуют такой же осадок, как катион калия.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель соли калия, прибавляют 2 капли разбавленного раствора уксусной кислоты и 4 капли реагента. Если осадок не выпадает, дают раствору постоять 2–3 мин. Образуется осадок желтого цвета. Для проведения реакции следует использовать только свежеприготовленный раствор реагента (темно-желтого цвета).

При малых концентрациях ионов калия рекомендуется реакционную смесь охладить под струей водопроводной воды и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой.

## 2. Окрашивание пламени летучими солями калия (фармакопейная)

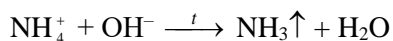
Летучие соли калия окрашивают бесцветное пламя газовой горелки или спиртовки в бледно-фиолетовый цвет.

**Выполнение опыта.** С помощью металлической петельки вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов хлорида калия. Наблюдают окрашивание пламени в бледно-фиолетовый цвет. В присутствии солей натрия фиолетовая окраска пламени маскируется желтым цветом, поэтому пламя рассматривают через синее стекло.

## Реакции катиона аммония

### 1. Реакция со щелочью (фармакопейная)

Гидроксиды щелочных металлов при нагревании с солями аммония выделяют аммиак:

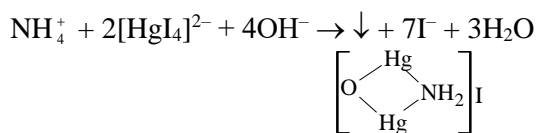


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора щелочи и слегка нагревают на водяной бане. Выделяющийся аммиак обнаруживают по посинению лакмусовой бумажки, смоченной водой, или по покраснению бесцветной фенолфталеиновой бумажки.

Реакция чувствительна, специфична и позволяет дробно обнаружить ион аммония в присутствии катионов всех аналитических групп.

### 2. Реакция с реактивом Несслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и КОН)

Реактив Несслера образует с солями аммония характерный красно-бурый осадок иодида оксодимеркуратаммония:



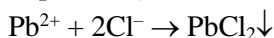
Проведению реакции мешают катионы тяжелых металлов, образующие окрашенные осадки гидроксидов.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 1–2 капли соли аммония и добавляют 2 капли реактива Несслера. Наблюдают выпадение аморфного красноватого осадка.

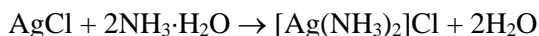
## КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

### Действие группового реагента

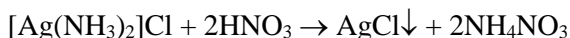
При действии группового реагента — разбавленной соляной кислоты или растворимых хлоридов, на катионы II аналитической группы образуются белые осадки, нерастворимые в воде и разбавленных кислотах ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$  (фармакопейная реакция).



Осадок  $\text{AgCl}$  чернеет на свету вследствие разложения и выделения металлического серебра, растворяется в водном растворе  $\text{NH}_3$  с образованием комплексного соединения — хлорида диаминсеребра:



Хлорид диаминсеребра (I) легко разлагается азотной кислотой до хлорида серебра, выпадающего в осадок, так как образуется более прочный комплекс  $\text{NH}_4^+$ :



Действие  $\text{HNO}_3$  на полученный раствор комплекса используется для обнаружения ионов  $\text{Ag}^+$ .

Хлориды серебра и свинца частично растворяются в избытке  $\text{HCl}$  и хлоридах щелочных металлов с образованием комплексных ионов:  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ . Поэтому при осаждении катионов II группы нельзя сильно повышать концентрацию  $\text{HCl}$ .

**Выполнение опыта.** В три пробирки помещают по 3 капли 2М раствора  $\text{HCl}$ , затем в первую добавляют 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , во вторую — 3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Наблюдают выпадение осадков.

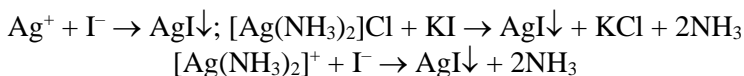
В пробирку с осадком  $\text{AgCl}$  добавляют 5–8 капель раствора аммиака, взбалтывают и наблюдают растворение осадка. Затем добавляют несколько капель азотной кислоты и наблюдают выпадение осадка.

Пробирку с осадком  $\text{PbCl}_2$  нагревают. Наблюдают растворение осадка, который вновь выпадает при охлаждении раствора.

### Реакции катиона серебра

#### 1. Реакция с иодидом калия KI

Катионы серебра при взаимодействии с иодид-ионами дают желтый осадок иодида серебра  $\text{AgI}$ , нерастворимый в кислотах и растворе аммиака, поэтому он выделяется из аммиачного раствора хлорида серебра при добавлении иодид-ионов:

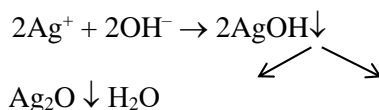


Действие KI на раствор аммиачного комплекса используется для обнаружения ионов  $\text{Ag}^+$ .

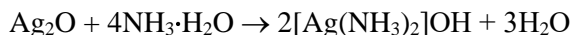
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , добавляют 3 капли раствора KI. Наблюдают образование желтого осадка. Осадок разделяют на две части и испытывают на растворимость в водном растворе аммиака и растворе  $\text{HNO}_3$ . Для этого добавьте к осадку по 2–3 капли реактива.

## 2. Реакция с гидроксидами NaOH, KOH

Щелочи NaOH и KOH осаждают из растворов солей серебра бурый осадок  $\text{Ag}_2\text{O}$ , который образуется при разложении гидроксида серебра:



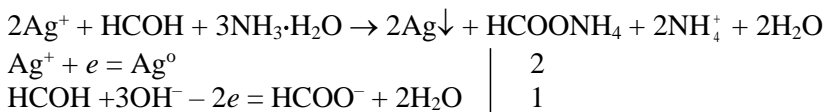
Осадок  $\text{Ag}_2\text{O}$  образуется и при действии водного раствора  $\text{NH}_3$  на ионы серебра, но быстро растворяется в избытке аммиака:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , добавляют 2 капли 2М раствора NaOH. Наблюдают образование осадка. К полученному осадку прибавьте 2М раствор  $\text{NH}_3$ . Осадок растворяется.

## 3. Реакция с формальдегидом в аммиачной среде (фармакопейная)

В присутствии восстановителя-формальдегида ионы  $\text{Ag}^+$  легко восстанавливаются до металлического серебра:



Проведению реакции мешают ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .

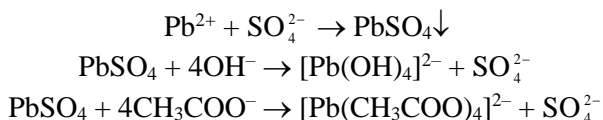
**Выполнение опыта.** В хорошо промытую пробирку помещают 8 капель раствора  $\text{AgNO}_3$  и прибавляют по каплям 2М раствор  $\text{NH}_3$  до растворения образующегося осадка, добавляют равный объем формальдегида и нагревают. Наблюдают образование на стенках пробирки блестящего налета металлического серебра, вследствие чего реакция носит название реакции «серебряного зеркала».

## Реакции катиона свинца

### 1. Реакция с сульфат-ионами

Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают катионы свинца в виде белого осадка сульфата свинца.

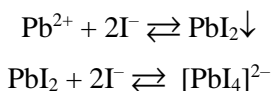
Осадок  $\text{PbSO}_4$  растворяется при нагревании в растворах щелочей и ацетате аммония:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , добавляют равный объем 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или раствор растворимого сульфата. Наблюдают образование белого осадка. Разделите осадок на две части. К одной добавьте 2М раствор  $\text{NaOH}$ , к другой — 30%-ный раствор  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Осадок в обоих случаях должен раствориться.

## 2. Реакция с иодид-ионами (реакция «золотого дождя») (фармакопейная)

Иодид-ионы образуют с катионами свинца кристаллической осадок  $\text{PbI}_2$  желтого цвета, растворимый в горячей воде, уксусной кислоте и избытке реактива, с образованием бесцветного тетраидоплюмбат (II) — иона:



Реакция специфична и используется для обнаружения ионов свинца.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , прибавляют 5 капель раствора  $\text{KI}$ . Выпадает осадок желтого цвета. Затем прибавляют 8–10 капель воды и столько же 2М раствора уксусной кислоты (до pH 3–5) и нагревают на водяной бане до растворения осадка. После этого быстро охлаждают пробирку под струей холодной воды и наблюдают выпадение осадка  $\text{PbI}_2$  в виде блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»).

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Результаты полученных опытных данных занесите в таблицу.

№ п/п	Реагент	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Уравнения реакций в ионном виде	Мешающие ионы
Реакции катионов $\text{Li}^+$					
1	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	Нейтральная среда	Белый мелкокристаллический осадок, растворимый в щелочах; в кислой среде из раствора выпадает белый аморфный осадок	$\text{Na}^+ + [\text{Sb}(\text{OH})_6]^- \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$	$\text{Li}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$

## Тема 2.3

### КАТИОНЫ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ. КАТИОНЫ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Студент должен

**знать:**

- общую характеристику, строение и химические свойства катионов III и IV аналитических групп;
- свойства катионов бария, кальция, алюминия, цинка;
- групповые реактивы III и IV аналитических групп;
- значение и применение гидролиза и амфотерности при открытии и отделении катионов IV группы;
- применение соединений III и IV аналитических групп в медицине и фармации;

**уметь:**

- выполнять полумикрометодом аналитические реакции катионов III и IV аналитических групп;
- вести информационный поиск;

**владеть:**

- навыками работы с учебной литературой.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте общую характеристику III аналитической группы.
2. Какие катионы III аналитической группы не полностью осаждаются групповым реагентом и частично остаются в растворе?
3. С помощью какого реагента можно разделить в растворе ионы  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ?
4. В какой цвет окрашивают пламя летучие соли катионов III аналитической группы?
5. Дайте общую характеристику катионов IV аналитической группы.
6. Какой реагент является групповым на катионы IV аналитической группы? Какие вещества образуются при его действии на катионы данной группы?
7. В чем растворяются гидроксиды IV группы? Напишите соответствующие уравнения реакций.



8. Какие реакции используют для дробного определения катионов  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ?

9. Какая цветная реакция на ион алюминия вам известна? Каковы признаки этой реакции? Как называется получающееся при этом соединение?

10. Какой ион IV группы открывается с помощью реактива Ринмана? Какое вещество в реакции является реагентом? Каков внешний признак реакции?

11. Какой ион IV группы открывается с помощью реактива «тенаровой сини»? Какое вещество в реакции является реагентом? Каков внешний признак реакции?

12. Какую специфическую реакцию используют для обнаружения катиона цинка дробным методом в смеси катионов IV группы?

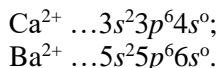
13. Какие соединения катионов III и IV аналитических групп находят применение в медицине и фармации?

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

### ХАРАКТЕРИСТИКА III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

Катионы кальция, бария относятся к катионам  $s^2$ -элементов главной подгруппы II группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Они имеют постоянный заряд +2 и устойчивую 8-электронную оболочку внешнего уровня.

Электронные формулы ионов:



Катионы III аналитической группы бесцветны, окрашенные соединения образуют с окрашенными анионами, устойчивы к действию восстановителей, комплексообразующие свойства для них малохарактерны.

Гидроксиды катионов III группы являются сильными основаниями.

Групповой реагент на катионы III аналитической группы — водный раствор 1М  $H_2SO_4$  или растворимые сульфаты, образующие с катионами этой группы белые осадки, малорастворимые в воде, разбавленных кислотах и щелочах.

Хлориды и нитраты кальция, бария растворимы в воде, не гидролизуются. Фосфаты — малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в минеральных кислотах. Карбонаты III группы, в отличие от сульфатов, легко растворимы в уксусной кислоте.

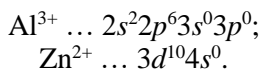
Для обнаружения этих ионов используют реакции обмена (осаждения), пробы окрашивания пламени.

Способы проведения реакций: пробирочный, микрокристаллоскопический, пирохимический.

## ХАРАКТЕРИСТИКА IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

IV аналитическую группу образуют катионы *p*- и *d*-элементов. Алюминий — *p*-элемент, находится в главной подгруппе III группы; цинк — *d*-элемент находится в побочной подгруппе II группы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Электронные формулы катионов:

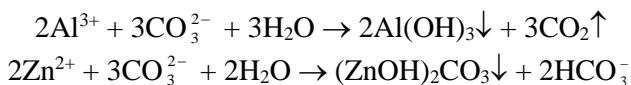


Групповым реагентом на катионы IV группы является гидроксид натрия или гидроксид калия (в избытке). Образующиеся гидроксиды — амфотерные малорастворимые соединения, легко растворимые в растворах щелочей и сильных минеральных кислот. При растворении в щелочах образуются гидроксокомплексы состава:  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

В растворе аммиака гидроксиды катионов IV группы не растворяются, кроме гидроксида цинка, который при растворении образует комплекс состава  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Нитраты, хлориды, сульфаты алюминия и цинка растворимы в воде и гидролизуются по катиону ( $\text{pH} < 7$ ). Водные растворы всех катионов бесцветны.

Растворимые карбонаты  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  осаждают катионы  $\text{Al}^{3+}$  в виде соответствующих гидроксидов, катионы  $\text{Zn}^{2+}$  — в виде основных солей.



Такое действие карбонатов объясняется совместным гидролизом катионов IV группы и карбонат-иона.

Катионы алюминия и цинка в растворах имеют постоянные степени окисления.

Для катионов IV аналитической группы характерны реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Способы выполнения реакций: пробирочный, микрокристаллоскопический, экстракционный, хроматографический, пирохимический.

## ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ КАТИОНОВ III И IV АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Хлорид кальция, глюконат кальция являются регуляторами обмена кальция, обладают противоаллергическим, кровоостанавливающим действием. Карбонат кальция применяется внутрь как средство, адсорбирующее и нейтрализующее кислоты при повышенной кислотности желудочного сока. Сульфат кальция используют для получения гипсовых повязок в травматологии.

Из соединений бария используют только сульфат как рентгеноконтрастное вещество при исследовании желудочно-кишечного тракта. Все растворимые соли бария являются сильными ядами.

Сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяют как антисептическое средство в виде глазных капель. Оксид цинка  $\text{ZnO}$  входит в состав мазей, паст, используемых для лечения кожных заболеваний.

Гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  входит в состав препарата «Алмагель», применяемого при заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. Групповым реагентом для катионов III аналитической группы является раствор:

- а)  $\text{HCl}$ ;
- б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- в)  $\text{NaOH}$ ;
- г) группового реагента нет.

2. Элементы, образующие III аналитическую группу, — это:

- а)  $s^2$ -элементы;
- б)  $p$ -элементы;
- в)  $d$ -элементы;
- г)  $p$ - и  $d$ -элементы.

3. Установите соответствие между катионами III аналитической группы и их электронными формулами:

*Катионы III аналитической группы*

*Электронная формула*

- |              |                             |
|--------------|-----------------------------|
| а) кальций;  | 1) $\dots 3s^2 3p^6 4s^0$ ; |
| б) стронций; | 2) $\dots 4s^2 4p^6 5s^0$ ; |
| в) барий.    | 3) $\dots 5s^2 5p^6 6s^0$ . |

4. Сильными основаниями являются гидроксиды катионов:

- а) второй;
- б) третьей;
- в) второй и третьей;
- г) ни второй, ни третьей.

5. Для проведения микрокристаллоскопической реакции на катион  $\text{Ca}^{+}$  используют раствор реагента:

- а) формальдегида;
- б) оксалата аммония;
- в)  $\text{NaOH}$ ;
- г) серной кислоты.

6. Элементы, образующие IV аналитическую группу, — это:

- а)  $s$ -элементы;
- б)  $p$ -элементы;
- в)  $d$ -элементы.

- 1) все;
- 2) а, б;
- 3) б, в;
- 4) а, в.

7. В сине-фиолетовый цвет окрашен раствор соли IV аналитической группы:

- а)  $\text{Al}^{3+}$ ;
- б)  $\text{Zn}^{2+}$ ;
- в)  $\text{Sn}^{2+}$ ;
- г)  $\text{Cr}^{3+}$ .

8. Амфотерные гидроксиды образуют катионы IV аналитической группы:

- а) алюминий;
- б) олово;
- в) мышьяк;
- г) хром;
- д) цинк.

- 1) все;
- 2) а, в, г, д;
- 3) а, б, г, д;
- 4) г, д.

9. Постоянную степень окисления имеют катионы IV аналитической группы:

- а)  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;
- б)  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ;
- в)  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ;
- г)  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ .

10. Фармакопейным реагентом на катион алюминия является раствор:

- а) ализарина;
- б) гидроксида натрия в избытке;
- в)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- г)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

## Лабораторный практикум

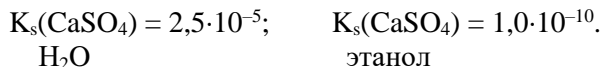
### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ III И IV АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

#### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

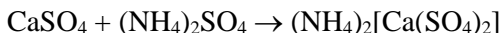
#### Действие группового реагента $\text{H}_2\text{SO}_4$

Ион  $\text{SO}_4^{2-}$  с катионами III группы образует белые кристаллические осадки. Растворимость сульфатов растет в ряду  $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$ . Сульфат кальция не

полностью осаждается групповым реагентом и частично остается в растворе. Для достижения полноты осаждения  $\text{CaSO}_4$  в водный раствор добавляют этанол, так как в его присутствии растворимость  $\text{CaSO}_4$  уменьшается:



Осадки сульфатов катионов III группы нерастворимы в разбавленных кислотах и щелочах.  $\text{CaSO}_4$  растворим в насыщенном растворе сульфата аммония:



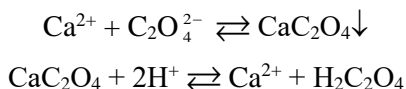
Эту реакцию используют для отделения  $\text{Ca}^{2+}$  от  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** В три пробирки поместите по 3 капли растворов солей бария и кальция, прибавьте в каждую по 1–2 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для осаждения  $\text{CaSO}_4$  добавьте в пробирку 3 капли этанола. Осадки сульфатов проверьте на растворимость в кислотах, щелочах и насыщенном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

## Реакции катиона кальция $\text{Ca}^{2+}$

### 1. Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (фармакопейная)

С оксалатом аммония ион кальция образует белый кристаллический осадок оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , который растворим в минеральных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте (в отличие от оксалатов бария и стронция).



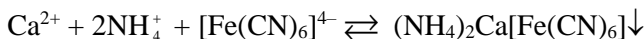
Проведению реакции мешают ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

Реакция может быть использована в качестве дробной после удаления ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в виде сульфатов действием сульфата аммония.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли кальция и прибавляют 3 капли оксалата аммония. Наблюдают образование белого кристаллического осадка. Проверить полученный осадок на растворимость в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### 2. Реакция с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Ионы кальция при нагревании в присутствии солей аммония с гексацианоферратом (II) калия образуют белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) аммония-кальция, нерастворимый в уксусной кислоте, растворимый в минеральных кислотах:



Проведению реакции мешает ион  $\text{Ba}^{2+}$ .

Реакцию используют для дробного открытия иона  $\text{Ca}^{2+}$  после отделения иона  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** К 1–2 каплям раствора соли кальция прибавляют 2–3 капли аммонийного буфера, нагревают и осаждают равным объемом насыщенного раствора гексацианоферрата(III) калия.

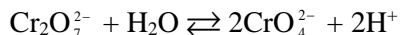
### 3. Окрашивание пламени (фармакопейная)

Летучие соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.

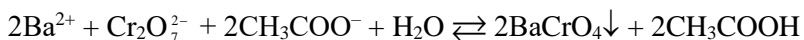
## Реакции катиона бария $Ba^{2+}$

### 1. Реакция с дихромат-ионами

В водном растворе дихромата калия существует равновесие:



В присутствии иона бария выпадает осадок желтого цвета  $BaCrO_4$ , так как  $K_s(BaCrO_4) < K_s(BaCr_2O_7)$ . Осадок  $BaCrO_4$  растворим в сильных кислотах и нерастворим в уксусной кислоте, поэтому для связывания выделяющихся ионов водорода добавляют ацетат натрия:



Реакцию применяют для обнаружения ионов бария (ионы кальция и стронция не мешают, так как их хроматы растворимы в уксусной кислоте) и отделения его от этих ионов при анализе III аналитической группы, а также от катионов других групп в ходе систематического анализа (мешает  $Pb^{2+}$ ). Реакция дробная.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора хлорида бария, добавляют 5 капель раствора дихромата калия и 4–5 капель раствора ацетата натрия. Наблюдается выпадение желтого кристаллического осадка.

### 2. Окрашивание пламени (фармакопейная)

Летучие соли бария окрашивают пламя в желто-зеленый цвет.

## Реакции катионов IV аналитической группы

### Действие группового реагента

При действии группового реагента — раствора гидроксида натрия или гидроксида калия (в избытке), образуются аморфные осадки гидроксидов, которые растворяются в избытке реагента с образованием гидроксокомплексов.

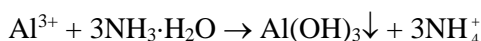
**Выполнение опыта.** В четыре пробирки помещают по 3–4 капли растворов солей  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Добавляют в каждую пробирку 1–2 капли 2М раствора NaOH. Наблюдают образование осадков. Отметьте цвет осадков.

Разделите полученные осадки на две части и испытайте на растворимость в щелочи и соляной кислоте. Напишите уравнения соответствующих реакций.

## Реакции катиона алюминия $Al^{3+}$ (...2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>0</sup>3p<sup>0</sup>)

### 1. Реакция с раствором аммиака $NH_3 \cdot H_2O$

Раствор аммиака осаждает катион  $Al^{3+}$  в виде белого аморфного осадка  $Al(OH)_3$ , нерастворимого в избытке реактива:



Реакцию используют для отделения и обнаружения  $\text{Al}^{3+}$  в присутствии  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и других катионов.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли  $\text{Al}^{3+}$ , добавляют 3 капли 2М раствора аммиака, перемешивают, к полученному осадку снова добавляют 6 капель раствора аммиака.

## 2. Реакция с нитратом кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (фармакопейная)

Нитрат кобальта при прокаливании с солями алюминия образует алюминат кобальта синего цвета, называемый «тенаровой синью»:



Реакция специфична. Реакцию проводят пирохимическим способом на фильтровальной бумаге, после сжигания которой образуется пепел синего цвета.

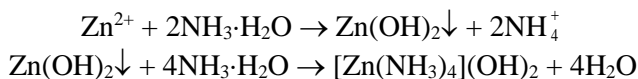
Проведению реакции мешают катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора соли алюминия и каплю разбавленной азотной кислоты. Бумагу подсушивают над пламенем спиртовки. Добавляют каплю 0,05М раствора нитрата кобальта и сжигают. Наблюдают окрашивание пепла в темно-синий цвет.

## Реакции катиона цинка $\text{Zn}^{2+}$ (...3d<sup>10</sup>4s<sup>0</sup>)

### 1. Реакция с раствором аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Водный раствор аммиака образует с катионами  $\text{Zn}^{2+}$  белый осадок гидроксида цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , растворяющийся в избытке реагента с образованием бесцветного раствора комплексного соединения — гидроксида тетраамминцинка:

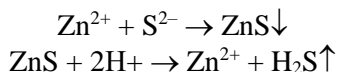


Эта реакция позволяет отделить  $\text{Zn}^{2+}$  от других катионов IV аналитической группы.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли цинка, добавляют 3 капли раствора аммиака. Наблюдают образование осадка. К полученному осадку добавляют избыток раствора аммиака. Наблюдают растворение осадка.

### 2. Реакция с сульфидом натрия $\text{Na}_2\text{S}$ (фармакопейная)

Сульфид натрия осаждает из водных растворов солей цинка белый осадок  $\text{ZnS}$ , нерастворимый в уксусной кислоте и растворимый в разбавленной соляной кислоте:

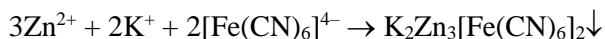


Реакцию используют как дробную, предварительно удалив мешающий  $\text{Pb}^{2+}$  осаждением в виде сульфата,  $\text{Sn}^{2+}$  — окислением  $\text{H}_2\text{O}_2$ , остальные мешающие катионы — осаждением избытком  $\text{NaOH}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора соли цинка, добавляют 1–2 капли раствора сульфида натрия. Наблюдают образование белого осадка.

**3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  (фармакопейная)**

При взаимодействии солей цинка с гексацианоферратом (II) калия образуется белый осадок гексацианоферрата (II) калия-цинка, растворимый в щелочи и нерастворимый в разбавленной хлороводородной кислоте.



Определению мешают катионы  $s^2$ -,  $p$ - и  $d$ -элементов (кроме  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ ).

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4–5 капель раствора соли цинка, прибавляют такое же количество раствора гексацианоферрата (II) калия. Нагревают смесь до кипения. Наблюдают образование белого осадка.

**План оформления отчета**

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Результаты полученных опытных данных занесите в таблицу.

№ п/п	Реагент	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Уравнения реакций в ионном виде	Мешающие ионы



## Тема 2.4

### КАТИОНЫ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ. КАТИОНЫ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Студент должен

**знать:**

- общую характеристику, строение и химические свойства катионов V и VI аналитических групп;
- групповые реактивы V и VI аналитических групп;
- свойства катионов железа (II, III), магния, меди II;
- окислительно-восстановительные реакции и использование их при открытии и анализе катионов V группы;
- реакции комплексообразования при открытии катионов VI группы;
- применение соединений V и VI аналитических групп в медицине и фармации;

**уметь:**

- выполнять полумикрометодом аналитические реакции катионов V и VI аналитических групп;
- вести информационный поиск;

**владеть:**

- навыками работы с учебной литературой.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Общая характеристика катионов и соединений катионов V аналитической группы.
2. Групповой реагент на катионы V аналитической группы. Какие соединения образуются при его действии на катионы V аналитической группы?
3. Какие элементы, катионы которых входят в состав V аналитической группы, проявляют переменную степень окисления?
4. Какой катион V аналитической группы обладает амфотерными свойствами?
5. Какую роль играют хлорид аммония и аммиак при осаждении иона магния с помощью гидрофосфата натрия? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

6. Как действует пероксид водорода в щелочной среде на железо (II) и марганец (II)? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите цвет продуктов.

7. Какие реакции используют для обнаружения катионов железа (III)? Напишите уравнения реакций в ионном виде.

8. Общая характеристика катионов и соединений VI аналитической группы.

9. Групповой реагент на катионы VI аналитической группы. Какие соединения образуются при его действии на катионы VI аналитической группы?

10. Какую окраску имеют продукты осаждения катионов VI аналитической группы раствором аммиака?

11. Как действует пероксид водорода в щелочной среде на кобальт (II)? Напишите соответствующее уравнение реакции и укажите цвет продукта реакции.

12. Какой катион VI аналитической группы окрашивает пламя? Укажите цвет пламени.

13. Какие фармакопейные реакции используют для обнаружения катиона меди (II)?

14. Какие реакции можно использовать для дробного обнаружения ионов кобальта (II), меди (II)?

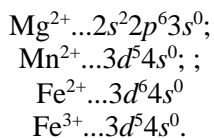
15. Применение соединений катионов V и VI аналитических групп в медицине и фармации.

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

### ХАРАКТЕРИСТИКА V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ

V аналитическую группу образуют катионы  $s^2$ - и  $d$ -элементов. Магний —  $s$ -элемент, находится в главной подгруппе II группы, марганец и железо —  $d$ -элементы, находятся в побочных подгруппах VII и VIII групп Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Электронные формулы катионов:



Групповым реагентом на катионы V группы является раствор гидроксида натрия или гидроксида калия. При взаимодействии со щелочами катионы V группы образуют основные гидроксиды, растворимые в разбавленных сильных кислотах, но нерастворимые в избытке щелочи и в растворах аммиака.

Осадки гидроксидов магния, марганца (II) хорошо, а железа (II) заметно растворимы в насыщенных растворах солей аммония.

Гидроксиды марганца (II) и железа (II) окисляются кислородом воздуха до  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Нитраты, хлориды, сульфаты магния, марганца (II), железа (II) и железа (III) хорошо растворимы в воде. Разбавленные растворы солей железа (III) окрашены в желто-бурый цвет, остальных катионов — практически бесцветны.

Соли катионов V группы и сильных кислот в водных растворах гидролизуются по катиону (pH 2–4). Сероводород из нейтральных растворов осаждает сульфиды всех катионов V группы. Все сульфиды растворяются в соляной кислоте.

Карбонаты, фосфаты и гидрофосфаты катионов V группы в воде нерастворимы.

Пероксид водорода в щелочной среде окисляет катионы марганца (II), железа (II) до более высоких степеней окисления: марганец (IV), железо (III).

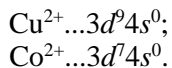
Для обнаружения катионов V аналитической группы используют реакции осаждения, комплексообразования и окисления — восстановления.

Способы проведения реакций: пробирочный, микрокристаллоскопический, хроматографический.

## **ХАРАКТЕРИСТИКА VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ КАТИОНОВ**

VI аналитическую группу катионов образуют катионы *d*-элементов, которые расположены в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева в побочных подгруппах I группы — медь; VIII группы — кобальт.

Электронные формулы катионов:



Нитраты, хлориды и сульфаты катионов VI группы растворимы в воде. Растворы солей кобальта (II) окрашены в розовый, меди (II) — в голубой цвет. Карбонаты, фосфаты, сульфиды катионов VI группы малорастворимы в воде.

Групповым реагентом на катионы VI аналитической группы является раствор аммиака, который осаждает эти катионы в виде гидроксидов и основных солей. Осадки гидроксидов и основных солей растворяются в избытке раствора аммиака, образуя комплексные соли.

При взаимодействии катионов VI группы с гидроксидами щелочных металлов образуются осадки гидроксидов или основных солей, растворимые в кислотах и нерастворимые в щелочах.

Сильные окислители: хлор, бром, перманганат калия, висмутат натрия, пероксид водорода в щелочной среде, окисляют кобальт (II) до кобальта (III). Другие катионы VI группы устойчивы к действию окислителей.

Для обнаружения катионов VI аналитической группы используют реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Способы проведения реакций: пробирочный, хроматографический, экстракционный, пирохимический.

## ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ КАТИОНОВ V И VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Сульфат железа (II) —  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , глицерофосфат железа (III), лактат железа (II), аскорбинат железа (II) и другие, применяют для лечения железодефицитной анемии.

Оксид магния  $\text{MgO}$ , пероксид магния  $\text{MgO}_2$  используются в медицинской практике как желудочные средства. В состав присыпок входит карбонат гидроксида магния  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ . Как слабительное и спазмолитическое средство применяют сульфат магния  $\text{MgSO}_4$ .

Сульфат меди применяют внутрь в растворах как рвотное средство и при отравлениях фосфором.

### ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. V аналитическую группу образуют катионы:

- а)  $s^2$ -элементов;
- б)  $p$ -элементов;
- в)  $d$ -элементов.

1) все;

2) а, б;

3) б, в;

4) а, в.

2. В окислительно-восстановительные реакции не вступает катион V аналитической группы:

- а) магний;
- б) марганец;
- в) висмут;
- г) железо.

3. При взаимодействии с щелочами основные гидроксиды образуют катионы V аналитической группы:

- а) магний;
- б) марганец;
- в) железо;
- г) сурьма;
- д) висмут.

1) все;

2) а, б, в, д;

3) а, б, г, д;

4) г, д.

4. Групповым реагентом для катионов V аналитической группы является раствор:

- а)  $\text{HCl}$ ;
- б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- в)  $\text{NaOH}$ ;
- г) группового реагента нет.

**5.** Основные гидроксиды катионов V аналитической группы растворимы в:

- а) разбавленных сильных кислотах;
- б) избытке щелочи;
- в) растворе аммиака;
- г) концентрированных кислотах.

1) а;

2) а, г;

3) б;

4) б, в.

**6.** VI аналитическую группу образуют катионы:

- а) *s*-элементов;
- б) *p*-элементов;
- в) *d*-элементов.

1) б, в;

2) а, б;

3) б;

4) в.

**7.** Экстракционный способ проведения реакции используют при обнаружении катиона VI аналитической группы:

- а) кобальта;
- б) никеля;
- в) меди;
- г) кадмия.

**8.** Окрашивает пламя катион VI аналитической группы:

- а) кобальт;
- б) никель;
- в) медь;
- г) кадмий.

**9.** Бесцветными являются водные растворы солей VI аналитической группы:

- а) кадмия;
- б) кобальта;
- в) меди;
- г) рути (II).

1) а, б;

2) а, г;

3) б, г;

4) а, в.

**10.** Групповым реагентом для катионов VI аналитической группы является раствор:

- а) HCl;
- б) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- в) NaOH;
- г) NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

## Лабораторный практикум

### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ V И VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

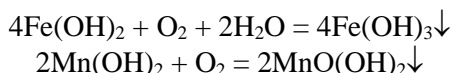
#### Качественные реакции катионов V аналитической группы

##### Действие группового реагента

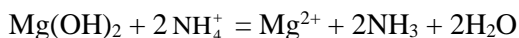
Групповым реагентом на катионы V группы является 2М раствор гидроксида натрия или гидроксида калия, которые осаждают катионы V группы в виде малорастворимых гидроксидов.

Гидроксиды магния, марганца окрашены в белый цвет, железа (II) — в зеленый цвет, железа (III) — в красно-бурый цвет.

Осадки гидроксидов железа (II) и марганца (II) на воздухе быстро буреют вследствие окисления кислородом воздуха:



Осадки гидроксидов магния и марганца достаточно хорошо растворимы в насыщенном растворе хлорида аммония вследствие того, что при гидролизе соли аммония среда становится кислой, а для начала осаждения гидроксидов необходимо значение  $\text{pH} \geq 10,4$ .



Гидроксид железа (II) несколько растворим в солях аммония, поэтому гидроксидом аммония осаждается не полностью.

Гидроксиды  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  нерастворимы в насыщенном растворе хлорида аммония. Осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , в отличие от  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , нерастворим в разбавленных кислотах. Это различие в свойствах гидроксидов используется в систематическом анализе катионов V группы.

**Выполнение опыта.** В пробирки помещают по 5 капель растворов солей железа (II), железа (III), марганца (II), магния. В каждую пробирку добавляют по 5 капель 2М раствора гидроксида натрия. Наблюдают образование осадков. Отметьте цвет осадков, напишите уравнения реакций.

Осадки отделяют от растворов и проверяют на растворимость в разбавленной азотной кислоте и в концентрированном растворе аммиака.

Осадки гидроксидов магния и марганца (II) дополнительно проверяют на растворимость в насыщенном растворе хлорида аммония.

Напишите уравнения протекающих реакций.

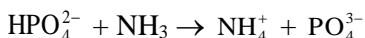
## Реакции катиона магния $Mg^{2+}$

### 1. Микрористаллоскопическая реакция с гидрофосфатом натрия (фармакопейная)

Гидрофосфат натрия в присутствии солей аммония и аммиака (аммиачный буфер, pH 9) образует с катионами магния белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:

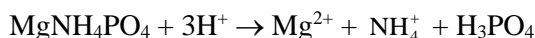


Соли аммония добавляют для предотвращения выпадения осадка гидроксида магния, аммиак — для связывания ионов водорода гидрофосфат-иона:



Без добавления аммиака выпадает аморфный осадок  $MgHPO_4$ .

Осадок  $MgNH_4PO_4$  растворяется в минеральных и уксусной кислотах:

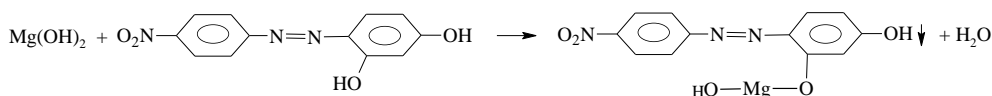


Протеканию реакции мешают катионы всех аналитических групп (кроме первой).

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4 капли раствора соли магния, 1 каплю раствора хлорида аммония, 1 каплю раствора гидрофосфата натрия, после чего каплю раствора аммиака. Наблюдают помутнение раствора. Каплю содержимого пробирки помещают на предметное стекло и рассматривают под микроскопом бесцветные кристаллы в виде дендритов или звездочек.

### 2. Реакция с магниезоном (4-азо-(4'-нитрофенил)-1,3-диоксибензолом)

Магниезон способен адсорбироваться на осадке гидроксида магния, меняя при этом красную или красно-фиолетовую окраску раствора на синюю:



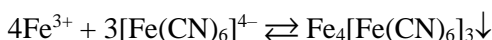
Проведению реакции мешают катионы  $NH_4^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** На предметное стекло помещают каплю раствора соли магния и добавляют каплю щелочного раствора реагента. Наблюдают выделение синего осадка. При малых концентрациях иона магния возникает только синее окрашивание раствора.

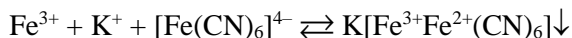
## Реакции катиона железа (III) $Fe^{3+}$

### 1. Реакция с гексацианоферратом (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$

Гексацианоферрат (II) калия образует с катионами железа (III) темно-синий осадок «берлинской лазури»:



или

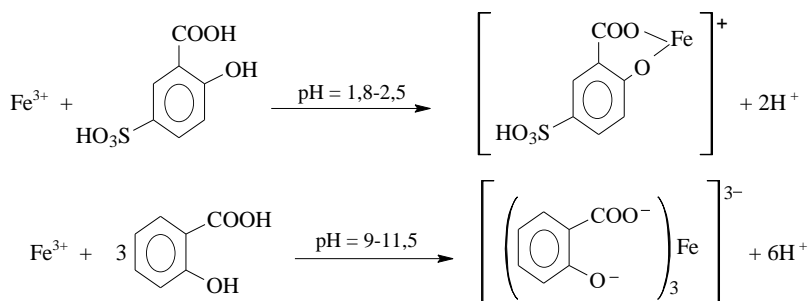


Реакция проводится в слабнокислых или нейтральных растворах (pH 3–7), специфична и позволяет дробно обнаружить катион  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии других катионов. Проведению реакции мешают окислители, окисляющие реагент:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли соли железа (III), добавляют 2 капли 2М раствора  $\text{HCl}$  и 1–2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Наблюдают образование темно-синего осадка.

## 2. Реакция с 5-сульфосалициловой и салициловой кислотами (фармакопейная)

Ионы железа (III) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде и салициловой кислотой в присутствии  $\text{NH}_3$  образуют комплексные соединения соответственно красно-фиолетового и желтого цвета:



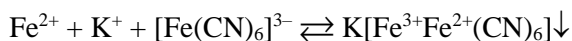
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель соли железа (III), добавляют 10 капель раствора сульфосалициловой кислоты и 1 см<sup>3</sup> 2М раствора  $\text{HCl}$ . Наблюдают окрашивание раствора в красно-фиолетовый цвет за счет образования моноссульфосалицилат-катиона.

Во вторую пробирку помещают 5 капель соли железа (III), добавляют 10 капель раствора салициловой кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака. Наблюдают окрашивание раствора в желтый цвет за счет образования комплекса трисалицилат железа (III).

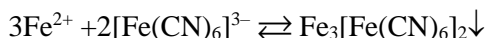
## Реакции катиона железа (II) $\text{Fe}^{2+}$

### 1. Реакция с гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (фармакопейная)

Гексацианоферрат (III) калия с катионами железа (II) в кислой среде (pH 2–3) дает темно-синий осадок «турнбулевой сини»:



или



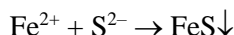


По данным рентгеноструктурных исследований осадки «турнбулевой сини» и «берлинской лазури» идентичны.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора сульфата железа (II), добавляют 1–2 капли 2М раствора HCl и 2 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Наблюдают выделение осадка темно-синего цвета. Раствор соли железа (II) готовится из сухого препарата перед выполнением опыта, так как растворы солей железа (II) легко окисляются на воздухе.

## 2. Реакция с сульфидом натрия $Na_2S$ (фармакопейная)

Сульфид натрия образует с солями железа (II) черный осадок FeS, растворимый в минеральных кислотах:



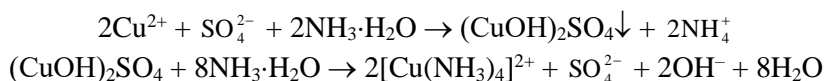
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 1–2 капли раствора соли железа (II), прибавляют 1–2 капли раствора сульфида натрия. Наблюдают образование черного осадка.

## КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

### Реакции катиона меди (II)

#### 1. Реакция с групповым реагентом $NH_3 \cdot H_2O$ (фармакопейная реакция)

Концентрированный раствор аммиака с солями меди образует голубовато-зеленый осадок основной соли, легко растворимой в избытке реагента с образованием аминокомплекса меди (II) интенсивно-синего цвета:

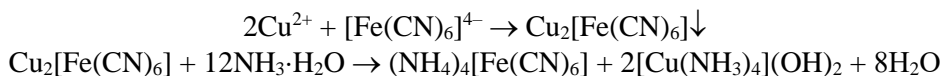


Реакция высокочувствительна и специфична.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли соли меди (II) и прибавляют 1–2 капли 2М раствора аммиака. После образования осадка в пробирку при перемешивании добавляют 6 капель 25%-ного раствора аммиака. Наблюдают растворение осадка.

#### 2. Реакция с гексацианоферратом (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$

Гексацианоферрат (II) калия образует с солями меди (II) красно-бурый осадок гексацианоферрата (II) меди, нерастворимый в разбавленных кислотах, растворимый в избытке аммиака:



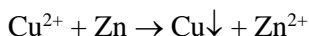
Реакция дробная. Определению мешают ионы железа (III), которые осаждают раствором аммиака в виде  $Fe(OH)_3$ .

Способ выполнения реакция пробирочный или хроматографический.

**Выполнение опыта.** На полоску фильтровальной бумаги, пропитанную 5%-ным раствором гексацианоферрата (II) калия, наносят капилляром 1 каплю раствора соли меди (II). Наблюдают появление красно-коричневого пятна.

### 3. Реакция восстановления (фармакопейная)

Реакция восстановления меди (II) до элементарной меди может быть осуществлена с помощью металлов Fe, Zn, Al:



**Выполнение опыта.** На очищенную металлическую пластинку (Al, Fe, Zn) наносят каплю раствора соли меди (II), каплю серной кислоты и оставляют на 2–3 мин. Наблюдают появление красного пятна меди.

### 4. Реакция окрашивания пламени (проба Бельштейна)

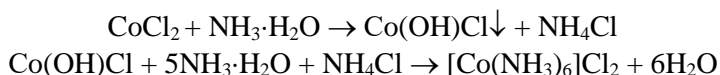
Галогениды меди (II) окрашивают пламя в изумрудно-зеленый цвет.

**Выполнение опыта.** Нихромовую проволочку вначале опускают в концентрированную соляную кислоту, затем в сухую соль меди (II). Вносят проволочку в пламя спиртовки. Наблюдают появление зеленого окрашивания.

## Реакции катиона кобальта (II)

### 1. Реакция с групповым реагентом $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Раствор аммиака осаждает из растворов солей кобальта (II) синий осадок основной соли, растворимый в избытке реагента с образованием комплексной соли грязно-желтого цвета. Основная соль кобальта (II) растворяется в избытке аммиака только в присутствии солей аммония:



Хлорид гексаамминкобальта (II) под действием кислорода воздуха постепенно переходит в хлорид гексаамминкобальта (III), обладающий вишнево-красной окраской. Эта реакция проходит мгновенно в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

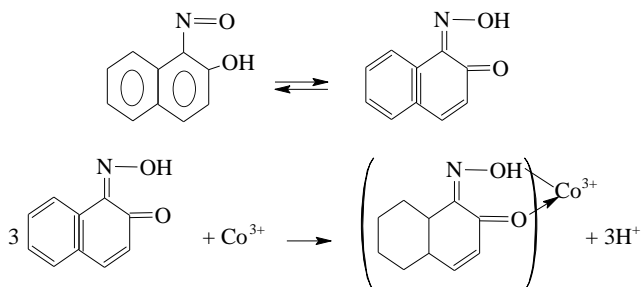


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3 капли раствора соли кобальта (II), прибавляют 1–2 капли 2М раствора аммиака. Наблюдают образование синего осадка основной соли.

Полученный осадок делят на две части. К первой части прибавляют 4 капли 6%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а затем в обе пробирки добавляют 4 капли 25%-ного раствора аммиака и 3–4 капли насыщенного раствора хлорида аммония. Наблюдают растворение осадков.

### 2. Реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом (реактив Ильинского)

Реактив Ильинского окисляет кобальт (II) в кобальт (III) с образованием красно-бурого осадка внутрикомплексной соли:



Реакция дробная. Проведению реакции мешают катионы:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора соли кобальта (II), 1–2 капли уксусной кислоты, 3 капли раствора 1-нитрозо-2-нафтола и содержимое пробирки нагревают. Наблюдают образование красно-бурого осадка.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Результаты полученных опытных данных занесите в таблицу.

№ п/п	Реагент	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Уравнения реакций в ионном виде	Мешающие ионы

## Тема 2.5

### КАТИОНЫ I–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Студент должен

**знать:**

- групповые реагенты и аналитические реакции катионов I–VI аналитических групп;

- систематический анализ смеси катионов I–VI аналитических групп;

**уметь:**

- проводить качественный анализ смеси катионов I–VI аналитических групп;

- вести информационный поиск;

**владеть:**

- навыками работы с учебной литературой.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите основные этапы систематического анализа смеси катионов I–VI аналитических групп.

2. Какие катионы I–VI аналитических групп можно обнаружить в их смеси дробным методом?

3. Свинец удаляют из:

а) осадка хлоридов II аналитической группы;

б) осадка сульфатов III аналитической группы.

4. Почему необходимо удалить свинец, приступая к анализу осадка хлоридов катионов II аналитической группы и сульфатов катионов III аналитической группы?

5. Почему в ходе систематического анализа смеси катионов I–III аналитических групп проводят перевод осадка сульфатов катионов III аналитической группы в карбонаты?

6. Какой из сульфатов III аналитической группы катионов труднее всего переводится в карбонаты?

7. Как отделяют катионы IV аналитической группы от катионов V и VI аналитических групп?

8. Для чего при отделении катионов IV аналитической группы от катионов V и VI аналитических групп их смесь обрабатывают раствором гидроксида натрия с добавлением пероксида водорода? Напишите формулы соединений, образующихся в растворе и в твердой фазе.

9. Как отделяют катионы V аналитической группы от катионов VI аналитической группы?

10. Как можно разделить катионы магния и марганца (II) в их смеси?

11. Как отделяют медь (II) от других катионов VI аналитической группы?

12. Напишите уравнение растворения сульфида меди (II) в растворе азотной кислоты.

13. Как можно обнаружить кобальт (II) в присутствии железа (II) и меди (II) реакцией с тиоцианатом калия? Какое вещество используют при этом в качестве маскирующего комплексообразователя для иона железа (II)?

14. Назовите хелатный комплекс меди (II), имеющий аналитическое значение. В какой цвет окрашено это соединение?

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

Метод систематического анализа — полный анализ исследуемого объекта при соблюдении определенных последовательностей обнаружения индивидуальных ионов.

При выполнении систематического анализа для исследования берут одну большую пробу анализируемого раствора и выделяют отдельные группы ионов.

Разделение ионов на группы выполняют в определенной последовательности. Для этого используют сходства или различия свойств ионов в отношении действия групповых реактивов. Группы ионов подразделяют на подгруппы, а затем в пределах данной подгруппы разделяют индивидуальные ионы и обнаруживают их при помощи характерных реакций.

При систематическом ходе анализа прибегают к обнаружению индивидуальных ионов после того, как все другие ионы, реагирующие с избранным реактивом, будут отделены от них действием групповых реактивов.

Для разделения ионов на группы применяют различные методы:

- 1) осаждение ионов в виде малорастворимых соединений;
- 2) восстановление ионов металлами;
- 3) избирательную адсорбцию ионов и другие методы.

## Лабораторный практикум

Прежде чем приступить к полному анализу вещества, проводят предварительные испытания.

### 1. Предварительные наблюдения

Обращают внимание на окраску образца и делают предварительные выводы о возможном присутствии или отсутствии окрашенных катионов. Одно-

родные белые кристаллы говорят об отсутствии окрашенных катионов, синие указывают на присутствие солей меди (II), розовые — кобальта (II), марганца (II), железа (II), желтые — железа (III).

## 2. Исследование образца в пламени

Очищают нихромовую проволоку, погружая в концентрированную соляную кислоту и сильно прокаливая в пламени спиртовки. Захватывают ею немного исследуемого твердого вещества, вносят в пламя спиртовки, наблюдают появляющееся окрашивание (табл. 3).

Таблица 3

Окрашивание пламени

Окраска пламени	Металл
Желтая (не видна через синее стекло)	Na
Фиолетовая (через синее стекло кажется пурпурной)	K
Кирпично-красная	Ca
Желто-зеленая	Ba
Зеленая	Cu
Голубая	Cu, Pb

Около 0,3–0,5 г полученного для анализа вещества растворяют в 10–12 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

В отдельных пробах анализируемого раствора определяют при помощи групповых реагентов, катионы каких аналитических групп присутствуют в растворе.

## Систематический анализ раствора без осадка

### 1. Обнаружение катионов I аналитической группы

#### Обнаружение ионов аммония

Катионы аммония можно открывать в отдельных пробах испытуемого раствора с избытком NaOH.

#### Обнаружение ионов калия и натрия

Ионы калия и натрия открывают в отдельных пробах первоначального раствора после отделения в виде карбонатов катионов II и III аналитических групп.

При открытии ионов калия к исследуемому раствору прибавляют раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, отделяют выделившийся осадок центрифугированием. В центрифугате после подкисления уксусной кислотой открывают ион калия (см. схему анализа катионов I аналитической группы).

При открытии иона натрия к исходному раствору прибавляют карбонат калия, отделяют выделившийся осадок центрифугированием и в центрифугате после подкисления уксусной кислотой определяют катион натрия.

### 2. Выделение катионов II аналитической группы

К части исследуемого раствора (2–3 см<sup>3</sup>) прибавляют по каплям 2М раствор хлороводородной кислоты до полного выделения осадка.

Проверка полноты осаждения катионов: раствор с осадком сначала центрифугируют, а затем к прозрачному раствору над осадком добавляют каплю раствора  $\text{HCl}$ . Отсутствие мутности доказывает полноту осаждения. В противном случае операцию повторяют до отрицательного эффекта.

Осадок, состоящий из  $\text{AgCl}$  и  $\text{PbCl}_2$ , отделяют от раствора центрифугированием и промывают 2М раствором  $\text{HCl}$ . Для этого к осадку добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора кислоты, встряхивают содержимое пробирки, после чего отделяют осадок центрифугированием.

Осадок и раствор, в котором остаются катионы I и III аналитических групп и частично ионы свинца, сохраняют для анализа.

### **3. Анализ осадка хлоридов II аналитической группы**

#### *Отделение и обнаружение свинца*

Осадок обрабатывают 5 каплями дистиллированной воды и нагревают на водяной бане.  $\text{PbCl}_2$  переходит в раствор.

Горячий раствор отделяют от осадка центрифугированием и в отдельных порциях центрифугата обнаруживают свинец:

- а) реакцией с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;
- б) реакцией с  $\text{KI}$ .

В случае положительного результата осадок повторно при нагревании обрабатывают дистиллированной водой до полного удаления  $\text{PbCl}_2$  из осадка (проба с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

#### *Отделение и обнаружение серебра*

К оставшемуся после отделения  $\text{PbCl}_2$  осадку прибавляют 5–7 капель концентрированного раствора  $\text{NH}_3$ , перемешивают и слегка нагревают на водяной бане. Отделяют осадок от раствора центрифугированием.

В растворе открывают ион серебра характерными реакциями:

- а) реакцией с концентрированной  $\text{HNO}_3$ ;
- б) реакцией с  $\text{KI}$ .

### **4. Выделение катионов III аналитической группы**

К центрифугату, который остался после выделения хлоридов II аналитической группы, добавляют по каплям 1М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии этанола до полного выделения осадка сульфатов III аналитической группы (проба с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Осадок, состоящий из  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ , отделяют от раствора центрифугированием и подвергают анализу.

### **5. Анализ осадка сульфатов III аналитической группы**

#### *Отделение сульфата свинца*

Осадок сульфатов обрабатывают 2–3 раза 5 каплями 30%-ного раствора ацетата аммония при нагревании на водяной бане до полного удаления сульфата свинца (проба с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). После центрифугирования раствор, содержащий ион  $\text{Pb}^{2+}$ , отбрасывают.

#### *Переведение сульфатов III аналитической группы в карбонаты*

Сульфаты III аналитической группы практически нерастворимы в кислотах и щелочах, поэтому их переводят в карбонаты, растворимые в кислотах.

Для этого к оставшемуся после отделения свинца осадку сульфатов катионов III аналитической группы прибавляют 10–15 капель насыщенного раствора

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  и нагревают на водяной бане в течение 5–7 мин. Осадок отделяют центрифугированием, центрифугат отбрасывают. Обработку осадка раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  повторяют несколько раз, после чего промывают образующийся осадок дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион  $\text{SO}_4^{2-}$  (проба с  $\text{BaCl}_2$ ).

Осадок, содержащий  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ , растворяют в 10–12 каплях 2М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при нагревании. Образующийся раствор подвергают анализу.

#### *Открытие и отделение иона бария*

В полученном растворе ион бария обнаруживают  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Если  $\text{Ba}^{2+}$  обнаружен, то прибавляют ко всему раствору 8–10 капель раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , после чего по каплям раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до появления оранжево-желтой окраски, которая свидетельствует о полноте осаждения бария. Затем реакционную смесь нагревают 1–2 мин на водяной бане, осадок  $\text{BaCrO}_4$  отделяют центрифугированием. Удаление  $\text{Ba}^{2+}$  необходимо из-за его мешающего действия при обнаружении  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### *Отделение ионов кальция от дихроматов*

Для удаления избытка дихромата калия к центрифугату добавляют твердый  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции (окраска раствора переходит из желто-оранжевой в желтую). Содержимое пробирки нагревают 2–3 мин на водяной бане, после чего выпавший осадок  $\text{CaCO}_3$  отделяют центрифугированием, промывают водой и растворяют в нескольких каплях 2М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Полученный раствор исследуют на присутствие ионов кальция.

#### *Открытие ионов кальция*

Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  открывают реакцией с  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в присутствии солей аммония.

### **6. Обнаружение катионов IV аналитической группы**

К части исследуемого раствора прибавляют по каплям при перемешивании 2М раствор  $\text{NaOH}$  (до pH 9–10), затем еще полуторный объем этого раствора и 5–8 капель 6%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , смесь перемешивают и нагревают на водяной бане. В раствор переходят катионы IV аналитической группы, в осадке — катионы V и VI аналитических групп. Раствор отделяют от осадка центрифугированием и анализируют на присутствие катионов IV аналитической группы.

### **7. Анализ смеси катионов IV аналитической группы**

Катионы IV аналитической группы открывают дробным методом из отдельных порций щелочного центрифугата.

#### *Обнаружение катионов $\text{Zn}^{2+}$*

К 2–3 каплям раствора прибавляют 2–3 капли дитизона в хлороформе, энергично встряхивают. Окрашивание обоих слоев в малиновый цвет свидетельствует о наличии ионов цинка.

#### *Обнаружение катионов $\text{Al}^{3+}$*

Алюминий в щелочном центрифугате определяют реакцией с ализарином. Для этого 2–3 капли щелочного центрифугата подкисляют 2М раствором уксусной кислоты. На полоску фильтровальной бумаги, пропитанной раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , наносят 2 капли уксуснокислого раствора, после чего поступают, как указано в разделе «Аналитические реакции катионов IV аналитической группы».



## 8. Разделение осадка гидроксидов V и VI аналитических групп

Осадок гидроксидов (основных солей) катионов V и VI аналитических групп обрабатывают избытком 25%-ного раствора аммиака при нагревании в течение 2–3 мин на водяной бане. При этом катионы VI аналитической группы переходят в раствор в виде комплексных соединений, а в осадке остаются гидроксиды катионов V аналитической группы. Смесь центрифугируют. В центрифугате определяют катионы VI аналитической группы.

### 9. Анализ смеси катионов VI аналитической группы

*Отделение меди (II) от других катионов VI аналитической группы*

10 капель центрифугата переносят в пробирку, подкисляют 1М раствором серной кислоты и делят на 2 части.

В одной части проводят отделение меди (II) от других катионов VI аналитической группы. Во второй части определяют катионы кобальта (II), если в растворе отсутствуют катионы меди (II).

Для отделения меди (II) к сернокислому раствору прибавляют 2–3 кристаллика тиосульфата натрия, нагревают на водяной бане 3–4 мин. Катион меди (II) выпадает в виде сульфида, кобальт (II) остается в растворе. Осадок отделяют центрифугированием. Сульфид меди растворяют в 4–5 каплях 2М раствора азотной кислоты при нагревании. Из полученного раствора катион меди (II) определяют частными реакциями.

*Обнаружение  $\text{Co}^{2+}$*

В сернокислом растворе определяют кобальт (II) реакцией с 1-нитрозо-2-нафтолом.

### 10. Анализ осадка гидроксидов V аналитической группы

*Отделение и обнаружение  $\text{Mg}^{2+}$*

Осадок гидроксидов катионов V аналитической группы обрабатывают при перемешивании и нагревании на водяной бане насыщенным раствором хлорида аммония. Смесь центрифугируют. В центрифугате определяют катион магния (II) реакцией с гидрофосфатом натрия.

*Отделение и обнаружение  $\text{Mn}^{2+}$*

Осадок гидроксидов катионов V аналитической группы, оставшийся после отделения магния (II), обрабатывают 2М раствором азотной кислоты при нагревании на водяной бане и перемешивании стеклянной палочкой. При этом железо (III) переходит в раствор, а в осадке остается бурого цвета марганцоватистая кислота. Осадок отделяют от раствора центрифугированием. В осадке обнаруживают марганец.

*Обнаружение  $\text{Fe}^{3+}$*

Азотнокислый центрифугат, оставшийся после отделения осадка марганцоватистой кислоты, анализируют на содержание железа (III) частными реакциями.

### 10. Обнаружение катионов I аналитической группы

*Обнаружение ионов аммония*

Катионы аммония можно открывать в отдельных пробах испытуемого раствора с избытком NaOH.

### Обнаружение ионов калия и натрия

Ионы калия и натрия открывают в отдельных пробах первоначального раствора после отделения в виде карбонатов катионов II и III аналитических групп.

При открытии ионов калия к исследуемому раствору прибавляют раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , отделяют выделившийся осадок центрифугированием. В центрифугате после подкисления уксусной кислотой открывают ион калия (см. схему анализа катионов I группы).

При открытии иона натрия к исходному раствору прибавляют карбонат калия, отделяют выделившийся осадок центрифугированием и в центрифугате после подкисления уксусной кислотой определяют катион натрия.

### План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Результаты полученных опытных данных занесите в таблицу.

№ п/п	Операция	Реагент	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Уравнения реакций в ионном виде	Вывод
1	Открытие $\text{NH}_4^+$	$\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$	—	Красно-бурый осадок	$\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \right] \downarrow + 7\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	Присутствует

4. Вывод.

## Тема 2.6

### АНИОНЫ I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Студент должен

**знать:**

- аналитические классификации анионов, строение и химические свойства анионов I–III аналитических групп;
- групповые реактивы I–III аналитических групп;
- анионы окислители, восстановители, индифферентные;
- предварительные испытания на присутствие анионов-окислителей и восстановителей; качественные реакции на анионы I аналитической группы (сульфат-ион, сульфит-ион, тиосульфат-ион, фосфат-ион, карбонат-ион, гидрокарбонат-ион, оксалат-ион, борат-ион, хлорид-ион, бромид-ион, иодид-ион, нитрат-ион, нитрит-ион);
- анализ смеси анионов трех аналитических групп;
- применение соединений анионов I, II и III аналитических групп в медицине и фармации;

**уметь:**

- выполнять полумикрометодом аналитические реакции анионов I, II и III аналитических групп;
- вести информационный поиск;

**владеть:**

- навыками работы с учебной литературой.

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Анионы образуются в основном *p*-элементами, т. е. элементами главных подгрупп IV–VII аналитических групп 2-, 3-, 4- и реже 5- и 6-го периодов Периодической системы химических элементов. В растворах в виде анионов могут быть бор (элемент III аналитической группы 2-го периода) и ионы *d*-элементов в высших степенях окисления. Большинство *p*- и *d*-элементов образуют анионы

кислородсодержащих кислот:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и др. Элементы главных подгрупп VI и VII аналитических групп образуют анионы бескислородных кислот:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.

В основу классификации анионов положены такие их свойства, как способность к образованию малорастворимых солей с различными катионами, окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию, к образованию летучих кислот. Единой классификации анионов на группы, учитывающей все свойства анионов, не существует. В разных системах классификации количество групп анионов составляет от 2 до 6. В таблицах 4 и 5 представлены две наиболее широко применяемые системы классификации анионов.

Таблица 4

**Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей**

Номер группы	Групповой реагент	Анионы	Характеристика группы
I	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	$\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{SO}_3^{2-}$ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; $\text{CO}_3^{2-}$ ; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ; $\text{PO}_4^{3-}$ ; $\text{AsO}_4^{3-}$ ; $\text{AsO}_3^{3-}$	Соли бария малорастворимы в воде; соли серебра растворимы в кислотах
II	$\text{AgNO}_3$ в присутствии 2М $\text{HNO}_3$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Соли серебра малорастворимы в воде и разбавленной $\text{HNO}_3$
III	Нет группового реагента	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Соли бария и серебра растворимы в воде

Таблица 5

**Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах**

Номер группы	Групповой реагент	Анионы	Характеристика группы
I	Раствор $\text{KI}$ в сернокислой среде	$\text{NO}_3^-$ ; $\text{NO}_2^-$ ; $\text{BrO}_3^-$ ; $\text{AsO}_4^{3-}$	Окислители
II	Раствор $\text{I}_2$ в $\text{KI}$	$\text{S}^{2-}$ ; $\text{SO}_3^{2-}$ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; $\text{AsO}_3^{3-}$	Восстановители
	Раствор $\text{KMnO}_4$ в сернокислой среде	$\text{S}^{2-}$ ; $\text{SO}_3^{2-}$ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; $\text{AsO}_3^{3-}$ ; $\text{NO}_2^-$ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; $\text{Cl}^-$ ; $\text{Br}^-$ ; $\text{I}^-$ ; $\text{CN}^-$ ; $\text{SCN}^-$	
III	Нет группового реагента	$\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{CO}_3^{2-}$ ; $\text{PO}_4^{3-}$ ; $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Индифферентная

В данном пособии используется классификация анионов, основанная на их способности образовывать малорастворимые соли бария и серебра. Групповыми реагентами в этом случае являются растворы  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$ . Все анионы на основании этого признака разделены на три группы.

Разделение ионов и их обнаружение, основанное на применении групповых реагентов, называется систематическим анализом. Анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга. Поэтому обнаружение анионов ведут дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора с помощью характерных реакций. Групповые реагенты применяют не для отделения, а только для обнаружения групп анионов. Это позволяет в случае отрицательной реакции с групповыми реагентами не определять в растворе анионы данной группы.

## УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Общая характеристика анионов и соединений анионов I–III аналитических групп.
2. Какие реагенты являются групповыми для I–III аналитических групп анионов?
3. Какие анионы I–III аналитических групп проявляют окислительно-восстановительные свойства?
4. Какие анионы летучих кислот входят в I–III аналитические группы? Приведите уравнения реакций взаимодействия солей, содержащих эти анионы, с соляной кислотой.
5. Какие анионы I аналитической группы образуют бариевые соли, растворимые в уксусной кислоте? Приведите уравнения реакций обнаружения карбонат-иона. Что наблюдается при пропускании в известковую воду избытка диоксида углерода?
6. Какая специфическая реакция используется для обнаружения тиосульфат-иона? Приведите уравнение реакции, позволяющей обнаружить тиосульфат-ион в присутствии сульфит-иона.
7. Какие анионы-восстановители, входящие в состав I аналитической группы, обесцвечивают раствор иода, сернокислый раствор перманганата калия? Напишите уравнения соответствующих реакций.
8. Какой общий реагент можно использовать для обнаружения бромид- и иодид-ионов?
9. Какие ионы и почему мешают обнаружению нитрит- и нитрат-ионов с дифениламиноом?
10. Какие ионы и почему мешают обнаружению нитрит-ионов реакцией с иодид-ионами?
11. Какие реакции позволяют обнаружить нитрит-ионы в присутствии нитрат-ионов?
12. Применение соединений анионов I–III аналитических групп в медицине и фармации.

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

### ХАРАКТЕРИСТИКА I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ АНИОНОВ

К I аналитической группе относят анионы кислот, образующих бариевые соли, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые (за исключением сульфата бария) в разбавленных минеральных кислотах.

Групповым реагентом является хлорид бария. Осаждения проводят в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7–9).

Анионы I аналитической группы дают осадки с раствором нитрата серебра, но эти осадки растворимы в азотной кислоте, в отличие от солей, образуемых анионами II аналитической группы. С точки зрения окислительно-восстановительных свойств в I аналитической группе можно выделить анионы-восстановители ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) и индифферентные ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ).

По действию минеральных кислот в I аналитической группе можно выделить анионы летучих кислот  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , разрушающиеся в кислой среде с образованием газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  и серы в случае иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

### ХАРАКТЕРИСТИКА II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ АНИОНОВ

Ко II аналитической группе относятся анионы бескислородных кислот элементов главной подгруппы VII аналитической группы и серы, дающие нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте осадки солей серебра. Групповым реагентом является раствор нитрата серебра в присутствии азотной кислоты. Анионы I аналитической группы также дают осадки серебряных солей, но эти осадки растворимы в азотной кислоте, поэтому в ее присутствии их осаждения не происходит. Бариевые соли анионов II аналитической группы растворимы в воде, поэтому анионы II аналитической группы не осаждаются  $\text{BaCl}_2$ , в отличие от анионов I аналитической группы.

Анионы II аналитической группы являются восстановителями разной силы. Сульфид-ион является сильным восстановителем, легко окисляется раствором иода, обесцвечивая его. Остальные восстановители:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  окисляются более сильным окислителем — перманганатом калия, обесцвечивая его.

### ХАРАКТЕРИСТИКА III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ АНИОНОВ

К III аналитической группе относятся анионы кислородсодержащих кислот, бариевые и серебряные соли которых растворимы в воде. Группового реагента анионы III аналитической группы не имеют.

Нитрит- и нитрат-ионы проявляют себя как окислители, сила которых зависит от кислотности среды. Оба иона окисляют иодид-ионы в сильноокислой среде до свободного иода. Нитрат-ионы в слабоокислой среде практически не окисляют иодид-ионы. Нитрит-ион обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Восстановительные свойства может проявлять в присутствии  $\text{KMnO}_4$  в серноокислой среде. Ацетат-ион индифферентен.

### **ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АНИОНОВ I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦИИ**

$\text{MgSO}_4$  используют как слабительное и гипотензивное средство.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  используют как слабительное и желчегонное средство.

$\text{BaSO}_4$  используют как рентгеноконтрастное средство.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  применяется в качестве стабилизатора легко окисляющихся веществ.

$\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  назначают для лечения заболеваний желудка.

Соли фосфорной кислоты с органическими основаниями (антибиотиками, алкалоидами) применяют для лечения различных заболеваний.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  оказывает антисептическое и противовоспалительное действие.

$\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  используют как антисептики для полосканий, промываний, смазывания.

$\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  широко используются в виде инъекционных растворов при различных заболеваниях.

$\text{KBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  назначают в микстурах как средства, успокаивающие и регулирующие деятельность центральной нервной системы.

$\text{KI}$ ,  $\text{NaI}$  применяют при заболеваниях щитовидной железы, бронхиальной астме, воспалительных процессах.

Соли и производные уксусной кислоты: ацетаты калия, свинца, гидрокортизона, кортизона и др., широко используют в медицинской практике. В этих соединениях ацетат-ион выступает в роли стабилизатора или функциональной группы, улучшающей физико-химические и терапевтические свойства лекарственных препаратов.

Ряд органических производных азотной кислоты (нитроглицерин, нитросорбит, нитранол, ее соли с органическими основаниями) широко применяются как сердечные средства при коронарной недостаточности.

### **ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ**

1. Осадки анионов I аналитической группы с раствором нитрата серебра растворимы в:

- а)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- б)  $\text{NaOH}$ ;
- в)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
- г)  $\text{HNO}_3$ .

2. Установите соответствие между анионом I аналитической группы и его фармакопейным реагентом.

*Анион I аналитической группы*

*Фармакопейный реагент*

- |                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| а) тетраборат-ион; | 1) хлорид бария;         |
| б) сульфат-ион;    | 2) этиловый спирт;       |
| в) карбонат-ион;   | 3) магнезимальная смесь; |
| г) фосфат-ион.     | 4) нитрат серебра.       |

3. Бариевые соли, растворимые в уксусной кислоте, образуют анионы I аналитической группы:

- а) карбонат-ионы;
- б) фосфат-ионы;
- в) тетраборат-ионы;
- г) оксалат-ионы.

- 1) б, в, г;
- 2) все;
- 3) а, б, в;
- 4) в, г.

4. Групповым реагентом на анионы I аналитической группы является:

- а) нитрат серебра;
- б) хлорид бария;
- в) группового реагента нет;
- г) перманганат калия в кислой среде.

5. Какие ионы осаждаются нитратом серебра в присутствии 2 моль/л азотной кислоты:

- а) хлорид-ион;
- б) сульфид-ион;
- в) бромид-ион;
- г) ацетат-ион.

- 1) все;
- 2) а, г;
- 3) а, в;
- 4) а, б, в.

6. Специфическим реагентом на иодид-ион является:

- а) серная кислота;
- б) хлорная вода;
- в) ацетат свинца;
- г) нитрит натрия.

7. Укажите соли, которые образуют окрашенные осадки с раствором нитрата серебра в разбавленной азотной кислоте:

- а)  $K_2S$ ;
- б)  $NH_4NO_3$ ;
- в)  $NaBr$ ;
- г)  $KCl$ .

- 1) а, в, г;
- 2) все;
- 3) в, г;
- 4) а, б.



8. Установите соответствие между анионом и реагентом для его обнаружения.

<i>Анион</i>	<i>Реагент</i>
а) хлорид;	1) BaCl <sub>2</sub> ;
б) нитрат;	2) AgCl;
в) ацетат.	3) Al, NaOH.

9. Групповым реагентом на анионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> является:

- а) раствор AgNO<sub>3</sub> в присутствии HNO<sub>3</sub>;
- б) раствор AgNO<sub>3</sub>;
- в) раствор BaCl<sub>2</sub>;
- г) группового реагента нет.

10. Фармакопейным реагентом на нитрит-ион является:

- а) дифениламин;
- б) реактив Грисса;
- в) иодид калия;
- г) антипирин.

## Лабораторный практикум

### № 1

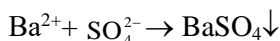
### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АНИОНЫ I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

#### Качественные реакции анионов I аналитической группы

##### 1. Реакции сульфат-иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

1. *Действие группового реагента хлорида бария (фармакопейная реакция)*

С солями бария сульфаты образуют нерастворимый в кислотах и щелочах осадок BaSO<sub>4</sub> белого цвета:



Обнаружению мешают ионы S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, так как при подкислении выделяется белый осадок серы, нерастворимый в кислотах:



Отличить BaSO<sub>4</sub> от серы можно, использовав способность сульфата бария к образованию с KMnO<sub>4</sub> смешанных кристаллов розового цвета за счет соосаждения.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора сульфата натрия, подкисляют 2М HCl, прибавляют 5 капель 0,01 н. раствора KMnO<sub>4</sub> и 2–3 капли раствора BaCl<sub>2</sub>. Затем избыток KMnO<sub>4</sub> восстанавливают 6%-ным раст-

вором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый или розово-фиолетовый цвет.

### 2. Микрокристаллоскопическая реакция

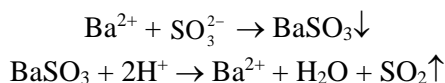
Сульфат-ионы осаждаются катионами кальция из концентрированного раствора в виде характерных кристаллов гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Выполнение опыта.** Каплю раствора соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  помещают на предметное стекло, прибавляют каплю раствора  $\text{CaCl}_2$  и нагревают на водяной бане до начала кристаллизации. Рассматривают под микроскопом игольчатые кристаллы гипса в виде пучков и звездочек.

## 2. Реакции сульфит-иона $\text{SO}_3^{2-}$

### 1. Действие группового реагента хлорида бария

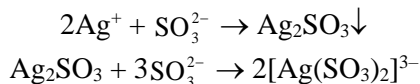
С солями бария сульфит-ионы образуют белый осадок  $\text{BaSO}_3$ , растворимый в минеральных кислотах:



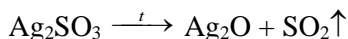
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора сульфита натрия, добавляют 2–3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Наблюдают образование осадка. Затем в пробирку прибавляют соляную кислоту и наблюдают растворение осадка.

### 2. Реакция с нитратом серебра

Нитрат серебра при взаимодействии с сульфат-ионами образует белый осадок  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ , растворимый в избытке сульфита натрия:



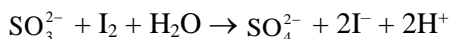
При кипячении осадок  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  разлагается с выделением оксида серебра:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и прибавляют по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдают образование осадка. Затем добавляют избыток  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и наблюдают растворение осадка.

### 3. Реакция с иодом

В нейтральной или слабокислой среде сульфиты, как и  $\text{SO}_2$ , восстанавливают иод и происходит обесцвечивание раствора:

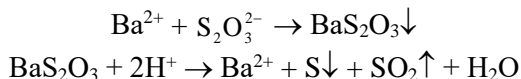


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 2–3 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1–2 капли раствора иода. Наблюдают обесцвечивание раствора иода. Проведению реакции мешают ионы  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{NO}_2^-$ , также способные восстанавливать галогены.

### 3. Реакции тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$

#### 1. Действие группового реагента хлорида бария

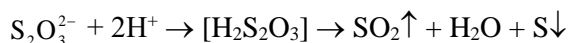
Хлорид бария при взаимодействии с анионами  $S_2O_3^{2-}$  дает белый кристаллический осадок, растворимый в соляной кислоте:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2–3 капли раствора  $BaCl_2$ . Наблюдают образование осадка. Если осадок появляется не сразу из-за образования пересыщенного раствора, то его выделение можно ускорить, потирая стенки пробирки стеклянной палочкой.

#### 2. Реакция с минеральными кислотами (фармакопейная)

Минеральные кислоты — серная и соляная, выделяют из растворов тиосульфатов свободную тиосерную кислоту, которая сразу же разлагается:



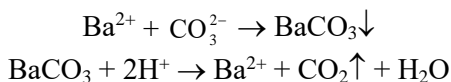
Образующаяся в результате реакции сера вызывает помутнение раствора. В аналогичной реакции сульфит-иона выделения серы не происходит. Поэтому данная реакция позволяет обнаружить  $S_2O_3^{2-}$ -ионы в присутствии  $SO_3^{2-}$ -ионов.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора тиосульфата натрия, прибавляют 2–3 капли 1М раствора  $H_2SO_4$ . Наблюдают помутнение раствора вследствие выделения серы.

### 4. Реакции карбонат-иона $CO_3^{2-}$

#### 1. Действие группового реагента хлорида бария

С солями бария карбонат-ионы образуют белый кристаллический осадок  $BaCO_3$ , растворимый в минеральных кислотах и уксусной кислоте:



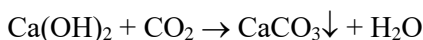
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора карбоната натрия и прибавляют 2–3 капли раствора  $BaCl_2$ . Наблюдают образование осадка. Затем в пробирку прибавляют соляную кислоту и наблюдают растворение осадка.

#### 2. Реакция с кислотами (фармакопейная)

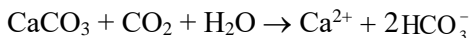
Разбавленные минеральные кислоты, а также уксусная кислота разлагают карбонаты с выделением  $CO_2$ :



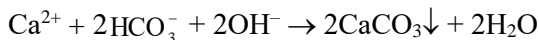
Выделение  $CO_2$  обнаруживают с помощью газоотводной трубки, опущенной в известковую воду. Выпадает осадок  $CaCO_3$ :



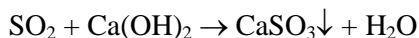
Вследствие протекания реакции



раствор в пробирке с известковой водой через некоторое время может стать прозрачным. В этом случае необходимо добавить еще раствор известковой воды:



Присутствие в исследуемом растворе ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  мешает обнаружению  $\text{CO}_3^{2-}$  из-за выделения  $\text{SO}_2$ , который также вызывает помутнение известковой воды:



Поэтому предварительно эти ионы следует окислять в анион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для этого перед обнаружением аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  необходимо добавить 4–6 капель  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

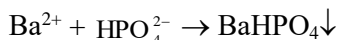
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5–8 капель раствора карбоната натрия, прибавляют равный объем 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и быстро закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, другой конец которой опущен в пробирку, заполненную известковой водой. Наблюдают помутнение известковой воды.

### 5. Реакции фосфат-иона $\text{PO}_4^{3-}$

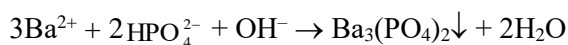
Для изучения реакций следует использовать растворы гидрофосфата натрия.

#### 1. Действие группового реагента хлорида бария

Хлорид бария с гидрофосфатом натрия образует белый осадок гидрофосфата бария  $\text{BaHPO}_4$ :



В присутствии щелочей или аммиака образуется средняя соль:



Свежеосажденные фосфаты растворимы в уксусной и минеральных кислотах (кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 3–5 капель раствора гидрофосфата натрия, 1–2 капли раствора аммиака и прибавляют 3–5 капель раствора хлорида бария. Наблюдают образование осадка.

#### 2. Реакция с магниезиальной смесью (фармакопейная)

Магниезиальная смесь (раствор, содержащий  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ ) образует с гидрофосфатом натрия белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



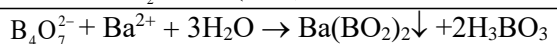
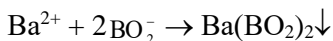
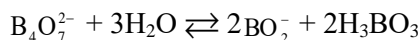
Осадок растворим в уксусной и минеральных кислотах.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора гидрофосфата натрия, добавляют равный объем магниезиальной смеси, перемешивают и наблюдают помутнение раствора.

## 6. Реакции тетраборат-иона $B_4O_7^{2-}$

### 3. Действие группового реагента хлорида бария

Хлорид бария с раствором тетрабората натрия образует белый кристаллический осадок метабората бария:

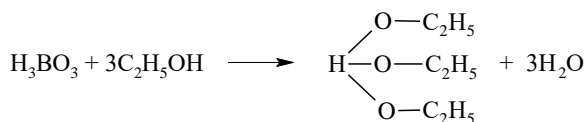


Образующийся осадок растворим в уксусной и минеральных кислотах.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора тетрабората натрия и прибавляют 2–3 капли раствора хлорида бария. Наблюдают образование осадка.

### 2. Проба окрашивания пламени сложными эфирами борной кислоты (фармакопейная)

В присутствии серной кислоты и этилового спирта борат-ионы образуют борный эфир, который окрашивает пламя в зеленый цвет:

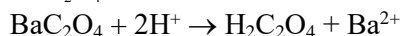
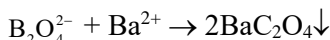


**Выполнение опыта.** В тигле или фарфоровой чашке выпаривают 4–5 капель раствора тетрабората натрия. К сухому остатку после охлаждения добавляют 3–4 капли концентрированной  $H_2SO_4$ , 5–6 капель этилового спирта, хорошо перемешивают и поджигают. Пламя горящего спирта по краям окрашивается в зеленый цвет.

## 7. Реакции оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$

### 1. Действие группового реагента хлорида бария

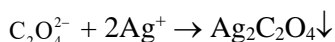
Хлорид бария с оксалат-ионами дает белый мелкокристаллический осадок, растворимый в минеральных кислотах и уксусной кислоте при кипячении:



**Выполнение опыта.** В две пробирки помещают по 2–3 капли раствора оксалата аммония и прибавляют по 2–3 капли раствора хлорида бария. Наблюдают образование осадка. В одну пробирку прибавляют раствор  $HCl$ , в другую — раствор  $CH_3COOH$ . Наблюдают растворение осадков.

### 2. Реакция с нитратом серебра (фармакопейная)

Нитрат серебра с оксалат-ионами образует белый творожистый осадок, растворимый в азотной кислоте и концентрированном растворе аммиака. Минеральные кислоты  $HCl$  и  $H_2SO_4$  разрушают осадок  $Ag_2C_2O_4$  с образованием других малорастворимых соединений.



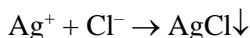
**Выполнение опыта.** В три пробирки помещают по 2–3 капли раствора оксалата аммония и прибавляют по 2–3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование осадков. В одну пробирку прибавляют раствор  $\text{HNO}_3$ , во вторую — концентрированный раствор  $\text{NH}_3$ , в третью — раствор  $\text{HCl}$ . Наблюдают происходящие изменения и записывают уравнения протекающих реакций.

## Качественные реакции анионов II аналитической группы

### 1. Реакции хлорид-иона

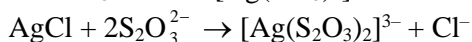
*Действие группового реагента нитрата серебра (фармакопейная реакция)*

Нитрат серебра образует с хлорид-ионами белый творожистый осадок хлорида серебра:

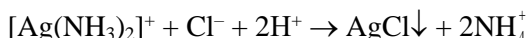


На свету осадок становится серо-фиолетовым, а затем чернеет вследствие разложения.

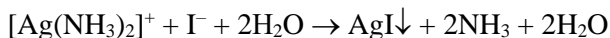
$\text{AgCl}$  легко растворяется в концентрированном растворе аммиака, тиосульфате натрия и карбонате аммония:



При действии на раствор аммиачного комплекса серебра азотной кислоты выделяется осадок  $\text{AgCl}$  вследствие разрушения комплекса:



При действии бромидов и йодидов калия на аммиачный комплекс серебра выделяются осадки соответственно  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ :



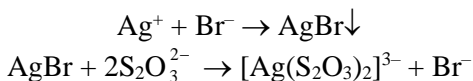
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора хлорида натрия, добавляют 3–6 капель раствора нитрата серебра. К полученному осадку добавляют 5–10 капель концентрированного раствора аммиака и наблюдают растворение осадка. Затем содержимое пробирки делят на 2 части. В одну прибавляют 5 капель концентрированной азотной кислоты, в другую — 5 капель раствора йодида калия и наблюдают выделение осадков.

### 2. Реакции бромид-иона

*1. Действие группового реагента нитрата серебра (фармакопейная реакция)*

Нитрат серебра образует с бромид-ионами желтый осадок  $\text{AgBr}$ , нерастворимый в азотной кислоте, плохо растворимый в концентрированном растворе

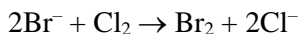
аммиака, практически нерастворимый в карбонате аммония, но хорошо растворимый в растворе тиосульфата натрия:



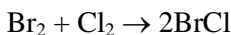
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора бромида натрия, добавляют 3–5 капель раствора нитрата серебра. Наблюдают образование бледно-желтого осадка. Полученный осадок испытывают на растворимость в концентрированном растворе аммиака, карбонате аммония и тиосульфате натрия.

### 2. Действие окислителей (фармакопейная реакция)

Окислители  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ , хлорная вода и другие в кислой среде окисляют бромид-ионы до свободного брома:



Свободный бром хорошо экстрагируется из водного раствора хлороформом, окрашивая органический слой в оранжевый цвет. При избытке хлорной воды окраска раствора исчезает вследствие образования хлористого брома:



Проведению реакции мешают ионы-восстановители:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

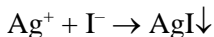
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора бромида натрия, добавляют 2–3 капли 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем добавляют несколько капель хлороформа и 1–2 капли хлорной воды. Пробирку взбалтывают. Наблюдают окрашивание органического слоя в оранжевый цвет.

Аналогичный эффект наблюдается, если в пробирку поместить 1–2 капли раствора бромида натрия, несколько капель концентрированной соляной кислоты, а затем несколько капель хлороформа и по одной капле добавить раствор  $\text{KMnO}_4$ . Содержимое пробирки встряхнуть. Органический слой при этом окрашивается в оранжевый цвет.

### 3. Реакции иодид-иона

1. *Действие группового реагента нитрата серебра (фармакопейная реакция)*

Нитрат серебра при взаимодействии с иодид-ионами дает желтый осадок  $\text{AgI}$ , нерастворимый в азотной кислоте и в аммиаке, но растворяющийся в растворе тиосульфата натрия:

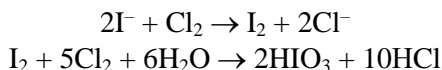


**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора иодида калия, добавляют 2–3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование желтого осадка. Полученный осадок испытывают на растворимость в концентрированном растворе аммиака и в растворе тиосульфата натрия.

### 2. Реакция с хлорной водой (фармакопейная)

Хлорная вода окисляет иодид-ионы до свободного иода, который экстрагируется хлороформом, окрашивая его в малиновый цвет. Избыток хлорной

воды окисляет свободный иод до иодноватой кислоты, при этом слой органического растворителя обесцвечивается:



Аналогичный эффект наблюдается при действии на KI концентрированной HCl и KMnO<sub>4</sub> в присутствии хлороформа.

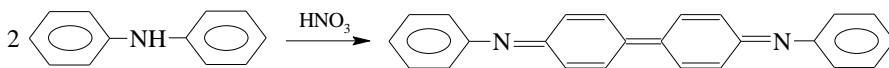
**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 2–3 капли раствора иодида калия, добавляют несколько капель хлороформа и 1–2 капли хлорной воды. Пробирку взбалтывают. Наблюдают окрашивание органического слоя в малиновый цвет. Затем добавляют избыток хлорной воды. Наблюдают исчезновение окраски.

## Качественные реакции анионов III аналитической группы

### 1. Реакции нитрат-иона

*Реакция с дифениламино* (фармакопейная)

Нитрат-ионы в кислой среде окисляют дифениламин до дифенилбензидина, имеющего синий цвет:



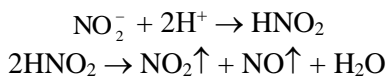
Реакцию с дифениламино используют для обнаружения нитрит-ионов. Протеканию реакции мешают сильные восстановители S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>.

**Выполнение опыта.** На чистое и сухое часовое стекло помещают 5 капель раствора дифениламина в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и добавляют каплю раствора нитрата натрия. Наблюдают появление ярко-синего окрашивания.

### 2. Реакции нитрит-иона

*1. Реакция с сильными кислотами* (фармакопейная)

При действии на растворы нитритов разбавленных растворов серной и соляной кислот выделяется свободная азотистая кислота, разлагающаяся с выделением оксидов азота:



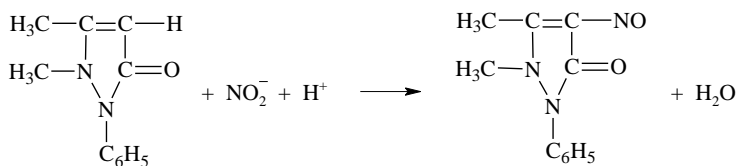
Пары выделяющегося диоксида азота имеют бурый цвет и хорошо заметны на белом фоне.

**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 4 капли раствора NaNO<sub>2</sub> и 4 капли 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Наблюдают выделение бурого газа.

*2. Реакция с антипирином* (фармакопейная)

В кислой среде нитриты дают с антипирином нитрозо-антипирин изумрудно-зеленого цвета:





**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора нитрита натрия, добавляют 5 капель раствора антипирина и 1 каплю 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Перемешивают раствор. Наблюдают появление изумрудно-зеленой окраски.

### 3. Реакции ацетат-иона

#### 1. Реакция с хлоридом железа (III) (фармакопейная)

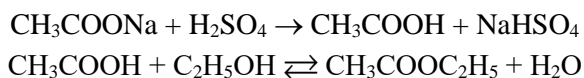
Хлорид железа (III) реагирует с ацетатом натрия с образованием темно-красного ацетата железа (III). При кипячении раствора выпадает хлопьевидный осадок основной соли красно-бурого цвета:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5–7 капель раствора ацетата натрия, добавляют 2–3 капли раствора хлорида железа (III). Наблюдают окрашивание раствора в темно-красный цвет. После этого содержимое пробирки нагревают до кипения. Наблюдают выпадение осадка.

#### 2. Реакция образования сложных эфиров (фармакопейная)

Ацетат-ионы с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты образуют уксусно-этиловый эфир, имеющий характерный запах:



**Выполнение опыта.** В пробирку помещают 5 капель раствора ацетата натрия, 5 капель этилового спирта и 5 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь осторожно нагревают на водяной бане. Обнаруживают выделяющийся эфир по запаху.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Результаты полученных опытных данных занесите в таблицу.

№ п/п	Реагент	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Уравнения реакций в ионном виде	Мешающие ионы

№ 2

**АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ  
I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП**

В предлагаемом ходе анализа предусматривается присутствие в растворе солей щелочных металлов, содержащих следующие анионы:

I группа:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ;

II группа:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ;

III группа:  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

В контрольной задаче исключается совместное присутствие окислителей и восстановителей.

Контрольную задачу получают в пробирке и делят ее содержимое на две части. Одну часть используют для анализа, другую оставляют для контроля.

При анализе раствора, содержащего смесь анионов I–III аналитических групп, используют в основном дробный метод в отдельных порциях раствора.

Начинать анализ целесообразно с предварительных испытаний для того, чтобы установить отсутствие в растворе некоторых анионов и таким образом упростить дальнейший анализ смеси.

## **Предварительные испытания**

### **1. Определение pH исследуемого раствора**

pH исследуемого раствора определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Если среда кислая ( $\text{pH} < 2$ ), то в растворе не могут присутствовать следующие анионы:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

Если среда щелочная ( $\text{pH} > 7$ ), то в растворе могут присутствовать практически все анионы.

Если среда нейтральная ( $\text{pH} 7$ ), то в растворе могут присутствовать анионы сильных кислот:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

### **2. Проверка присутствия анионов летучих кислот**

В пробирку помещают 4–5 капель исследуемого раствора, добавляют 5 капель 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают. Если будет выделяться газ, то необходимо обратить внимание на его цвет и запах. Выделение бурого газа ( $\text{NO}_2$ ) является признаком присутствия иона  $\text{NO}_2^-$ , резкий специфический запах горячей серы ( $\text{SO}_2$ ) указывает на присутствие ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Помутнение раствора за счет выделения серы с одновременным выделением  $\text{SO}_2$  также говорит о возможном присутствии аниона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Выделение бесцветного газа свидетельствует о присутствии иона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### **3. Проверка присутствия анионов-восстановителей**

1. В пробирку помещают 3 капли исследуемого раствора, прибавляют 1–2 капли 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2–3 капли раствора  $\text{KMnO}_4$ . Обесцвечивание раствора указывает на возможное присутствие анионов-восстановителей:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . При этом ионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  окисляются до свободных  $\text{I}_2$  и  $\text{Br}_2$  и раствор окрашивается в бурый цвет.

2. В пробирку помещают 3 капли исследуемого раствора, прибавляют 1–2 капли 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6–8 капель крахмала и 1–2 капли раствора иода. Если раствор обесцвечивается, то возможно присутствие анионов-восстановителей  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

#### 4. Проверка присутствия анионов-окислителей

На часовое стекло помещают 3–4 капли дифениламина и 1 каплю исследуемого раствора. Появление синей окраски свидетельствует о наличии анионов-окислителей:  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{NO}_3^-$ .

#### 5. Проверка присутствия анионов I аналитической группы

В пробирку помещают 3–5 капель исследуемого раствора, прибавляют 3–5 капель раствора  $\text{BaCl}_2$ . Образование белого осадка указывает на присутствие анионов I аналитической группы. Проверяют растворимость осадка в избытке соляной кислоты. Если осадок не растворяется, то в растворе присутствуют сульфат-ионы.

#### 6. Проверка присутствия анионов II аналитической группы

В пробирку помещают 3–5 капель исследуемого раствора, такое же количество 2М раствора  $\text{HNO}_3$  и 2–3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образование осадка указывает на присутствие анионов II аналитической группы. Обращают внимание на цвет осадка. Выпадение желтого осадка указывает на наличие ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , выпадение белого осадка, растворимого в растворе аммиака, указывает на наличие ионов  $\text{Cl}^-$ .

По результатам предварительных испытаний составляют перечень анионов, которые, возможно, присутствуют в исследуемом растворе.

### Обнаружение отдельных анионов в смеси

#### 1. Обнаружение анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$

Если предварительными испытаниями установлено, что в исследуемом растворе находятся серосодержащие анионы I аналитической группы ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), то их обнаружение необходимо проводить систематическим методом.

**Обнаружение иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**  проводят двумя реакциями:

- а) действием сильной кислоты;
- б) действием раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Помутнение раствора вследствие образования серы в первом случае и образование черного осадка  $\text{Ag}_2\text{S}$  во втором случае указывают на присутствие в растворе иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

**Обнаружение**  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Если ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  обнаружен, то его следует удалить, так как он мешает определению ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для этого к порции исследуемого раствора (15 капель), нагретого до 60–70°C, прибавляют избыток раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  до полного осаждения осадка. Раствор с осадком оставляют на 30 мин. В осадке могут находиться  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrHPO}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ , а в растворе — ионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Осадок отделяют центрифугированием, промывают холодной водой для удаления иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и делят на две части.

**Обнаружение иона**  $\text{SO}_3^{2-}$ . К части осадка прибавляют 2–3 капли 2М раствора  $\text{HCl}$  и 2 капли раствора  $\text{I}_2$  (в присутствии крахмала). Обесцвечивание раствора указывает на присутствие сульфит-ионов.

**Обнаружение иона**  $\text{SO}_4^{2-}$ . К другой части осадка прибавляют избыток 2М раствора  $\text{HCl}$ . Если осадок полностью не растворяется, то следует сделать вывод о присутствии в анализируемом растворе сульфат-ионов.

## 2. Обнаружение иона $\text{CO}_3^{2-}$

При отрицательной пробе на ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ион  $\text{CO}_3^{2-}$  открывают в отдельной порции исследуемого раствора действием разбавленных минеральных кислот.

Если ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  присутствуют в исследуемом растворе, то их следует предварительно окислить в анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , так как они мешают обнаружению иона  $\text{CO}_3^{2-}$ . Для этого к 10 каплям исследуемого раствора необходимо прибавить столько же 6%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагреть на водяной бане, а затем провести обнаружение иона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

## 3. Обнаружение иона $\text{PO}_4^{3-}$

Открытие фосфат-иона проводят по реакции с магниезиальной смесью или с молибденовой жидкостью.

При наличии в растворе ионов-восстановителей их необходимо предварительно окислить, так как они мешают открытию  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона. Для этого 5 капель анализируемого раствора помещают в микротигель, добавляют 5 капель 2М раствора  $\text{HNO}_3$  и 6–8 капель молибденовой жидкости. Смесью нагревают до 40–50°C на водяной бане. Образование желтого кристаллического осадка или окрашивание раствора в желтый цвет доказывает присутствие  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона.

## 4. Обнаружение иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

При отсутствии в растворе карбонат-иона и анионов-восстановителей обнаружение оксалат-иона проводят следующим образом.

Помещают 1 см<sup>3</sup> анализируемого раствора в пробирку с газоотводной трубкой, добавляют несколько капель разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$  и столько же капель 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, другой конец которой опускают в пробирку с известковой водой. Первую пробирку нагревают до 60–70°C. При помутнении известковой воды и

одновременном ослаблении окраски раствора  $\text{KMnO}_4$  делают заключение о наличии в растворе оксалат-иона.

При наличии мешающих анионов оксалат-ион вначале отделяют в виде оксалата кальция. Для этого 10 капель анализируемого раствора помещают в пробирку, прибавляют разбавленную уксусную кислоту до pH 4–5 (по универсальному индикатору), избыток раствора хлорида кальция и нагревают на водяной бане. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, промывают горячей водой и обрабатывают раствором серной кислоты при нагревании на водяной бане. К нагретому до 60–70°C раствору прибавляют по каплям  $\text{KMnO}_4$ . В присутствии оксалат-ионов раствор обесцвечивается.

#### **5. Обнаружение иона $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$**

Тетраборат-ион обнаруживают реакцией образования летучих эфиров борной кислоты.

#### **6. Обнаружение ионов $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ и $\text{I}^-$**

Если предварительными испытаниями установлено, что в исследуемом растворе находятся анионы II аналитической группы, то сначала проводят обнаружение ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ .

**Обнаружение ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ .** К 1–2 каплям исследуемого раствора прибавляют 5 капель хлороформа, 2–3 капли 2М раствора  $\text{HCl}$  и по каплям раствор  $\text{KMnO}_4$ . Содержимое пробирки встряхивают. Если в исследуемом растворе присутствуют ионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ , то органический слой сначала окрашивается в фиолетовый цвет, а при дальнейшем добавлении  $\text{KMnO}_4$  в оранжевый.

**Обнаружение ионов  $\text{Cl}^-$ .** При отсутствии в исследуемом растворе ионов  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  обнаружение хлорид-ионов проводят действием раствора  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  непосредственно в отдельной порции исследуемого раствора. Образование белого творожистого осадка, растворимого в растворе аммиака, указывает на присутствие в растворе ионов  $\text{Cl}^-$ .

Если в растворе присутствуют ионы  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , то обнаружение ионов  $\text{Cl}^-$  проводят следующим образом. К 10–15 каплям исследуемого раствора прибавляют несколько капель 2М раствора  $\text{HNO}_3$  и по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$  до полного выделения осадка. В осадке могут находиться  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Осадок отделяют от раствора центрифугированием, промывают водой, затем прибавляют 10 капель 12%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Содержимое пробирки энергично встряхивают. Оставшийся осадок может содержать  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Его отделяют центрифугированием. В раствор переходят ионы  $\text{Cl}^-$  в виде  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . К центрифугату прибавляют 2М раствор  $\text{HNO}_3$ . Образование белого осадка указывает на присутствие в растворе хлорид-ионов.

#### **7. Обнаружение иона $\text{NO}_2^-$**

Обнаружение нитрит-ионов проводят в отдельной порции исследуемого раствора с антипирином или реактивом Грисса.

#### **8. Обнаружение иона $\text{NO}_3^-$**

Обнаружение нитрат-ионов проводят в отдельной порции исследуемого раствора реакцией с дифениламиноом или с алюминием в случае отсутствия в растворе ионов  $\text{NO}_2^-$ .

Следует иметь в виду, что нитрит-ионы легко окисляются и если в растворе присутствует их большое количество, то всегда будут присутствовать и ионы  $\text{NO}_3^-$ . Поэтому специфичной реакции на  $\text{NO}_3^-$ -ионы не существует. С достаточной достоверностью можно обнаружить только большее количество ионов  $\text{NO}_3^-$  в присутствии малых количеств  $\text{NO}_2^-$ -ионов.

### 9. Обнаружение иона $\text{CH}_3\text{COO}^-$

Ацетат-ионы можно открыть в отдельной порции исследуемого раствора действием  $\text{FeCl}_3$ . Если в исследуемом растворе присутствуют ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  или  $\text{I}^-$ , то их необходимо удалить действием раствора  $\text{AgNO}_3$ , иначе они будут мешать определению иона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Для этого к 5–6 каплям исследуемого раствора добавляют 5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$ , если образуется осадок, то его удаляют центрифугированием. К 3–4 каплям центрифугата прибавляют равный объем раствора  $\text{FeCl}_3$ , разбавляют смесь 2 раза водой и нагревают. Образование бурых хлопьев свидетельствует о наличии ацетат-ионов.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Результаты полученных опытных данных занесите в таблицу.

№ п/п	Операция	Реагент	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект	Уравнения реакций в ионном виде	Вывод

## № 3

### АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА

Прежде чем приступить к полному анализу вещества, проводят предварительные испытания.

#### Предварительные наблюдения

Обращают внимание на окраску образца и делают предварительные выводы о возможном присутствии или отсутствии окрашенных катионов. Однородные белые кристаллы говорят об отсутствии окрашенных катионов, синие указывают на присутствие солей меди (II), розовые — кобальта (II), марганца (II), зеленые — никеля (II), железа (II), желтые — железа (III), серо-голубые — хрома (III).

#### Исследование образца в пламени

Очищают нихромовую проволоку, погружая в концентрированную соляную кислоту и сильно прокаливая в пламени спиртовки. Захватывают ею немного исследуемого твердого вещества, вносят в пламя спиртовки, наблюдают появляющееся окрашивание (табл. 6).

Таблица 6

**Окрашивание пламени**

Окраска пламени	Металл
Желтая (не видна через синее стекло)	Na
Фиолетовая (через синее стекло кажется пурпурной)	K
Кирпично-красная	Ca
Карминово-красная	Sr
Желто-зеленая	Ba
Зеленая	Cu, Bi
Голубая	Cu, Pb, Sb

**Действие кислот на сухое вещество**

Отбирают из пробирки небольшое количество твердого образца, добавляют 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Если при этом выделяются газы, то по их характеру можно определить анион, входящий в состав вещества.

**Проверка на растворимость в воде**

Небольшое количество пробы проверяют на растворимость в воде. Если проба растворима, то определяют pH раствора с помощью универсального индикатора. Если  $\text{pH} < 2$ , то в растворе присутствуют соли сильных кислот и отсутствуют анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Если  $\text{pH} > 7$ , то в растворе присутствуют соли слабых кислот и сильных оснований:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и др. Нейтральная реакция указывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований.

Окраска полученного раствора указывает на возможное присутствие солей хрома (III), железа (III), железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II).

Таблица 7

**Действие кислот на сухое вещество**

Газ	Характерные признаки	Анион
$\text{CO}_2$	Помутнение известковой воды	$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$
$\text{SO}_2$	Запах горящей серы	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$\text{NO}_2$	Бурые пары	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$
$\text{H}_2\text{S}$	Запах тухлых яиц	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Запах уксуса	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{Br}_2$	Бурые пары	$\text{Br}^-$
$\text{HCl}$	Резкий запах, помутнение раствора $\text{AgNO}_3$	$\text{Cl}^-$

**Проведение анализа**

Около 0,3–0,5 г полученного для анализа вещества растворяют в 10–12 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Разделяют раствор на 3 части для обнаружения катионов, анионов и для проверочных испытаний.

### **Обнаружение катионов**

В отдельных пробах анализируемого раствора определяют при помощи групповых реагентов, катионы каких аналитических групп присутствуют в растворе.

#### **Испытание на катионы I аналитической группы**

В пробирку помещают 3–4 капли исследуемого раствора, прибавляют 2–3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Если осадок не выпадает, то в растворе присутствуют только катионы I аналитической группы:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ . В этом случае в отдельных порциях раствора открывают указанные ионы характерными реакциями.

#### **Испытание на катионы II аналитической группы**

Если при действии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на исследуемый раствор выпадает осадок, то берут новую порцию этого раствора (10–12 капель), помещают в пробирку и прибавляют к ней 2–3 капли 2М раствора соляной кислоты. В случае появления осадка добавляют соляную кислоту до полного осаждения хлоридов II аналитической группы. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой и обнаруживают в нем катионы II аналитической группы:  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$ .

#### **Испытание на катионы III аналитической группы**

В пробирку помещают 2–3 капли анализируемого раствора прибавляют столько же 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают. Выпадение осадка указывает на присутствие в растворе катионов III аналитической группы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ , которые открывают в отдельных порциях первоначального раствора характерными для них реакциями.

#### **Испытание на катионы IV аналитической группы**

Если при действии соляной и серной кислот осадков не образуется, то к 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют избыток раствора  $\text{NaOH}$  (5–6 капель). Растворение первоначально выпавшего осадка свидетельствует о присутствии катионов IV аналитической группы.

#### **Испытание на катионы V аналитической группы**

Если при действии избытка раствора  $\text{NaOH}$  осадок не растворяется, это указывает на присутствие катионов V или VI аналитической группы.

#### **Испытание на катионы VI аналитической группы**

В пробирку помещают 3–4 капли исследуемого раствора, добавляют избыток раствора аммиака. Если осадок растворяется, то в растворе присутствуют катионы VI аналитической группы.

Определив принадлежность катионов к той или иной группе, проводят обнаружение этих катионов дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

Следует иметь в виду, что в растворе не может быть ионов олова, сурьмы и висмута, так как все их соли нерастворимы в воде (см. табл. 17).

### **Обнаружение анионов**

Из анализа исключают те анионы, которые с обнаруженными катионами дают нерастворимые в воде соли.



Анализ анионов можно проводить в том же растворе, что и катионов, если обнаружены катионы I и II аналитических групп, так как эти катионы не мешают обнаружению анионов.

При наличии в растворе всех других катионов необходимо открывать анионы в нейтрализованной содовой вытяжке.

Предварительно в отдельных порциях анализируемого раствора открывают карбонат-ион и ацетат-ион. Затем к ~30 каплям анализируемого раствора осторожно по каплям прибавляют 2М раствор карбоната натрия для нейтрализации раствора до слабощелочной среды, после чего добавляют еще ~30 капель раствора соды. Смесь кипятят около 5 мин на водяной бане, периодически добавляя по каплям дистиллированную воду по мере упаривания раствора, поддерживая объем жидкой фазы приблизительно постоянным. Полученную смесь охлаждают и центрифугируют. Центрифугат отделяют от осадка. К центрифугату осторожно, при перемешивании, по каплям добавляют раствор уксусной кислоты до  $\text{pH} \approx 7$  для удаления избытка карбонат-ионов:



Полученный раствор анализируют на присутствие анионов.

#### **Испытание на анионы I аналитической группы**

В пробирку помещают 2–3 капли нейтрального раствора, добавляют 2 капли раствора  $\text{HNO}_3$  и добавляют 1 каплю раствора  $\text{BaCl}_2$ . Если осадок выпадает, то в растворе присутствуют анионы I аналитической группы.

#### **Испытание на анионы II аналитической группы**

В пробирку помещают 2–3 капли раствора, подкисляют 2 каплями 2М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов II аналитической группы.

#### **Испытание на анионы III аналитической группы**

Если при испытании на анионы I и II аналитических групп осадки не выпали, но, возможно, присутствуют анионы III аналитической группы.

Определив группу, к которой относится анион, выполняют характерные реакции предполагаемых анионов.

### **План оформления отчета**

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Результаты полученных опытных данных занесите в таблицу.

Операция	Исследуемое вещество	Реагент	Наблюдаемый эффект	Уравнение реакции	Вывод
Предварительные испытания					
1. Цвет и форма кристаллов					

*Продолжение табл.*

Операция	Исследуемое вещество	Реагент	Наблюдаемый эффект	Уравнение реакции	Вывод
2. Проба на окрашивание пламени					
3. Растворимость в воде					
4. Действие $\text{H}_2\text{SO}_4$					
5. Определение pH раствора					



**Раздел 3**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

## ЦЕЛИ ИЗУЧЕНИЯ

- Сформировать теоретические представления по основам титриметрического анализа;
- приобрести практические навыки приготовления растворов титрантов и проведения их стандартизации;
- овладеть способом прямого титрования;
- научиться проводить типовые расчеты в титриметрическом анализе.

## Тема 3.1

### ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Студент должен

**знать:**

• основные сведения о титриметрическом анализе, его особенности и преимущества;

- требования к реакциям титриметрического анализа;
- понятие «точка эквивалентности» и способы ее фиксации;
- индикаторы титриметрического анализа;
- классификацию методов титриметрического анализа;
- способы выражения концентрации рабочего раствора;
- растворы с молярной концентрацией эквивалента, молярные растворы;
- титр и титрованные растворы;
- растворы с приготовленным титром и установленным титром;
- исходные вещества, требования к исходным веществам;
- понятие о поправочном коэффициенте;
- стандарт-титр (фиксаналы);
- прямое, обратное титрование и титрование заместителя;
- вычисления в титриметрическом методе;
- измерительную посуду (мерные колбы, пипетки, бюретки и др.);

**уметь:**

- выполнять расчеты в титриметрическом анализе;
- выполнять разные способы титрования;

**владеть:**

- навыками работы с мерной химической посудой;
- математическим аппаратом курса химии;
- навыками работы с учебной и справочной литературой, информационным поиском.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое титриметрический анализ? Достоинства и недостатки титриметрического анализа.

2. Какие требования предъявляют к реакциям, используемым в титриметрическом анализе?
3. Какие способы выражения концентраций используют в титриметрическом анализе?
4. Какой основной закон лежит в основе титриметрического анализа?
5. Что называется точкой эквивалентности? Перечислите способы фиксации точки эквивалентности.
6. Какие вещества называются индикаторами?
7. Как классифицируют методы титриметрического анализа?
8. Дайте определение понятию «титрование». Какие растворы называются с титром приготовленным и титром установленным?
9. Какие вещества называются исходными? Какие требования к ним предъявляют? Приведите примеры таких веществ.
10. Приведите формулировку и математическое выражение понятий «титр», «поправочный коэффициент».
11. Что такое стандарт-титр (фиксанал)? Для чего они используются? Какие вещества выпускаются в фиксаналях?
12. В чем заключается сущность прямого, обратного и заместительного титрования?
13. Какая измерительная посуда используется в титриметрическом анализе?

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

**Титриметрический (объемный) анализ** — метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема раствора реагента, израсходованного на эквивалентное взаимодействие с определяемым веществом.

Особенностью титриметрического анализа является то, что при титровании употребляется не избыток реагента, а его количество, точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества.

Титриметрический метод анализа позволяет быстро и достаточно точно определять содержание большинства химических элементов, отдельные органические и неорганические вещества.

Преимущества титриметрического анализа: быстрота определения; простота оборудования; возможность автоматизации; точность (относительная погрешность 0,1–0,01%).

**Титрование** — это контролируемое добавление раствора реагента известной концентрации к анализируемой системе с целью установления количественного содержания определяемого вещества.

*Требования, которым должна соответствовать аналитическая реакция, протекающая в процессе титрования:*

1) вещества, которые вступают в реакцию, должны взаимодействовать в строго определенных количественных (стехиометрических) соотношениях;

Таблица 8

Классификация методов титрования

Метод титрования	Химическая реакция	Титранты	Индикаторы	Определяемые вещества
<b>Кислотно-основное:</b> <i>ацидиметрия</i> титрант — сильная кислота; <i>алкалиметрия</i> титрант — сильное основание	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Растворы сильных кислот, щелочей	Метилрот, метилоранж, фенолфталеин и др.	Кислоты (сильные и слабые), основания (сильные и слабые), соли, подвергающиеся гидролизу
<b>Окислительно-восстановительное:</b> <i>оксидиметрия</i> титрант — окислитель <i>редуктометрия</i> титрант — восстановитель	$\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 = \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$	Растворы $\text{KMnO}_4$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{I}_2$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Раствор $\text{KMnO}_4$ , дифениламин, дифениламин-сульфоновая кислота, раствор крахмала и др.  Эриохром черный Т и кислотный хром темно-синий, мурексид, ксиленовый оранжевый и др.	Окислители и восстановители
<b>Комплексометрическое</b>	$\text{M} + n\text{L} = \text{ML}_n$	Трилон Б		Катионы металлов
<b>Осадительное</b>	$\text{T} + \text{X} = \text{TX} \downarrow$	Растворы $\text{AgNO}_3$ , $\text{KSCN}$ или $\text{NH}_4\text{SCN}$	Растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , дифенилкарбозон	Анионы $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ и др.



2) реакция должна протекать быстро и количественно (быть практически необратимой);

3) реакция по возможности должны протекать при комнатной температуре;

4) точка эквивалентности должна фиксироваться резко и точно;

5) титрование не должно сопровождаться побочными реакциями.

Цель любого титрования — фиксирование точки эквивалентности.

**Точка эквивалентности** — это момент титрования, при котором количество прибавленного титранта становится химически эквивалентным количеству определяемого вещества.

Состояние эквивалентности при титровании можно определить с помощью индикатора или с помощью физико-химических методов анализа.

**Индикатор** — это вещество, добавляемое в систему, участвующее в реакции и вызывающее заметные на глаз изменения (цвет, появление осадка и т. д.) в момент наступления состояния эквивалентности.

Как правило, индикаторами являются соединения ароматического ряда, молекулы которых содержат несколько функциональных групп (заместителей). Известно множество подобных соединений, но только некоторые из них можно применять в качестве цветных индикаторов.

#### **Классификация методов**

В зависимости от типа используемых реакций различают 4 основных метода титрования (табл. 5).

**Исходный раствор (титрант, стандартный раствор)** — раствор аналитического реагента с точно известной концентрацией, применяемый для нахождения количественного содержания определяемого вещества в растворе.

**Рабочий раствор (вторичный стандартный раствор)** — это раствор, концентрация которого установлена стандартизацией.

**Стандартизация** — процесс определения точной концентрации титранта титрованием ранее стандартизированного раствора или установочного вещества.

#### **Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе**

**Молярная концентрация вещества в растворе  $c(X)$**  — величина, равная отношению количества растворенного вещества  $n(X)$  к объему раствора  $V_{p-ра}$ :

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ра} (л)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{p-ра} (л)} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V_{p-ра} (мл)} .$$

Молярная концентрация вещества в растворе показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора. В СИ основной единицей молярной концентрации является моль/м<sup>3</sup>. На практике используется единица моль/дм<sup>3</sup> (внесистемная единица — моль/л).

**Молярная концентрация эквивалента вещества  $X$ ,  $c(1/zX)$ ,  $c_{эkv}(X)$**  — величина, равная отношению количества вещества эквивалента  $n(1/zX)$  в растворе к объему этого раствора:

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

где  $n(1/zX)$  — количество вещества эквивалента, т. е. это количество вещества  $X$ , в котором условными единицами являются эквиваленты, моль;  $M(1/zX)$  — молярная масса эквивалента вещества  $X$ , г/моль.

Единица измерения молярной концентрации эквивалента вещества  $X$  в СИ — моль/м<sup>3</sup>, допускается моль/л.

Этот способ выражения концентрации вещества в растворе применяется в титриметрическом анализе.

**Титр растворенного вещества  $T(X)$**  — это масса (г) растворенного вещества  $X$ , содержащаяся в одном миллилитре (см<sup>3</sup>) раствора:

$$T(X) = \frac{m(A)}{V_{\text{р-ра}}}.$$

Титр — внесистемная единица, измеряется в г/см<sup>3</sup>, допускается запись г/мл (1 мл = 1 см<sup>3</sup>).

**Поправочный коэффициент  $F$  (или  $K$ )** — число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации  $c_{\text{экв.}}(X)_{\text{пр}}$  вещества  $X$  в растворе к его заданной (теоретической) концентрации  $c_{\text{экв.}}(X)_{\text{теор.}}$ .

$$F = \frac{c(1/zT)_{\text{пр.}}}{c(1/zT)_{\text{теор.}}} = \frac{T(T)_{\text{пр.}}}{T(T)_{\text{теор.}}} = \frac{t(T/X)_{\text{пр.}}}{t(T/X)_{\text{теор.}}}.$$

При применении приготовленного раствора можно во всех расчетах использовать теоретическую концентрацию, вводя поправочный коэффициент, что упрощает проведение расчетов.

Государственная фармакопея рекомендует готовить стандартные растворы с поправочным коэффициентом в пределах 0,98–1,02.

**Приготовление рабочих растворов.** Для приготовления рабочих растворов (вторичных стандартов) вещество, масса которого приблизительно соответствует рассчитанной, взвешивают на технических весах (или отмеряют мерным цилиндром), растворяют и разбавляют до определенного объема. Точную концентрацию раствора устанавливают титрованием с помощью раствора первичного стандарта.

**Титрованными растворами** называются растворы точно известной концентрации.

**Приготовление титрованных растворов. Первый способ:** рассчитанную точную навеску вещества из весового стаканчика (бюкса) количественно переносят в мерную колбу (взвешенное вещество осторожно пересыпают через сухую воронку в колбу); многократно промывают стенки бюкса над воронкой струей воды из промывалки, омывают дистиллированной водой воронку и убирают ее. Наливают растворитель в колбу до одной трети или половины ее объема

и, не закрывая пробкой, перемешивают раствор до полного растворения навески круговыми движениями. Затем колбу до метки наполняют водой (растворителем). Такие растворы называются приготовленными.

*Второй способ:* точную концентрацию раствора устанавливают путем его титрования стандартным раствором точно известной концентрации.

Для отбора проб определяемого вещества для анализа используют:

а) метод отдельных навесок: берут отдельные близкие по величине навески исходного или определяемого вещества и, растворив каждую из них в произвольном объеме воды, оттитровывают титрантом, не обращая внимания на объем полученного раствора.

б) метод пипетирования: берут относительно большую навеску определяемого вещества или точный объем концентрированного раствора этого вещества и пробу растворяют или разбавляют в мерной колбе. Для каждого титрования отбирают пипеткой часть (долю) этого раствора. При использовании этого метода из одной навески определяемого вещества можно оттитровать несколько аликвотных частей, что позволяет более точно определить эквивалентный объем титранта.

К анализируемой пробе, приготовленной одним из указанных методов, помещенной в колбу для титрования, прибавляют 1–2 капли индикатора и постепенно добавляют из бюретки титрант при постоянном перемешивании до изменения цвета индикатора, свидетельствующего о наступлении состояния эквивалентности. Отсчитывают по шкале бюретки объем израсходованного титранта и записывают его значение в рабочий протокол. Для получения достоверных результатов титрование повторяют до получения трех результатов, отличающихся друг от друга не более чем на  $\pm 0,01$  мл. По полученным результатам рассчитывают средний объем титранта, пошедший на титрование. Затем по расчетным формулам определяют концентрацию исследуемого раствора.

**Исходные вещества (стандарт, установочное вещество)** — химические соединения, используемые для приготовления раствора с точно известной концентрацией (первичный стандарт), должна удовлетворять ряду требований:

1) иметь кристаллическую структуру и строго отвечать определенной химической формуле;

2) химический состав вещества должен соответствовать его формуле;

3) должны легко подвергаться очистке (без разложения при нагревании);

4) не должны быть гигроскопичными, но достаточно хорошо растворяться;

5) растворы не должны изменять концентрацию при хранении и соприкосновении с воздухом;

6) желательно, чтобы исходное вещество имело относительно большую молярную массу (тогда ошибка взвешивания незначительна).

Число таких веществ ограничено. Для метода нейтрализации используют декагидрат тетрабората натрия (бура)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (для определения концентрации титрантов — кислот), дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (титранты — щелочи); для метода оксидиметрии — дигидрат щавелевой кислоты и дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , а в методе осаждения — хлорид натрия  $\text{NaCl}$  и др.

**Стандарт-титр (фиксанал)** — запаянная ампула, содержащая точное количество химически чистого вещества, взятого или в виде навески, или в виде его раствора, предназначен для быстрого приготовления раствора с заранее известной концентрацией. На каждой ампуле имеется надпись, показывающая, какое вещество и в каком количестве (моль-эквивалентов) находится в ампуле. Обычно содержимое одной ампулы рассчитано на приготовление 1 дм<sup>3</sup> 0,1 н. раствора.

В таких ампулах выпускают различные рабочие вещества как в виде растворов (например, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, NaOH, KOH, I<sub>2</sub> и др.), так и в кристаллическом виде (например, KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и др.).

**Титрование** — процесс определения вещества, при котором к нему постепенно прибавляют небольшие порции реагирующего с ним другого вещества до того момента, пока все определяемое вещество не вступит в реакцию. Реагент, используемый для титрования, называется *титрантом*.

**По способу выполнения различают несколько видов титрования**

**Прямое титрование** — титрование, при котором к раствору определяемого вещества непосредственно прибавляют из бюретки раствор титранта до состояния эквивалентности. В этом случае расчет концентрации определяемого вещества в растворе проводят по формуле

$$c(1/z_A) \cdot V(A) = c(1/z_B) \cdot V(B).$$

**Обратное титрование (титрование по остатку)** — титрование непрореагировавшего вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

**Заместительное титрование (косвенное титрование, титрование заместителя)** — титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно или реагирует, но не в стехиометрическом соотношении, а определяется косвенно в результате использования стехиометрически протекающей реакции с образованием другого вещества, количественно реагирующего с титрантом.

В зависимости от приема отбора проб определяемого вещества для анализа используют:

а) *метод отдельных навесок*. При использовании метода отдельных навесок берут отдельные близкие по величине навески исходного или определяемого вещества и, растворив каждую из них в произвольном объеме воды, оттитровывают титрантом, не обращая внимания на объем полученного раствора);

б) *метод пипетирования*. При использовании метода пипетирования берут относительно большую навеску определяемого вещества или точный объем концентрированного раствора этого вещества и пробу растворяют или разбавляют в мерной колбе. Для каждого титрования отбирают пипеткой часть (долю) этого раствора. При использовании этого метода из одной навески определяемого вещества можно оттитровать несколько аликвотных частей, что позволяет более точно определить эквивалентный объем титранта.

В основе всех количественных расчетов при титриметрических методах лежит **закон эквивалентов**.

В химических реакциях число моль эквивалентов всех веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в ней, всегда равно между собой.

Если при титровании протекает реакция  $aA + eB = cC + dD$ , то закон эквивалентов будет иметь вид:

$$n(1/zA) = n(1/zB) = n(1/zC) = n(1/zD).$$

Если определяемое вещество (A) взято методом пипетирования, то закон эквивалентов будет иметь вид:

$$c(1/zA) \cdot V(A) = c(1/zB) \cdot V(B),$$

где  $c(1/zA) \cdot V(A)$  — число моль эквивалентов определяемого вещества;  $c(1/zB) \cdot V(B)$  — число моль эквивалентов титранта.

Для расчета массы определяемого вещества  $m(A)$  используют формулу

$$m(A) = \frac{c(1/zB) \cdot V(B) \cdot M(1/zA) \cdot V_{\text{колбы}}(\text{л})}{V_{\text{пробы}}(A)},$$

где  $c(1/zB)$  — молярная концентрация эквивалента титранта;  $V(B)$  — эквивалентный объем титранта;  $M(1/zA)$  — молярная масса эквивалента определяемого вещества;  $V_{\text{колбы}}$  — объем мерной колбы, в которой приготовили раствор определяемого вещества;  $V_{\text{пробы}}(A)$  — объем аликвоты раствора определяемого вещества.

**Аликвота (аликвотная доля)** — точно измеренная кратная часть образца (объем раствора), взятая для анализа, которая сохраняет свойства основного образца. Как правило, отбирается пипеткой, и ее объем обычно обозначается символом  $V_{\text{п}}$ .

Если определяемое вещество (A) взято методом отдельных навесок, то закон эквивалентов будет иметь вид:

$$\frac{m(A)}{M(1/zA)} = c(1/zB) \cdot V(B),$$

где  $m(A)$  — масса определяемого вещества;  $V(B)$  — объем титранта определяют по результатам титрования взятой навески, растворенной в произвольном объеме растворителя (чаще воды).

Зная молярную концентрацию эквивалента титранта, рассчитывают массу определяемого вещества  $m(A)$ .

Титриметрический анализ основан на точном измерении объемов растворов титранта и определяемого вещества. Для измерения объемов жидкостей пользуются сосудами определенной вместимости, называемыми мерной посудой. Вместимость измеряют в литрах (л) и его долях — миллилитрах ( $1 \text{ мл} = 0,001 \text{ л}$ ) в метрической системе единиц. В СИ объем измеряют в кубических метрах ( $\text{м}^3$ ) и его долях ( $\text{дм}^3$ ,  $\text{см}^3$ ). На практике 1 л считают равным  $1 \text{ дм}^3$ , 1 мл — равным  $1 \text{ см}^3$ .

В титриметрическом анализе широко применяют специальную мерную посуду.

**Мерные колбы** представляют собой плоскодонные колбы с длинным узким горлышком, на котором нанесена круговая метка. На колбе обозначены ее объем и температура, при которой измерялась вместимость колбы (рис. 2).

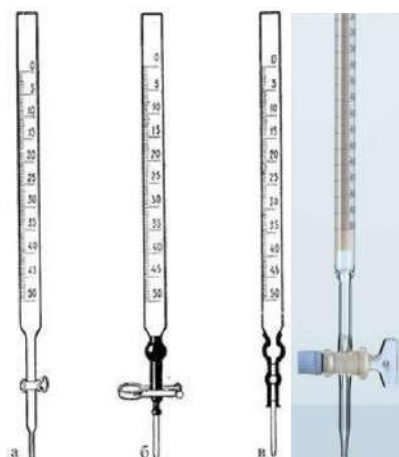


Рис. 2. Мерные колбы

**Бюретки** — длинные узкие стеклянные трубки, калиброванные по длине на кубические сантиметры и их десятые доли с нулевым делением вверху (рис. 3). Нижняя часть бюретки заканчивается суженным концом, на котором имеется шлифованный кран или при помощи резиновой трубки присоединена оттянутая в капилляр стеклянная трубка. Резиновую трубку закрепляют металлическим зажимом или вставляют стеклянный шарик, диаметр которого должен быть немного больше внутреннего диаметра трубки. Для измерения небольших объемов (от 5 мл до десятых долей миллилитра) используют микробюретки (рис. 4).

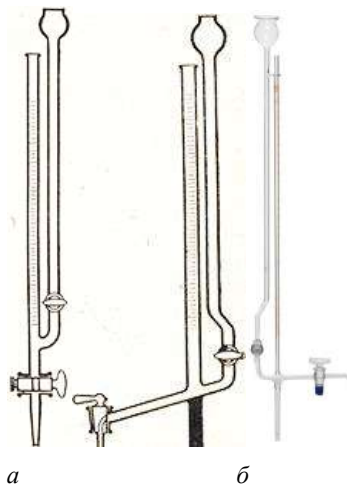
**Пипетка** представляет собой длинную стеклянную трубку с оттянутым концом объемом от 1 до 100 см<sup>3</sup>. На пипетке указаны ее объем и температура, при которой измерялся объем. На верхнем конце трубки нанесена кольцевая метка, до которой набирают отмеренную жидкость. Пипетки небольшой емкости от 1 до 10 см<sup>3</sup> выпускают градуированными (по всей длине пипетки нанесены деления, указывающие объем в долях кубического сантиметра) (рис. 5). Такими пипетками можно отмерить любой объем жидкости в пределах градуировки. Пипетки применяют для точного отмеривания небольших объемов исследуемых или стандартных растворов, хранят пипетки в специальном штативе (рис. 6).

**Мензурки, цилиндры.** Для отмеривания вспомогательных растворов, объемы которых не учитывают при вычислении результатов анализа, применяют цилиндры и мензурки (рис. 7). Очень удобны для работы цилиндры, калиброванные одновременно на вливание (снизу вверх) и на выливание (сверху вниз).



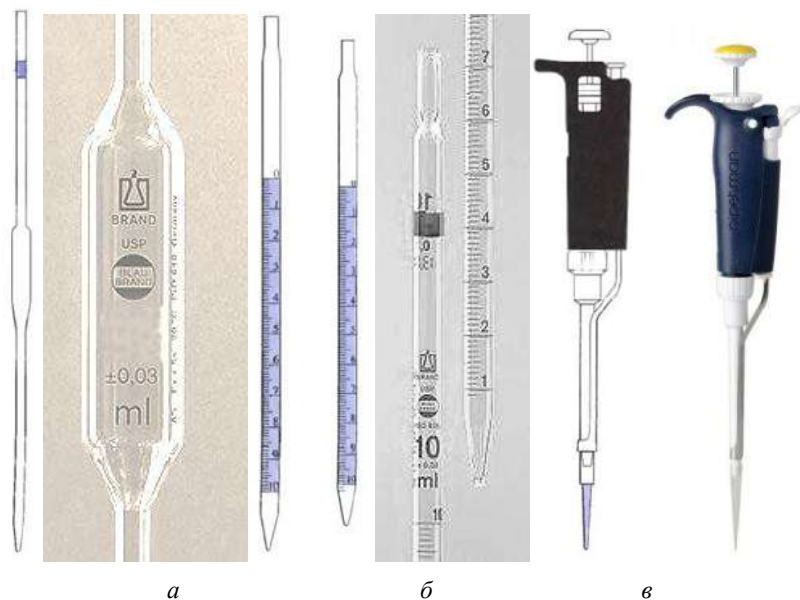
**Рис. 3. Бюретки:**

- a* — со стеклянным краном;  
*б* — с металлическим зажимом;  
*в* — со стеклянным шариком.



**Рис. 4. Микробюретки:**

- a* — с прямым краном;  
*б* — с боковым краном.



**Рис. 5. Пипетки:**

- a* — определенного объема (пипетки Мора);  
*б* — градуированные пипетки;  
*в* — автоматическая пипетка.



Рис. 6. Штативы для пипеток



Рис. 7. Цилиндры (а) и мензурки (б)

## ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

### ЗАДАЧА № 1

Из 2,5912 г буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) приготовили 200,00  $\text{см}^3$  раствора. Рассчитайте для этого раствора молярную концентрацию.

**Решение.**

Молярная концентрация — это количество молей вещества, содержащееся в 1  $\text{дм}^3$  раствора.

$$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{(\text{р-ра})}};$$

$$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,5912 \text{ г}}{381,372 \text{ г/моль} \cdot 0,200 \text{ дм}^3} = 0,03397 \text{ моль/дм}^3.$$

**Ответ:**  $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,03397 \text{ моль/дм}^3$ .



### ЗАДАЧА № 2

Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора оксалата натрия, массу которой 1,458 г растворили в 200,00 см<sup>3</sup> раствора.

Р е ш е н и е.

Молярная концентрация эквивалента — это количество молей эквивалентов вещества, содержащееся в 1 дм<sup>3</sup> раствора.

Фактор эквивалентности:

$$f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2.$$

$$c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / M(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) V_{\text{р-ра}};$$

$$c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,458 \text{ г} / 1/2 \cdot 134 \text{ г/моль} \cdot 0,200 \text{ дм}^3;$$

$$c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1088 \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{Ответ: } c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1088 \text{ моль/дм}^3.$$

### ЗАДАЧА № 3

Определить титр 1 дм<sup>3</sup> раствора гашеной извести с молярной концентрацией гидроксида кальция 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

Р е ш е н и е.

Рассчитываем массу гидроксида кальция:

$$c(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

отсюда

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = c(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot V_{\text{р-ра}};$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,01 \text{ моль/дм}^3 \cdot 74 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ дм}^3 = 0,7400 \text{ г};$$

$$T(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,7400 \text{ г}}{1000 \text{ см}^3} = 0,00074 \text{ г/см}^3.$$

$$\text{Ответ: } T(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,00074 \text{ г/см}^3.$$

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитайте массу нитрата натрия, необходимую для приготовления 300 мл 0,2М раствора.

$$\text{Ответ: } m(\text{NaNO}_3) = 5,1 \text{ г}.$$

2. Рассчитайте массу навески декагидрата тетрабората натрия, необходимую для приготовления 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05 моль/л.

$$\text{Ответ: } 0,955 \text{ г}.$$

3. В каком объеме (см<sup>3</sup>) следует растворить 2,7640 г калия карбоната, чтобы получить раствор с молярной концентрацией соли 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>?

$$\text{Ответ: } 200 \text{ см}^3.$$

4. Какую массу навески оксалата натрия следует взять для приготовления 250 см<sup>3</sup> раствора с молярной концентрацией эквивалента кислоты 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>?

Ответ: 1,675 г.

5. Раствор щавелевой кислоты приготовлен из навески массой 1,2607 г в мерной колбе емкостью 200,0 см<sup>3</sup>. Рассчитайте его молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр.

Ответ: 0,0500 моль/дм<sup>3</sup>; 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>; 0,006303 г/см<sup>3</sup>.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. Титриметрический анализ — это метод количественного анализа, основанный на:

- а) точном измерении объема определяемого вещества;
- б) точном измерении объема титранта;
- в) точном измерении объема раствора реагента, необходимого для эквивалентного взаимодействия с определяемым веществом.

1) а;

2) б;

3) в.

2. Точность титриметрического анализа зависит от:

- а) точности измерения объемов реагентов;
- б) правильности приготовления титрантов;
- в) правильного выбора индикатора.

1) а, в;

2) б, в;

3) а, б, в.

3. Рабочий раствор NaOH (KOH) по точной навеске приготовить нельзя вследствие:

- а) его взаимодействия с CO<sub>2</sub>;
- б) его взаимодействия с парами H<sub>2</sub>O;
- в) его нестойкости.

1) а, б;

2) а, б, в;

3) б, в.

4. При титровании методом отдельных навесок:

- а) навеска анализируемой пробы растворяется в объеме мерной колбы, затем пипеткой отбирается точный объем и оттитровывается;
- б) навеска пробы растворяется в колбе для титрования в произвольном объеме растворителя и оттитровывается;
- в) навеска пробы растворяется в точном объеме растворителя и оттитровывается;
- г) из мерной колбы отбирается приблизительный объем и оттитровывается.

5. В основе титриметрического анализа лежит закон:

- а) сохранения массы;
- б) эквивалентов;
- в) кратных отношений;
- г) постоянства состава.

1) а;

2) б;

3) а, в;

4) б, г.

6. Титрование — это:

- а) контролируемое добавление титранта к анализируемой системе;
- б) добавление раствора анализируемого вещества к раствору известной концентрации;
- в) произвольное приливание стандартного раствора в присутствии индикатора до изменения окраски;
- г) произвольное добавление титранта к анализируемой системе.

7. Титрант — это раствор:

- а) концентрацию которого надо определить титрованием;
- б) с точно известной концентрацией;
- в) применяющейся для нахождения количества определяемого вещества;
- г) изменяющий окраску индикатора в определенном интервале рН.

1) а, в;

2) б, в;

3) а, г;

4) б, г.

8. Индикатор — это:

- а) вещество, необходимое для определения конца титрования;
- б) сложная органическая кислота;
- в) вещество, участвующие в реакции, вызывающее заметные на глаз изменения в состоянии эквивалентности;
- г) сложное органическое основание.

1) а, в;

2) б, в;

3) а, г;

4) б, г.

9. Установите соответствие между методом титриметрического анализа и типом реакции.

*Метод титриметрического анализа*

*Тип реакции*

- 1. Оксидиметрия;
- 2. Комплексометрия;
- 3. Метод осаждения;
- 4. Метод кислотно-основного титрования.

- а)  $T^+ + X^- = TX\downarrow$ ;
- б)  $HA + B = A^- + HB^+$ ;
- в)  $Red_1 + Ox_2 = Ox_1 + Red_2$ ;
- г)  $M + nL = ML_n$ .

**10.** Классификация методов титриметрического анализа основана на:

- а) применении определенного вида индикатора;
- б) использовании конкретного способа титрования;
- в) типах реакций, лежащих в основе определения;
- г) применении определенного титранта.

## Тема 3.2

# МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Студент должен

**знать:**

- основное уравнение метода;
- рабочие растворы;
- стандартные растворы;
- индикаторы;
- методы ацидиметрии и алкалиметрии;
- порядок и технику титрования;
- использование метода при анализе лекарственных веществ;

**уметь:**

- готовить растворы титрантов и проводить их стандартизацию в методе кислотно-основного титрования;
- выполнять расчеты массы стандартного вещества и объема концентрированного раствора, необходимых для приготовления титранта;
- расчет концентрации титранта при его стандартизации;

**владеть:**

- навыками работы с мерной химической посудой;
- математическим аппаратом курса химии;
- навыками работы с учебной и справочной литературой;
- информационным поиском.

## УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключается сущность метода кислотно-основного титрования? Приведите основное уравнение метода.
2. Какие рабочие растворы применяются в кислотно-основном титровании?
3. Какие стандартные вещества используются в кислотно-основном титровании?

4. Индикаторы кислотно-основного титрования. Требования к ним. Приведите примеры.
5. В чем сущность ацидиметрии? Какие титранты используются в ацидометрии?
6. В чем сущность алкалиметрии? Какие титранты используются в ацидометрии?
7. Приведите порядок процесса титрования.
8. Использование метода кислотно-основного титрования при анализе лекарственных веществ.

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

**Кислотно-основное титрование** — быстрый и достаточно точный метод количественного анализа веществ, обладающих кислотными или основными свойствами.

Метод кислотно-основного титрования основан на реакции нейтрализации:

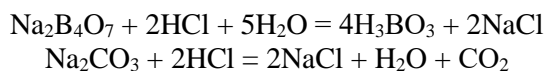


В зависимости от титранта различают ацидиметрическое и алкалиметрическое титрование.

**Ацидиметрия** — метод определения сильных и слабых оснований, солей слабых кислот, основных солей и других соединений, обладающих основными свойствами, путем титрования их стандартным раствором *сильной кислоты*.

Титрантами являются растворы сильных кислот (например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), определяемыми веществами — сильные и слабые основания, соли слабых кислот, основные соли, обладающие основными свойствами. Растворы кислот готовят разбавлением более концентрированных растворов с последующей стандартизацией по карбонату натрия или по декагидрату тетраборату натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

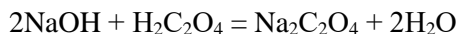
Раствор  $\text{HCl}$  нельзя приготовить по точной навеске исходного вещества из-за его летучести, поэтому титрант готовят приблизительной концентрации разбавлением концентрированного раствора, а затем стандартизируют по декагидрату тетрабората натрия (бура —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или карбонату натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). В основе стандартизации лежат следующие реакции:



На практике широко используется приготовление титрантов  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из фиксаналов. Дополнительная стандартизация таких растворов не требуется.

**Алкалиметрия** — метод определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований путем титрования их стандартным раствором *сильного основания*.

Основными титрантами являются растворы гидроксида натрия (NaOH) или гидроксида калия (KOH). Эти растворы нельзя приготовить по точной навеске вследствие их взаимодействия с углекислым газом и поглощением паров воды из воздуха, поэтому титрант готовят приблизительной концентрации, разбавляя водой 50%-ный раствор (растворимость карбоната натрия в концентрированном растворе NaOH мала), а затем стандартизируют его по дигидрату щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). В основе стандартизации лежит реакция



Раствор щелочи можно приготовить и из фиксаналов, но с обязательной последующей стандартизацией.

Реакции между кислотами и основаниями, как правило, не сопровождаются какими-либо внешними эффектами, но в процессе титрования изменяется pH среды, причем вблизи состояния эквивалентности наблюдается резкое изменение pH раствора при минимальном добавлении (1–2 капли) титранта.

Для установления состояния эквивалентности используют кислотно-основные индикаторы (метилоранж, фенолфталеин и т. д.).

Определение конечной точки титрования (КТТ) в методе кислотно-основного титрования основано на резком изменении pH раствора, которое наблюдается вблизи **точки эквивалентности** (ТЭ). Значение pH в точке эквивалентности зависит от силы реагирующих кислоты и основания. При титровании сильной кислоты сильным основанием это значение равно 7; если сильной кислотой титруют слабое основание, точка эквивалентности лежит в слабокислой среде; в случае титрования сильным основанием слабой кислоты — в слабощелочной. Так как кислотно-основная реакция не сопровождается внешним эффектом (изменением окраски раствора), точку эквивалентности определяют с помощью кислотно-основных индикаторов, окраска которых зависит от pH. Выбирая индикатор, интервал перехода окраски которого лежит вблизи точки эквивалентности (в пределах скачка титрования), можно достаточно точно определить конец реакции.

**Кривая кислотно-основного титрования** — это графическая зависимость pH раствора от объема добавленного титранта. Строится в координатах pH–V(T).

Прямое кислотно-основное титрование применяют при определении кислот и оснований различной силы, хорошо растворимых в воде или в подходящем растворителе, если условия титрования позволяют достаточно точно зафиксировать окончание реакции.

Если титруются очень слабые кислоты и основания или вещества, не обладающие кислотно-основными свойствами, плохо растворимые в воде, то прямое титрование невозможно, тогда применяется обратное или заместительное титрование.

Процесс титрования, в котором используется мерная посуда (бюретка, пипетка, мерные колбы), требует соблюдения определенных правил и установленной техники.

## Правила и техника работы с бюреткой

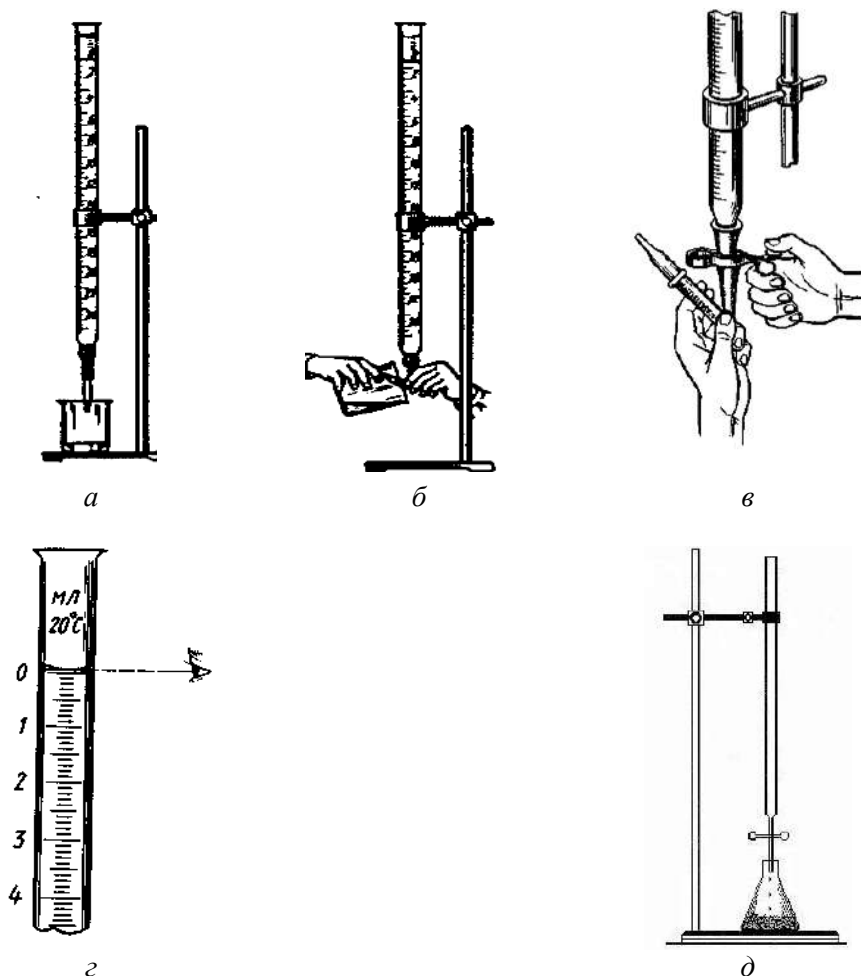


Рис. 8. Приемы работы с бюреткой

1. Перед началом работы бюретку тщательно промывают и укрепляют вертикально в штативе (рис. 8а).

Из хорошо вымытой бюретки (как и другой химической посуды) жидкость должна стекать, не оставляя капель на внутренней поверхности.

2. Дважды ополаскивают бюретку небольшой порцией раствора, который в ней будет находиться, сливая его в стакан для слива. Затем через верхнюю ее часть наливают раствор, чтобы его уровень был выше нулевой метки.

3. Удаляют пузырьки воздуха из нижнего оттянутого конца бюретки. Для этого его сгибают кверху под углом  $\sim 45^\circ$  и выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален (рис. 8б, в). (Из микробюретки воздух отсасывают с помощью груши.)



4. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нулевое деление (рис. 8г).

5. Для титрования опускают оттянутый конец бюретки в коническую колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и почти весь находился в горле колбы по высоте (рис. 8д).

6. Проводят титрование, для чего, нажимая левой рукой на резиновую трубку сбоку от шарика, сливают жидкость из бюретки в колбу, вращая ее кругообразными движениями правой рукой. Сначала раствор из бюретки (титрант) сливают тонкой струйкой, а когда окраска индикатора в месте падения капель титранта начинает изменяться, раствор приливают по каплям.

**Обратите внимание!** Капли раствора из бюретки не должны оставаться на стенках колбы, а попадать непосредственно в раствор. Титрование прекращают, когда наступает резкое изменение окраски индикатора от добавления одной капли титранта, и сразу же записывают объем израсходованного раствора.

7. Титрование повторяют не менее трех раз, каждый раз устанавливая уровень жидкости в бюретке на нулевое деление. Для расчета берется средний результат.

8. После окончания работы раствор из бюретки сливают, бюретку промывают несколько раз дистиллированной водой.

### Правила и техника работы с пипеткой

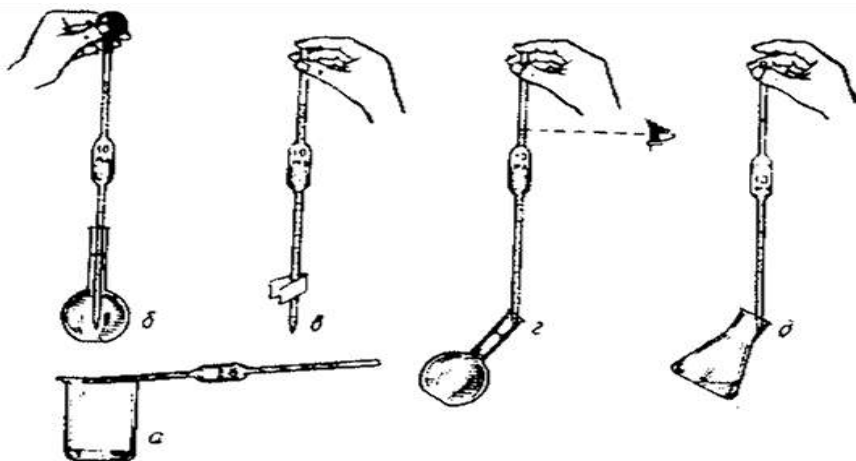


Рис. 9. Приемы работы с пипеткой

1. Чисто вымытую пипетку дважды ополаскивают небольшими порциями раствора, точный объем которого отбирают для анализа. Для этого в пипетку с помощью резиновой «груши» набирают раствор до тех пор, пока уровень жидкости не поднимется до расширенной части пипетки. Затем закрывают верхний конец пипетки указательным пальцем, вынимают пипетку из колбы, придают ей горизонтальное положение (рис. 9а), и, вращая пипетку, смачивают внутреннюю

поверхность ее выше метки, раствор сливают в стакан для слива через нижний конец пипетки.

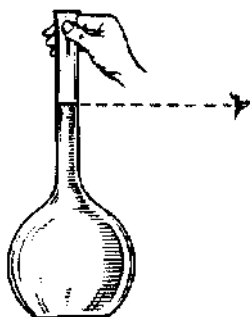
2. Отбирают аликвотную долю раствора.

**Аликвотная доля (аликвота)** — это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Как правило, отбирается пипеткой, и ее объем обычно обозначается символом  $V_{\text{п}}$ . Для отбора аликвоты раствора применяют те же приемы, что и в пункте 1, только раствор всасывают до уровня, превышающего метку (рис. 9б). Закрывают верхний конец пипетки указательным пальцем, вынимают ее из раствора (рис. 9в).левой рукой берут мерную колбу с раствором и держат ее в слегка наклонном положении, а правой рукой приставляют нижний конец пипетки к внутренней стенке колбы. Слегка приоткрывают указательный палец и дают возможность раствору плавно стечь до тех пор, пока нижний край мениска не будет на уровне метки (рис. 9г), затем быстро прижимают палец и переносят раствор в другую химическую посуду.

3. Пипетку держат вертикально правой рукой, прикасаясь нижним концом ее к стенке колбы, открывают верхний конец пипетки (рис. 9д) и дают возможность раствору вытечь.

**Обратите внимание!** Объем пипетки рассчитан на свободное вытекание жидкости, поэтому нельзя выдувать или стряхивать небольшую часть раствора, которая остается в пипетке. Для удаления оставшегося раствора в кончике пипетки им прикасаются к стенке сосуда и ждут несколько секунд. По окончании работы пипетку ополаскивают несколько раз водопроводной водой, а затем — дистиллированной и ставят в штатив.

### Правила и техника работы с мерной колбой



**Рис. 10.** Измерение объема раствора мерной колбой

Мерные колбы предназначены для измерения объема, приготовления стандартных растворов, а также для разбавления анализируемых проб.

Раствор, находящийся в колбе, доводят до метки в несколько приемов:

1) наливают растворитель до 1/3 или 1/2 вместимости колбы и, не закрывая пробкой, круговыми движениями перемешивают содержимое колбы;

2) затем осторожно приливают тонкой струйкой растворитель из промывалки, немного не доводя до метки;

3) последние порции растворителя приливают из капельницы или промывалки до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не сольется с линией метки.

При оценке объема глаза исследователя должны располагаться на одной горизонтали с мениском жидкости (рис. 10). При заполнении колбы раствором до метки объем раствора соответствует указанной вместимости колбы при 20°C.

### **Использование метода кислотно-основного титрования при анализе лекарственных веществ**

Методы кислотно-основного титрования используют для определения многих лекарственных веществ.

Ацидиметрией количественно определяют лекарственные вещества: бензоат натрия, салицилат натрия, ряд барбитуратов, алкалоиды (кодеин, кофеин, резерин), соли органических оснований (адреналин, нафтизин, фосфат кодеина) и др.

Алкалиметрией определяют лекарственные вещества, представляющие собой неорганические и органические кислоты (соляная, борная, лимонная, салициловая, аминокислоты) барбитуратов, гидрохлоридов, органических оснований (димедрол, промедол), алкалоидов (папаверин, эфедрин), витаминов и других веществ.

## **ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ**

### **ЗАДАЧА № 1**

На титрование 10,00 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия пошло 9,60 мл раствора HCl. Вычислите молярную концентрацию HCl в растворе.

**Р е ш е н и е.**

1. Записываем закон эквивалентов:

$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

2. Вычисляем  $c(\text{HCl})$  по формуле

$$c(\text{HCl}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)}{V_{\text{сп}}(\text{HCl})}$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 10,00}{9,60} = 0,1042 \text{ моль/л}$$

**Ответ:**  $c(\text{HCl}) = 0,1042 \text{ моль/л}$ .

## ЗАДАЧА № 2

Навеска КОН растворена в мерной колбе на 200 мл. Вычислите массу КОН в растворе, если на титрование 10,00 мл этого раствора израсходовано 12,40 мл раствора HCl с  $T(\text{HCl}) = 0,00420$  г/мл.

Р е ш е н и е.

1. Выражаем  $T(\text{HCl})$  через  $c(\text{HCl})$  по формуле

$$T(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000},$$

отсюда

$$c(\text{HCl}) = \frac{T(\text{HCl}) \cdot 1000}{M(\text{HCl})}; \quad c(\text{HCl}) = \frac{0,00420 \cdot 1000}{36,5} = 0,1151 \text{ моль/л.}$$

2. Вычисляем  $c(\text{KOH})$ , используя закон эквивалентов:

$$c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{тит}}(\text{HCl}) = c(\text{KOH}) \cdot V_{\text{тит}}(\text{KOH}),$$

где  $V_{\text{тит}}(\text{KOH})$  — объем раствора КОН, взятый для титрования;  $V_{\text{тит}}(\text{HCl})$  — объем раствора HCl, пошедший на эквивалентное взаимодействие с КОН.

$$c(\text{KOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{тит}}(\text{HCl})}{V_{\text{тит}}(\text{KOH})};$$

$$c(\text{KOH}) = \frac{0,1151 \cdot 12,40}{10,00} = 0,1427 \text{ моль/л.}$$

3. Вычисляем массу КОН, содержащуюся в 200 мл раствора, используя формулу:

$$c(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH}) \cdot 1000}{M(\text{KOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$m(\text{KOH}) = \frac{c(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000};$$

$$m(\text{KOH}) = \frac{0,1427 \cdot 56 \cdot 200}{1000} = 1,5982 \text{ (г)}.$$

Ответ:  $m(\text{KOH}) = 1,5982$  г.

## ЗАДАЧА № 3

Вычислите массовую долю КОН в исследуемом растворе, если на титрование навески КОН массой 0,8864 г, содержащей индифферентные примеси, израсходовано 30,60 мл 0,5М раствора HCl.

Р е ш е н и е.

1. Записываем закон эквивалентов и вычисляем массу КОН:

$$\frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \Rightarrow m(\text{KOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{KOH})}{1000},$$

где  $V(\text{HCl})$  — объем раствора HCl, пошедший на титрование.

$$m(\text{KOH}) = \frac{0,5 \cdot 30,60 \cdot 56}{1000} = 0,8568 \text{ г.}$$

2. Вычисляем массовую долю KOH в навеске:

$$\omega(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH}) \cdot 100\%}{m_{\text{навески}}(\text{KOH})}; \quad \omega(\text{KOH}) = \frac{0,8568 \cdot 100}{0,8864} = 96,66\%.$$

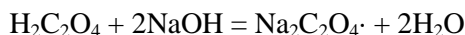
Ответ:  $w(\text{KOH}) = 96,66\%$ .

#### ЗАДАЧА № 4

На титрование навески щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,2532 г израсходовано 20,50 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию раствора NaOH.

Р е ш е н и е.

1. Запишем уравнение реакции титрования:



Фактор эквивалентности  $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$ .

2. Титрование щавелевой кислоты гидроксидом натрия осуществляется методом отдельных навесок. Закон эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})$$

Используя это уравнение, находим молярную концентрацию раствора NaOH:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,2532 \text{ г}}{63,033 \text{ г/моль} \cdot 20,50 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3} = 0,1959 \text{ моль/дм}^3$$

Ответ: 0,1959 моль/дм<sup>3</sup>.

#### ЗАДАЧА № 5

Рассчитайте массу карбоната натрия в 250,00 см<sup>3</sup> раствора, если на титрование 25,00 см<sup>3</sup> этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 20,50 см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> ( $F_{0,1} = 1,008$ ).

Р е ш е н и е.

Содержание вещества карбоната натрия определяется прямым титрованием аликвотной части анализируемого раствора титрантом — раствором HCl.

С индикатором метиловым оранжевым титрование идет по реакции



поэтому фактор эквивалентности  $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ .

Закон эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = c(\text{HCl}) \cdot F_{0,1} \cdot V(\text{HCl}) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}}.$$

Используя уравнение, рассчитываем массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= c(\text{HCl}) \cdot F_{0,1} \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} = \\ &= 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 1,008 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot 52,99 \text{ г/моль} \cdot \frac{250,0 \text{ см}^3}{25,00 \text{ см}^3} = \\ &= 1,095 \text{ г.} \end{aligned}$$

*Ответ:* 1,095 г.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислите молярную концентрацию хлороводородной кислоты, если на титрование 0,0976 г декагидрата тетрабората натрия было затрачено 21,55 см<sup>3</sup> раствора этой кислоты.

*Ответ:* 0,0237 моль/дм<sup>3</sup>.

2. Вычислите массу муравьиной кислоты, содержащейся в растворе, если на его титрование было израсходовано 12,25 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,3550 моль/дм<sup>3</sup>.

*Ответ:* 0,2002 г.

3. Навеску гидроксида кальция массой 1,5000 г, содержащую индифферентные примеси, растворили в воде и получили 200,0 см<sup>3</sup> раствора. На титрование аликвотной доли объемом 20,00 см<sup>3</sup> было израсходовано 15,20 см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,2399 моль/дм<sup>3</sup>. Вычислите массовую долю гидроксида кальция в образце в процентах.

*Ответ:* 90,06%.

4. Сколько процентов индифферентных примесей содержит гидроксид натрия, если на нейтрализацию раствора, содержащего 0,1659 г гидроксида натрия, затрачивается 20,50 см<sup>3</sup> 0,2000 н. раствора хлороводородной кислоты?

*Ответ:* 1,15%.

5. 5,0 г дигидрата щавелевой кислоты растворили в воде и получили 200,0 мл раствора. 10,00 мл полученного раствора перенесли в мерную колбу вместимостью 100,00 мл и довели до метки дистиллированной водой. 10,00 мл второго раствора оттитровали 12,15 мл раствора гидроксида натрия. Вычислите молярную концентрацию раствора титранта.

*Ответ:* 0,03264 моль/л.

6. Сколько мг NaOH содержится в растворе, если на его нейтрализацию идет 20,00 мл 0,2210 н. раствора серной кислоты?

*Ответ:*  $m(\text{NaOH}) = 176,8 \text{ мг}$ .

7. Для стандартизации раствора  $\text{HCl}$  навеску буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) массой 0,2560 г растворили в колбе. На титрование полученного раствора затрачено 13,16 мл раствора  $\text{HCl}$ . Вычислите молярную концентрацию раствора  $\text{HCl}$ .

Ответ:  $c(\text{HCl}) = 0,1020$  моль/л.

8. Рассчитайте массовую долю буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) в ее образце, если на титрование навески массой 0,8750 г идет 20,40 мл 0,2120 н. раствора  $\text{HCl}$ .

Ответ:  $w(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 94,32\%$ .

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. Рабочий раствор  $\text{NaOH}$  ( $\text{KOH}$ ) по точной навеске приготовить нельзя, так как он:

- а) взаимодействует с  $\text{CO}_2$  воздуха;
- б) взаимодействует с парами  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- в) окисляется кислородом воздуха;
- г) нестойкий.

- 1) а, б;
- 2) а, б, в;
- 3) б, в;
- 4) в, г.

2. Определяемые вещества в методе нейтрализации:

- а) слабые и сильные кислоты;
- б) слабые и сильные основания;
- в) соли, подвергающиеся гидролизу;
- г) только сильные кислоты и основания.

- 1) а, б;
- 2) а, б, в;
- 3) а, б, в, г;
- 4) г.

3. В качестве титрантов в ацидиметрии применяют растворы:

- а) сильных кислот;
- б) сильных оснований;
- в) слабых кислот;
- г) слабых оснований.

- 1) а;
- 2) а, в;
- 3) б;
- 4) б, г.

4. Для стандартизации соляной кислоты используют:

- а)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
- б)  $\text{NaOH}$ ;
- в)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;

г)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

- 1) а, б;
- 2) а, г;
- 3) а, б, в;
- 4) а, в.

5. Укажите установочные вещества метода кислотно-основного титрования:

- а)  $\text{HCl}$ ;
- б)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;
- в)  $\text{NaOH}$ ;
- г)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

- 1) а, в, г;
- 2) б, г;
- 3) а, в;
- 4) все.

6. В качестве титрантов в алкалиметрии применяют растворы:

- а) сильных кислот;
- б) сильных оснований;
- в) слабых кислот;
- г) слабых оснований.

- 1) а;
- 2) б;
- 3) а, б;
- 4) б, г.

7. Укажите последовательность действий при приготовлении раствора с заданной молярной концентрацией эквивалента способом разбавления концентрированного раствора.

- а) Отмерить цилиндром необходимый объем концентрированного раствора;
- б) перенести концентрированный раствор в мерную колбу заданного объема;
- в) добавить воды в мерную колбу до метки и перемешать;
- г) определить плотность концентрированного раствора с помощью ареометра;
- д) сделать расчет объема концентрированного раствора.

8. Установите соответствие между установочным веществом и титрантом.

*Установочное вещество*

*Титрант*

1)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

а)  $\text{HCl}$ ;

2)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;

б)  $\text{NaOH}$ .

9. При определении аммиака в солях аммония методом кислотно-основного титрования применяют:

- а) прямое титрование;
- б) заместительное титрование;
- в) обратное титрование;
- г) пипетирование.



**10. При обратном титровании:**

- а) аликвотная доля титруется непосредственно титрантом;
- б) к аликвотной доле добавляют известный избыток первого титранта, затем избыток непрореагировавшего первого титранта оттитровывают вторым титрантом;
- в) к определяемому веществу добавляют заведомый избыток реагента и титруют выделяющийся заместитель, количество которого эквивалентно определяемому веществу;
- г) к определяемому веществу добавляют заведомый избыток реагента и титруют вторым титрантом.

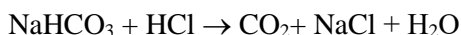
## Лабораторный практикум

### № 1

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ АЦИДИМЕТРИИ

Гидрокарбонат натрия количественно определяют ацидиметрическим методом, в качестве титранта используют раствор хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, точку эквивалентности определяют по метиловому оранжевому.

Определение гидрокарбоната натрия проводят прямым методом, при котором протекает реакция



#### Порядок выполнения работы

1. Навеску соли гидрокарбоната натрия поместите в стеклянный бюкс (станчик) и взвесьте на аналитических весах. Запишите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

2. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно перенесите в мерную колбу нужного объема.

3. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания  $m_2$  в таблицу 1. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

4. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.

5. Бюретку дважды промойте небольшим объемом раствора  $\text{HCl}$  и заполните ее этим раствором. Удалите воздух из носика бюретки. Перед титрованием уберите воронку и установите уровень жидкости на ноль.

6. Мерную пипетку на  $10,00 \text{ см}^3$  промойте анализируемым раствором и отмерьте в конические колбы для титрования по  $10,00 \text{ см}^3$  этого раствора.

7. Добавьте 1–2 капли метилового оранжевого и титруйте до перехода окраски из желтой в оранжевую.

8. Проведите не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1 \text{ см}^3$ . Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора $\text{HCl}$ , затраченный на титрование, $\text{см}^3$			Средний объем раствора $\text{HCl}$ , $\text{см}^3$	$\omega(\text{NaHCO}_3)$ , %
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср.}}$	

9. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массовую долю гидрокарбоната натрия по формулам:

$$V_{\text{ср}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср}}(\text{HCl})$  — средний объем раствора  $\text{HCl}$ , пошедшего на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot V_{\text{к}} \cdot 100\%}{m_{\text{навески}} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000},$$

где  $\omega(\text{NaHCO}_3)$  — массовая доля гидрокарбоната натрия, %;  $M(\text{NaHCO}_3)$  — молярная масса гидрокарбоната натрия, г/моль;  $c(\text{HCl})$  — молярная концентрация раствора  $\text{HCl}$ , моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{п}}$  — объем пипетки,  $\text{см}^3$ ;  $m_{\text{навески}}$  — навеска гидрокарбоната натрия, г.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

**№ 2**  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ РАСТВОРА**  
**ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ**  
**МЕТОДОМ АЛКАЛИМЕТРИИ**

**Порядок выполнения работы**

1. Бюретку дважды промойте небольшим объемом раствора NaOH и заполните ее этим раствором. Удалите воздух из носика бюретки. Перед титрованием уберите воронку и установите уровень жидкости на ноль.

2. Мерную пипетку на 10,00 см<sup>3</sup> промойте анализируемым раствором HCl и отмерьте в конические колбы для титрования по 10,00 см<sup>3</sup> этого раствора.

3. Добавьте 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и титруйте до перехода окраски из розовой в желтую.

4. Проведите не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на ±0,1 см<sup>3</sup>. Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора NaOH, затраченный на титрование, см <sup>3</sup>			Средний объем раствора NaOH, см <sup>3</sup>	ω(HCl), %
V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>ср.</sub>	

5. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массовую долю хлороводородной кислоты по формулам:

$$V_{\text{ср}}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср}}(\text{NaOH})$  — средний объем раствора NaOH, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;

$$m(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{ср}}(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{V_{\text{п}}(\text{HCl})} \cdot M(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}};$$

$$\omega(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{ср}}(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} \cdot 100\%}{m(\text{HCl}) \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000},$$

где  $\omega(\text{HCl})$  — массовая доля хлороводородной кислоты, %;  $M(\text{HCl})$  — молярная масса гидрокарбоната натрия, г/моль;  $c(\text{NaOH})$  — молярная концентрация раствора NaOH, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы, 100,0 см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  — объем пипетки, 10,0 см<sup>3</sup>.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

### Тема 3.3

## МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Студент должен

**знать:**

- метод перманганатометрии;
  - окислительные свойства перманганата калия в зависимости от реакции среды;
  - приготовление раствора перманганата калия и щавелевой кислоты;
  - исходные вещества в методе перманганатометрии;
  - метод йодометрии;
  - химические реакции, лежащие в основе йодометрического метода;
  - приготовление рабочих растворов йода и тиосульфата натрия, дихромата калия;
  - условия хранения рабочих растворов в методе йодометрии;
  - индикатор в йодометрии, его приготовление;
  - метод нитритометрии;
  - рабочий и стандартный растворы;
  - фиксирование точки эквивалентности с помощью внешнего и внутренних индикаторов;
  - условия титрования;
  - метод броматометрии;
  - химические реакции, лежащие в основе метода;
  - способы фиксации точки эквивалентности;
  - использование методов перманганатометрии, йодометрии, нитритометрии и броматометрии для анализа лекарственных веществ;
- уметь:**
- вычислять эквивалент перманганата калия в зависимости от среды раствора;
  - определять молярную концентрацию эквивалента и титра раствора перманганата калия по раствору щавелевой кислоты;
  - готовить растворы титрантов и проводить их стандартизацию;

- выполнять расчеты в методе окислительно-восстановительного титрования;

**владеть:**

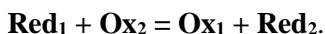
- навыками работы с мерной химической посудой;
- математическим аппаратом курса химии;
- навыками работы с учебной и справочной литературой;
- информационным поиском.

## УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность окислительно-восстановительного титрования?
2. Приведите классификацию методов окислительно-восстановительного титрования.
3. Какие требования предъявляют к окислительно-восстановительным реакциям?
4. В чем сущность метода перманганатометрии? Каковы условия проведения титрования? Установление конечной точки титрования.
5. Как приготовить растворы перманганата калия и щавелевой кислоты?
6. Использование перманганатометрии в анализе лекарственных средств.
7. Сущность метода йодометрического титрования. Титрант метода йодометрии. Условия проведения титрования.
8. Как приготовить рабочие растворы йода, тиосульфата натрия, дихромата калия?
9. Какой индикатор применяют в йодометрии? Как его приготовить?
10. Использование метода йодометрии в анализе лекарственных веществ.
11. В чем сущность нитритометрического титрования? Какие существуют рабочие и стандартные растворы?
12. Как фиксируются точки эквивалентности в нитритометрии?
13. Использование нитритометрии для анализа лекарственных веществ.
14. В чем сущность броматометрии? Химические реакции, лежащие в основе метода, применение метода.
15. Рабочий и стандартный растворы броматометрии. Каковы условия титрования?
16. Каковы способы фиксации точки эквивалентности в броматометрии?
17. Использование метода для анализа лекарственных веществ.

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

**Окислительно-восстановительное титрование** основано на применении реакций, связанных с изменением степени окисления реагирующих веществ, т. е. на реакциях окисления-восстановления:



Восстановленная форма одного вещества ( $\text{Red}_1$ ), отдавая электроны, переходит в окисленную форму ( $\text{Ox}_1$ ) того же вещества. Образуется сопряженная окислительно-восстановительная пара  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ .

Окисленная форма другого вещества ( $\text{Ox}_2$ ), принимая электроны, переходит в восстановленную форму ( $\text{Red}_2$ ) того же вещества. Образуется другая окислительно-восстановительная пара  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ .

**Классификация окислительно-восстановительного титрования:**  
**по характеру титранта:**

- *оксидиметрия* — методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;

- *редуктометрия* — методы определения окислителей с применением титранта-восстановителя;

**по природе реагента**, взаимодействующего с определяемым веществом. Наиболее широкое применение получили методы:

- *перманганатометрии* (титрант  $\text{KMnO}_4$ );
- *иодиметрии* (титрант  $\text{I}_2$ );
- *иодометрии* (титранты  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ );
- *броматометрии* (титрант  $\text{KBrO}_3$ );
- *нитритометрии* (титрант  $\text{NaNO}_2$ ) и др.

Реакции окисления-восстановления протекают со скоростью, которая меняется в зависимости от условий их проведения. Факторы, оказывающие влияние на скорость реакции: концентрация реагирующих веществ; температура; значение pH раствора; присутствие катализатора.

При анализе используется прямое, обратное и заместительное титрование.

Точку эквивалентности окислительно-восстановительного титрования фиксируют с помощью индикатора или без него.

Индикаторы окислительно-восстановительного титрования:

- реагенты, которые участвуют в окислительно-восстановительной реакции, например  $\text{KMnO}_4$ . Фиолетовая окраска избытка титранта окрашивает титруемый раствор в розовый цвет;

- вещества, вступающие в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем с образованием окрашенных соединений, например раствор крахмала. В присутствии иода окрашивается в синий цвет;

- вещества, которые при определенном потенциале раствора окисляются или восстанавливаются с изменением окраски, такие индикаторы называются окислительно-восстановительными или редокс-индикаторами.

**Перманганатометрия** — метод титриметрического анализа, в котором в качестве титранта-окислителя используется раствор перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ).

В перманганатометрии титрование проводят в сильноокислой среде, что обусловлено следующими факторами.

1. Перманганат калия обладает в кислой среде наиболее сильными окислительными свойствами и образующийся  $\text{Mn}^{2+}$  является бесцветным.

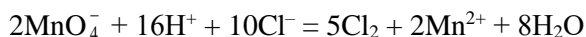
В нейтральной среде образующийся бурый осадок  $\text{MnO}_2$  затрудняет фиксацию конечной точки титрования, кроме того, он обладает развитой поверхностью и может адсорбировать определяемое вещество.

В щелочной среде образующийся манганат-ион  $\text{MnO}_4^{2-}$  затрудняет фиксацию конечной точки титрования, так как имеет зеленый цвет. Кроме того, манганат-ион взаимодействует с водой с образованием бурого осадка, что также искажает результаты титрования:



Для создания сильноокислой среды используют серную кислоту. Азотную кислоту не применяют, так как она сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество.

Хлороводородную кислоту не применяют, так как хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами до молекулярного хлора:



2. Возможность четко фиксировать конечную точку титрования по исчезновению фиолетовой окраски в точке эквивалентности позволяет не использовать посторонний индикатор.

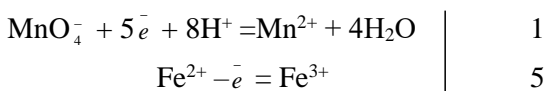
3. Отсутствием необходимости применения повышенных температур, поскольку реакции протекают с достаточной скоростью, за исключением реакции перманганат-иона с оксалатами и щавелевой кислотой, которую проводят при нагревании раствора.

Окислительные свойства перманганата калия в зависимости от реакции среды.

Ион  $\text{MnO}_4^-$  проявляет окислительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах, восстанавливаясь соответственно до катиона  $\text{Mn}^{2+}$  (бесцветные ионы), молекулы  $\text{MnO}_2$  (бурый осадок) и аниона  $\text{MnO}_4^{2-}$  (зеленый раствор, буряющий на воздухе).

*Вычисление эквивалента перманганата калия в зависимости от среды раствора*

Окисление перманганатом калия в кислой среде:

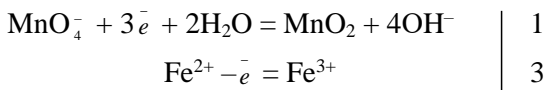
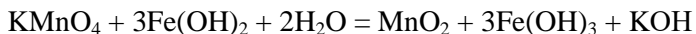


В кислой среде перманганат ион присоединяет пять электронов, следовательно, молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$ :

$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль}.$$



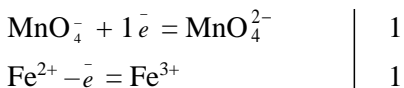
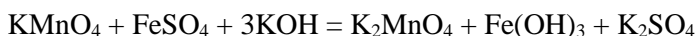
Окисление перманганатом калия в нейтральной среде:



В нейтральной среде перманганат-ион присоединяет три электрона, следовательно, молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$ :

$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г/моль}.$$

Окисление перманганатом калия в щелочной среде:



В щелочной среде перманганат-ион присоединяет один электрон, следовательно, молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$ :

$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{1} = \frac{158,04}{1} = 158,04 \text{ г/моль}.$$

**Приготовление раствора перманганата калия.** Стандартный раствор  $\text{KMnO}_4$  является вторичным, и для его приготовления взвешивают на технических весах  $\text{KMnO}_4$ , раствор нагревают до кипения, дают ему постоять не менее двух недель для того, чтобы завершились все возможные окислительно-восстановительные реакции и полностью прошло осаждение образующегося при этом  $\text{MnO}_2$ . Выдержанный раствор сливают через сифон (раствор можно фильтровать через асбестовую сетку или стеклянный фильтр, но не через бумажный) и сохраняют в тщательно промытых *темных* бутылках, так как свет ускоряет разложение  $\text{KMnO}_4$ :



Склянка для хранения перманганата калия должна быть снабжена притертой пробкой с целью защиты от соприкосновения с парами веществ, имеющих свойства восстановителей, от пыли, а также с целью исключения его испарения. Притертую пробку предварительно обрабатывают хромовой смесью для удаления органических веществ, а затем дистиллированной водой. При длительном хранении раствора  $\text{KMnO}_4$  на стенках сосуда может образовываться коричневый налет  $\text{MnO}_2$ . Сосуды, стенки которых покрыты таким налетом, использовать для дальнейшего хранения раствора  $\text{KMnO}_4$  нельзя. После фильтрования устанавливают точную концентрацию раствора  $\text{KMnO}_4$ .

В качестве исходных веществ в перманганатометрии используют щавелевую кислоту и ее соли: оксалат натрия и оксалат аммония.

**Приготовление раствора щавелевой кислоты.** Стандартный раствор щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) готовят по навеске, рассчитанной по формуле

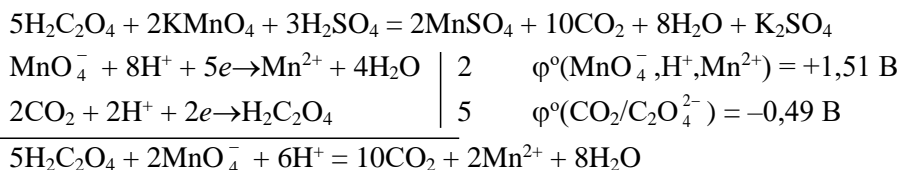
$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{к}},$$

где  $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  — молярная концентрация эквивалента раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  — молярная масса эквивалента  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем мерной колбы,  $\text{см}^3$ .

Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и взвешивают на аналитических весах. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью необходимого объема. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки. Рассчитывают точную концентрацию раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  по формуле

$$c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

**Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора перманганата калия по раствору щавелевой кислоты.** Уравнение реакции, которое отражает суммарный результат реакции между щавелевой кислотой и перманганатом калия в кислой среде:



Механизм реакции сложен, поэтому воспроизводимые результаты получают только тогда, когда выполняются следующие условия:

1) титрование проводят нагретых до 70–80°C растворов, так как взаимодействие между оксалат-ионами и перманганатом калия при комнатной температуре протекает медленно. Кипятить раствор нельзя, так как оксалаты и щавелевая кислота при этом разрушаются:



2) первые порции раствора прибавляют постепенно, так как они медленно реагируют с щавелевой кислотой. Последующие порции титранта реагируют все более и более быстро, и, наконец, реакция становится мгновенной;

3) титрование ведут в сильноокислой среде, создаваемой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При недостатке кислоты идет побочный процесс — выделяется осадок  $\text{MnO}_2$ ;

4) о достижении точки эквивалентности судят по появлению бледно-розовой окраски в результате первых следов избытка титранта.

**Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия способом аликвотных долей:**

1) мерную пипетку на 10,00  $\text{см}^3$  промывают раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и отмеривают в три конические колбы для титрования по 10,00  $\text{см}^3$  этого раствора;

2) добавляют цилиндром 15  $\text{см}^3$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают раствор до 70–80°C (**не кипятить!**) для ускорения реакции между  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

3) оттитровывают горячую пробу раствором  $\text{KMnO}_4$ , причем каждую следующую каплю добавляют после исчезновения окраски от предыдущей капли;

4) конец титрования определяют по исчезающей в течение 1 мин розовой окраске от 1 капли  $\text{KMnO}_4$ . Отсчет объема титранта, пошедшего на титрование, ведут по верхнему мениску;

5) проводят не менее 3 титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1 \text{ см}^3$ . Результаты титрования заносят в таблицу.

Объем раствора $\text{KMnO}_4$ , затраченный на титрование, $\text{см}^3$			Средний объем раствора $\text{KMnO}_4$ , $\text{см}^3$	Молярная концентрация эквивалента раствора $\text{KMnO}_4$ , $\text{моль/дм}^3$	Титр раствора $\text{KMnO}_4$ , $\text{г/см}^3$
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср.}}$	$c(1/5 \text{ KMnO}_4)$	$T(\text{KMnO}_4)$

6) проводят расчеты по экспериментальным данным и вычисляют молярную концентрацию эквивалента и титр перманганата калия:

$$V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4)$  — средний объем раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедшего на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$$c(1/5 \text{ KMnO}_4) = \frac{c(1/2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4)},$$

где  $c(1/5 \text{ KMnO}_4)$  — молярная концентрация эквивалента раствора  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $c(1/2 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  — молярная концентрация эквивалента раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  — объем аликвоты раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , взятый для титрования,  $\text{см}^3$ ;

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot M(1/5 \text{ KMnO}_4)}{1000},$$

где  $T(\text{KMnO}_4)$  — титр раствора  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{г/см}^3$ ;  $M(1/5 \text{ KMnO}_4)$  — молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{г/моль}$ .

**Использование метода перманганатометрии для анализа лекарственных веществ.** Перманганатометрическое титрование не имеет широкого применения в фармацевтическом анализе. Это связано, во-первых, с малым числом возможных определяемых веществ и, во-вторых, с неустойчивостью раствора  $\text{KMnO}_4$ . Основными объектами, анализируемыми перманганатометрически, среди лекарственных средств являются растворы пероксида водорода.

**Йодометрическое титрование** — титриметрический метод анализа, основанный на определении количества йода, затраченного для реакции с веществом, обладающим восстановительными свойствами, или выделившегося в результате реакции  $\text{KI}$  с веществом, обладающим окислительными свойствами.

Йодометрическое титрование основано на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением  $\text{I}_2$  до  $\text{I}^-$  ионов и окисления  $\text{I}^-$  ионов до  $\text{I}_2$ :

Этим процессам соответствует полуреакция:

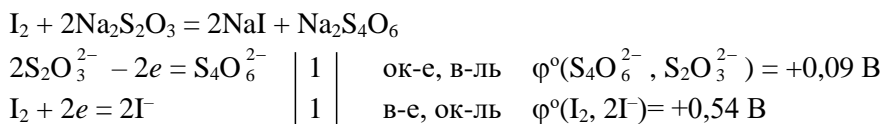


Кристаллический йод плохо растворим в воде, поэтому в качестве стандартного применяют его раствор в KI. При растворении  $\text{I}_2$  в растворе KI образуются трийодид-ионы:  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ .

Поэтому титрант, называемый йодом, в действительности является раствором  $\text{I}_2$  в KI и при титровании протекает полуреакция:



Йод, выделяющийся в качестве заместителя в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



**Приготовление рабочего раствора йода.** Растворимость йода в воде при  $20^\circ\text{C}$  составляет примерно  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В присутствии KI за счет протекания реакции образования  $[\text{I}_3]^-$  растворимость йода заметно увеличивается. Содержание молекулярного йода в полученном растворе оказывается значительно меньшим по сравнению с  $[\text{I}_3]^-$ , поэтому такой раствор следовало бы называть раствором трийодида. Однако, поскольку  $\text{I}_2$  и  $[\text{I}_3]^-$  ведут себя в окислительно-восстановительных реакциях практически одинаково, раствор, полученный при растворении  $\text{I}_2$  в присутствии KI, традиционно называют раствором йода. Стандартный раствор йода может быть первичным или вторичным. Образец йода, используемый для получения первичного стандартного раствора, подвергают дополнительной очистке. Очищаемый образец йода вначале растирают с KI (для удаления хлора и брома) и CaO (для удаления воды), а затем подвергают возгонке. Если раствор йода готовится как вторичный стандартный раствор, то его необходимо подвергнуть стандартизации раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Основными процессами, ведущими к изменению концентрации  $[\text{I}_3]^-$  в стандартном растворе, являются улетучивание йода и окисление  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$  кислородом воздуха. Последний процесс ускоряется на свету и в присутствии катионов некоторых металлов. Стандартный раствор йода следует хранить в прохладном и защищенном от света месте в сосудах темного стекла с притертыми пробками. Корковые или резиновые пробки для укупорки сосудов использовать нельзя.

**Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия.** Стандартный раствор тиосульфата натрия приготовить по точной навеске нельзя, так как кристаллический  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  неустойчив. Сначала готовят раствор с приближенной концентрацией, а затем его стандартизируют по йодату калия  $\text{KIO}_3$ , бромату калия  $\text{KBrO}_3$ , дихромату калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и другим окислителям.

При хранении раствор тиосульфата натрия изменяет свой титр (концентрацию) вследствие:

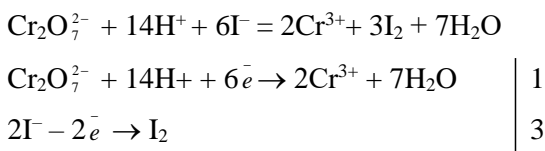
- 1) неустойчивости тиосульфат-ионов:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_3^- + \text{S} \downarrow$ ;
- 2) окисления кислородом воздуха:  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{S} \downarrow$ ;
- 3) разложения тиосульфат-ионов на свету и в присутствии микроорганизмов.

Для стабилизации растворов тиосульфата натрия в них вводят небольшое количество карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или гидросульфата натрия  $\text{NaHSO}_4$ , что ослабляет деятельность тиобактерий (pH 9–10), так как увеличивает pH раствора, устраняет каталитическое действие ничтожных количеств катионов меди (II) за счет связывания их в нерастворимый карбонат. Для защиты растворов от действия прямого солнечного света их хранят в темных или оранжевых склянках, или в темноте.

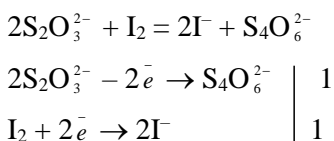
Титр разбавленных растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  необходимо ежедневно проверять. Если раствор тиосульфата натрия помутнел, то его необходимо вылить, так как выпадение серы свидетельствует о существенном и прогрессирующем разложении тиосульфата натрия.

Для стандартизации раствора тиосульфата натрия используют дихромат калия — первичный стандарт. В основе стандартизации лежит способ заместительного титрования.

К смеси растворов иодида калия и серной кислоты (взятых в избытке) прибавляют точно отмеренный объем дихромата калия. Протекает реакция:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия. Протекает реакция:



По количеству тиосульфата, израсходованного на титрование выделившегося йода, вычисляют молярную концентрацию эквивалента и титр стандартного раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по дихромату калия.

**Приготовление рабочего раствора дихромата калия.** Стандартный раствор установочного вещества дихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) готовят по навеске, рассчитанной по формуле

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{к}},$$

где  $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  — молярная концентрация эквивалента раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  — молярная масса эквивалента  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , г/моль;  $V_k$  — объем мерной колбы,  $\text{см}^3$ .

Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и взвешивают на аналитических весах. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу необходимого объема. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.

Рассчитывают точную концентрацию раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  по формуле

$$c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{п-ра}}}.$$

**Крахмал как индикатор в йодометрии, его приготовление.** Специфическим индикатором, используемым в йодометрическом титровании, является крахмал, образующий с йодом соединение синего цвета, что обусловлено взаимодействием йода с амилозой. Чувствительность реакции йода с крахмалом уменьшается при нагревании раствора. Вследствие гидролиза крахмал нельзя применять для обнаружения йода в сильноокислых растворах.

Крахмал следует добавлять к титруемому раствору с таким расчетом, чтобы время контакта его с йодом было минимальным, поскольку это может привести к нежелательным последствиям: окислению крахмала йодом, коагуляции крахмала в присутствии йода, выпадению осадка йодкрахмального комплекса. Поэтому если в титруемом растворе содержится йод (титрование избытка йода при обратном титровании или титрование йода, образовавшегося при окислении  $\text{KI}$ ), то крахмал следует добавлять незадолго до достижения конечной точки титрования, когда окраска раствора станет бледно-желтой (соломенно-желтой). Титрование в данном случае заканчивают при исчезновении синей окраски йодкрахмального комплекса. В случае прямого титрования раствором йода крахмал добавляют в начале титрования. О наступлении конечной точки титрования свидетельствует появление синей окраски соединения крахмала с йодом.

Для приготовления раствора крахмала (0,5%- и 1%-ного) растирают в фарфоровой ступке 5 или 10 г растворимого крахмала с 100 мл горячей воды. Растертую кашку вливают при помешивании в 900 мл кипящей воды, прибавляют 2 капли концентрированной  $\text{HCl}$  и кипятят 3–5 мин. Охлаждают и отстаивают в течение суток, при необходимости фильтруют. Раствор представляет собой прозрачную или слабо опалесцирующую жидкость. Растворы крахмала сохраняются в прохладном месте 10–12 сут, годны к употреблению до тех пор, пока дают с йодом синее окрашивание.

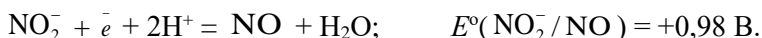
Для приготовления стабильного раствора крахмала, устойчивого при длительном хранении, в качестве растворителя применяют этиленгликоль или глицерин. Готовят 2–3%-ные растворы. В колбу из жаропрочного стекла помещают растворитель и навеску крахмала, нагревают смесь на песчаной бане при 180–190°C до полного растворения крахмала, непрерывно взбалтывая. Охлажденный раствор применяют в качестве индикатора, добавляя две капли на 10 мл титруе-

мого раствора. Раствор крахмала в этиленгликоле дает более точный переход окраски, чем в глицерине.

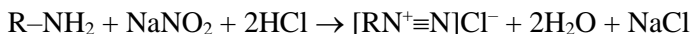
**Использование метода йодометрии для анализа лекарственных веществ.** Йодометрическим методом определяются многие лекарственные средства, являющиеся восстановителями, например тиосульфат натрия, аскорбиновая кислота, метионин, изониазид, фурацилин, анальгин, раствор формальдегида, глюкоза и др. Также он применяется для количественного определения лактамидов: суммы пенициллинов в солях бензилпенициллина, полусинтетических цефалоспоринов (цефалексина и цефалотина). Метод основан на окислении йодом продуктов щелочного гидролиза пенициллинов или цефалоспоринов.

**Нитритометрическое титрование (нитритометрия)** — метод количественного определения веществ с использованием титранта раствора нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ .

Полуреакция метода в кислой среде:

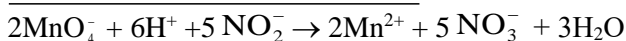
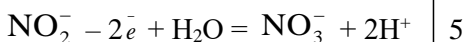


Кроме того, нитриты в кислой среде вступают в реакцию с органическими ароматическими аминами, образуя диазосоединения:



Титрант метода готовят по навеске твердого вещества приблизительной концентрации, а затем стандартизуют по стандартному раствору сульфаниловой кислоты или перманганата калия.

Перманганат калия в кислом растворе окисляет нитриты до нитратов:



Нитриты легко разлагаются кислотами с образованием оксидов азота:



Для избежания потерь применяют обратное титрование. Кислый раствор перманганата калия титруют нейтральным раствором нитрита натрия, который, попадая в раствор перманганата калия, практически мгновенно окисляется им до нитрат-иона, и оксиды азота не образуются.

Условия титрования методом нитритометрии:

1) определение проводят в кислой среде ( $\text{HCl}$ ) и в присутствии катализатора ( $\text{KBr}$ );

2) добавление титранта следует проводить медленно;

3) титрование проводят при температуре  $15-20^\circ\text{C}$  (в некоторых случаях при охлаждении до  $0-5^\circ\text{C}$ ). При более высоких температурах может происходить разрушение образующихся продуктов реакции (солей диазония), а при более



низких температурах — уменьшение скорости и без того медленного взаимодействия титранта с определяемым веществом.

При установлении конечной точки титрования в нитритометрии применяют два вида индикаторов.

**Внешние индикаторы** находятся вне титруемого раствора. Во время титрования отбирают каплю титруемого раствора и помещают ее на индикаторную бумагу (фильтровальную бумагу, предварительно пропитанную раствором индикатора) или смешивают ее с каплей раствора индикатора на часовом стекле, фарфоровой пластинке или белой бумаге.

В нитритометрии внешние индикаторы — йодкрахмальная бумага, раствор флавокридина гидрохлорида и др. Йодкрахмальную бумагу готовят следующим образом: фильтровальную бумагу пропитывают водным раствором крахмала и иодида калия и сушат в темном месте. Избыточная капля нитрита натрия, данная по бюретке, вступает в реакцию с йодидом калия, находящимся в йодкрахмальной бумаге, в результате реакции выделяется йод, который и окрашивает йодкрахмальную бумагу в синий цвет.

**Внутренние индикаторы** вводят непосредственно в титруемые растворы: тропеолин 00 (переход окраски от красной к желтой), тропеолин 00 с метиленовым синим (от красно-фиолетовой к голубой), нейтральный красный (от малиновой к синей).

**Использование метода нитритометрии для анализа лекарственных веществ.** Методы нитритометрического титрования входят в Государственную фармакопею. В фармацевтическом анализе нитритометрическое титрование используется для количественного определения первичных и вторичных ароматических аминов, а также гидразидов.

**Броматометрия** — метод определения восстановителей путем титрования стандартным раствором  $\text{KBrO}_3$ .

Стандартный раствор — раствор бромата калия, который готовят по точной навеске чистого, перекристаллизованного бромата калия и высушенного при  $150^\circ\text{C}$  бромата калия. Фактор эквивалентности ( $f_{\text{экв}}$ ) равен  $1/6$ , молярная масса эквивалента равна  $1/6$  молярной массы:

$$M(1/6\text{KBrO}_3) = 167,00/6 = 27,83 \text{ г/моль.}$$

Водные растворы бромата калия устойчивы, они не изменяют свою концентрацию в течение длительного времени (около 6 мес.). Для проверки концентрации приготовленного раствора бромата калия используют метод йодометрии. С этой целью к раствору приливают раствор йодида калия и выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия.

Для определения конца титрования применяют **азоиндикаторы** — многочисленная группа кислотно-основных индикаторов, которые являются производными пара-аминобензола и пара-диметиламиноазобензола, которые сами по себе практически не растворяются в воде (например, метиловый оранжевый, ализаринновый желтый, метиловый желтый, метиловый красный, тропеолины и др.). При введении сульфогрупп или карбоксильных групп в молекулы этих соединений получают растворимые в воде азокрасители, обычно имеющие (с различными



оттенками) красную окраску в кислой среде и желтую — в щелочной. Переход окраски связан с разрушением индикатора, поэтому этот процесс необратим.

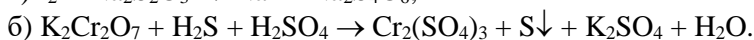
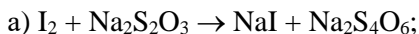
Для увеличения скорости реакции титрование броматом проводят при нагревании раствора до 80°C.

**Использование метода броматометрии для анализа лекарственных веществ.** Прямое броматометрическое титрование может быть использовано для определения Sb(III), As(III), гидразина, аскорбиновой кислоты, щавелевой кислоты и др.

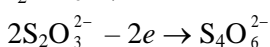
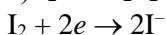
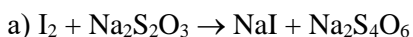
## ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

### ЗАДАЧА № 1

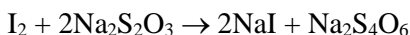
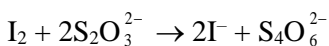
Рассчитайте фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в следующих окислительно-восстановительных реакциях:



Р е ш е н и е.



1	окислитель, восстановление
1	восстановитель, окисление

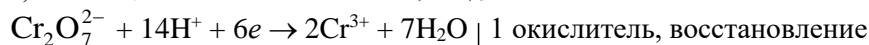
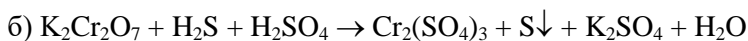


$f_{\text{экв.}}(I_2) = \frac{1}{2}$

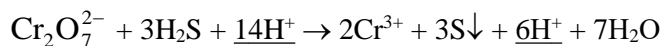
$M(\frac{1}{2} I_2) = \frac{1}{2} \cdot 254 = 127 \text{ г/моль}$

$f_{\text{экв.}}(Na_2S_2O_3) = 1$

$M(Na_2S_2O_3) = 158 \text{ г/моль.}$



1	окислитель, восстановление
3	восстановитель, окисление



$f_{\text{экв.}}(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6}$ ;  $M(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = 292 \cdot \frac{1}{6} = 49 \text{ г/моль}$ ;

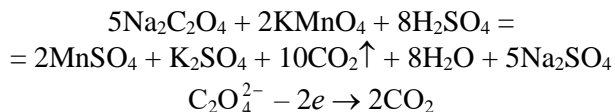
$f_{\text{экв.}}(H_2S) = \frac{1}{2}$ ;  $M(\frac{1}{2} H_2S) = 34 \cdot \frac{1}{2} = 17 \text{ г/моль.}$

## ЗАДАЧА № 2

Какой объем раствора с молярной концентрацией эквивалента  $\text{KMnO}_4$ , равной 0,05 моль/л, израсходуется на титрование 0,0898 г  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в кислой среде?

Р е ш е н и е.

1. Записываем уравнение реакции:



2. В соответствии с законом эквивалентов  $n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) = n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  определяем объем  $\text{KMnO}_4$ :

$$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)},$$

следовательно,

$$\begin{aligned} V(\text{KMnO}_4) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)}; \\ V(\text{KMnO}_4) &= \frac{0,0898 \cdot 10^3}{67,0 \cdot 0,05} = 26,80 \text{ мл.} \end{aligned}$$

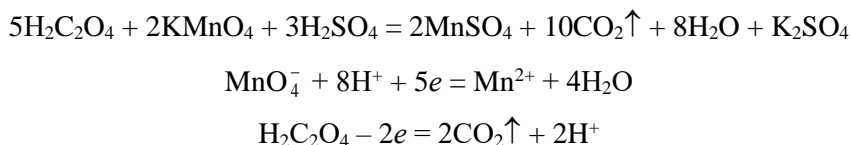
Ответ:  $V(\text{KMnO}_4) = 26,80$  мл.

## ЗАДАЧА № 3

На титрование 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с молярной концентрацией эквивалента  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , равной 0,02 моль/л, израсходовано 12,6 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  в сильнокислой среде. Вычислите молярную концентрацию эквивалента  $\text{KMnO}_4$  в растворе.

Р е ш е н и е.

1. Записываем уравнение реакции:



2. Используя закон эквивалентов

$$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) = c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4),$$

рассчитываем:

$$c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)};$$

$$c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{10 \cdot 0,02}{12,6} = 0,0159 \text{ моль/л.}$$

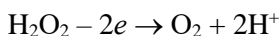
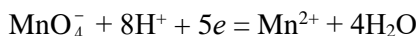
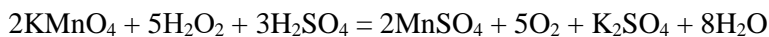
Ответ:  $c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0,0159 \text{ моль/л.}$

#### ЗАДАЧА № 4

Вычислите титр раствора пероксида водорода и его содержание в 200 мл раствора, если на титрование 2,00 мл этого раствора пошло 4,84 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05 моль/л.

Р е ш е н и е.

1. Записываем уравнение реакции:



2. Используя закон эквивалентов, записываем:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2\right)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{1000};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,05 \cdot 4,84 \cdot 17 \cdot 200}{2 \cdot 1000} = 0,4114 \text{ г.}$$

$$3. T(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_{\text{р-ра}}}; \quad T(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,4114}{200} = 0,00206 \text{ г/мл.}$$

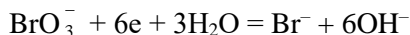
Ответ:  $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,4114 \text{ г; } T(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,00206 \text{ г/мл.}$

#### ЗАДАЧА № 5

Навеску бромата калия ( $\text{KBrO}_3$ ) массой 0,0278 г растворили в 100 см<sup>3</sup> воды. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр.

Р е ш е н и е.

1. Запишем соответствующие полуреакции:



2. Рассчитаем молярную концентрацию  $\text{KBrO}_3$  по формуле

$$c(\text{KBrO}_3) = \frac{m(\text{KBrO}_3)}{M(\text{KBrO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,0278 \text{ г}}{167,1 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ дм}^3} = 0,00166 \text{ моль/дм}^3.$$

3. Молярную концентрацию эквивалента находим по формуле:

$$c(1/z\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(1/z\text{X}) \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$M(1/6\text{KBrO}_3) = 1/6 M(\text{KBrO}_3);$$

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = \frac{m(\text{KBrO}_3)}{M(1/6\text{KBrO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = \frac{0,0278 \text{ г}}{27,833 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ дм}^3} = 0,0100 \text{ моль/дм}^3.$$

4. Рассчитываем титр:

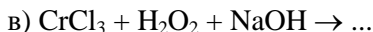
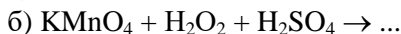
$$T = \frac{c(\text{KBrO}_3)M(\text{KBrO}_3)}{1000};$$

$$T = \frac{0,00166 \text{ моль/дм}^3 \cdot 167 \text{ г/моль}}{1000} = 0,000277 \text{ г/см}^3.$$

Ответ: 0,00166 моль/дм<sup>3</sup>; 0,0100 моль/дм<sup>3</sup>; 0,000277 г/см<sup>3</sup>.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Закончите уравнения ОВР и рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя:



2. Навеску дигидрата щавелевой кислоты массой 0,2000 г растворили в разбавленной серной кислоте, полученный раствор нагрели до 70°C и оттитровали 10,14 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия. Вычислите титр раствора титранта.

Ответ:  $3,720 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ .

3. Вычислите, какая масса  $\text{KMnO}_4$  потребуется для приготовления 200 мл раствора с титром 0,015804 г/моль (среда кислая).

Ответ:  $m(\text{KMnO}_4) = 3,1608 \text{ г}$ .

4. Вычислите массовую долю (%) пероксида водорода в растворе, если на титрование 15,00 см<sup>3</sup> этого раствора ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ) было затрачено 8,95 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия с молярной концентрацией 0,01010 моль/дм<sup>3</sup>.

Ответ: 0,0512%.

5. Рассчитайте молярную массу эквивалента тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в реакции с иодом  $\text{I}_2$ .

*Ответ:* 158,11 г/моль.

6. Навеску нитрита натрия массой 1,9898 г растворили в воде и получили 250  $\text{см}^3$  раствора. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора соли и его титр по перманганату калия.

*Ответ:* 0,2300 моль/ $\text{дм}^3$ ;  $7,27 \cdot 10^{-3}$  г/ $\text{см}^3$ .

7. На титрование 10,00  $\text{см}^3$  раствора йода с молярной концентрацией 0,0500 моль/ $\text{дм}^3$  было затрачено 12,40  $\text{см}^3$  раствора тиосульфата натрия. Вычислите титр раствора тиосульфата натрия.

*Ответ:*  $1,275 \cdot 10^{-3}$  г/ $\text{см}^3$ .

8. Навеску бромата калия массой 0,2015 г обработали избытком иодида калия в кислой среде и на титрование полученного раствора йода было израсходовано 24,93  $\text{см}^3$  раствора тиосульфата натрия. Вычислите молярную концентрацию титранта.

*Ответ:* 0,2916 моль/ $\text{дм}^3$ .

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. Для стандартизации раствора  $\text{KMnO}_4$  используют:

- а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;
- б)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- в)  $\text{NaCl}$ ;
- г) буру;
- д)  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

- 1) а, г;
- 2) б;
- 3) в, г;
- 4) б, д.

2. Наименее слабые окислительные свойства  $\text{KMnO}_4$  проявляет в среде:

- а) сильноокислой;
- б) нейтральной;
- в) сильнощелочной;
- г) слабоокислой.

3. Пероксид водорода в перманганатометрии проявляет свойства:

- а) окислительные;
- б) восстановительные;
- в) диспропорционирует;
- г) окислительно-восстановительные свойства не проявляет.

4. Титрант нитрит натрия хранится:

- а) на свету;
- б) только на свету;
- в) в темном месте или в сосудах из темного стекла;
- г) условия хранения не имеют значения.

**5.** Нитритометрическое титрование ведут в среде:

- а) кислой;
- б) нейтральной;
- в) щелочной;
- г) среда значения не имеет.

**6.** Окончание титрования в нитритометрии фиксируют при помощи:

- а) потенциометрического титрования;
- б) внешних индикаторов;
- в) внутренних индикаторов;
- г) безындикаторным способом.

- 1) все;
- 2) а, б, в;
- 3) а, г;
- 4) б, в.

**7.** Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют в соответствии с применяемым:

- а) титрантом;
- б) определяемым веществом;
- в) индикатором.

- 1) а, б;
- 2) б, в;
- 3) а;
- 4) б.

**8.** Йодометрию применяют для определения:

- а) восстановителей;
- б) окислителей;
- в) кислот;
- г) галогенидов.

**9.** В методе обратного иодометрического определения восстановителей индикатор крахмал вводят в реакционную систему:

- а) в начале титрования;
- б) время добавления индикатора не имеет значения;
- в) в конце титрования.

**10.** Стандартный раствор бромата калия:

- а) стандартизируют по тиосульфату натрия;
- б) стандартизируют по щавелевой кислоте;
- в) стандартизируют по сульфаниловой кислоте;
- г) готовится по точной навеске.

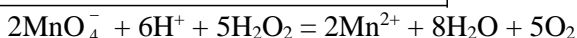
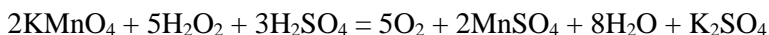
## Лабораторный практикум

### № 1

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИИ

Содержание пероксида водорода в водных растворах определяют перманганатометрическим методом, используя перманганат калия с установленной концентрацией.

Взаимодействие пероксида водорода с  $\text{KMnO}_4$  описывается уравнением:



### Порядок выполнения работы

1. Бюретку дважды промойте небольшим объемом раствора  $\text{KMnO}_4$  с точно известной молярной концентрацией эквивалента и заполните ее этим раствором. Удалите воздух из носика бюретки. Перед титрованием уберите воронку и установите уровень жидкости на ноль.

2. Мерную пипетку на  $10,00 \text{ см}^3$  промойте раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  и отмерьте в три конические колбы для титрования по  $10,00 \text{ см}^3$  этого раствора, добавьте в каждую колбу по  $10 \text{ см}^3$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4).

3. Оттитруйте раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления бледно-розовой окраски.

4. Проведите не менее 3 титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1 \text{ см}^3$ . Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем $\text{KMnO}_4$ , затраченный на титрование, мл			Средний объем $\text{KMnO}_4$ , мл	Содержание $\text{H}_2\text{O}_2$	
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср.}}$	$m(\text{H}_2\text{O}_2)$ , г/1000 мл	$\omega(\text{H}_2\text{O}_2)$ , %

5. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массовую долю пероксида водорода в растворе по формулам:

$$V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4)$  — средний объем раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедшего на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) \cdot c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}}, \text{ г/1000 мл,}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100}{1000 \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}_2)}, \%,$$

где

$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$  — молярная концентрация эквивалента  $\text{KMnO}_4$ , моль/л;

$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)$  — молярная масса эквивалента  $\text{H}_2\text{O}_2$ , г/моль;

$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot f(\text{H}_2\text{O}_2)$ ;  $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \cdot \frac{1}{2} = 17$  г/моль;

$\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$  — плотность раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (принять равной 1 г/мл);

$V_{\text{колбы}} = 1000$  мл.

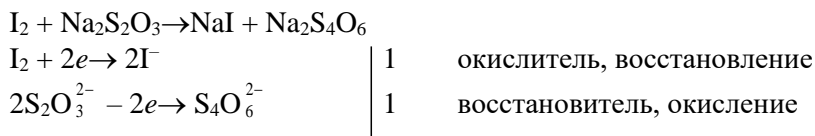
## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

### № 2

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЙОДА В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ЙОДОМЕТРИИ

Определение массовой доли йода в лекарственном препарате проводят йодометрическим методом. В основе определения лежит полуреакция:



## Порядок выполнения работы

1. Навеску препарата (~1,00 г) перенесите в стеклянный бюкс и взвесьте вначале на технохимических весах, затем на аналитических весах. Запишите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.



2. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно перенесите в мерную колбу вместимостью 100,00 см<sup>3</sup>.

3. Бюкс с остатками соли снова взвесьте на аналитических весах и запишите результат взвешивания  $m_2$  в таблицу. Точную массу навески соли определите по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

4. Колбу заполните дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешайте, затем объем доведите до метки.

5. Аликвотную часть исследуемого раствора (10,00 см<sup>3</sup>) поместите в коническую колбу для титрования, затем туда же добавьте 5,0 мл 10%-ного раствора KI и 2,0 см<sup>3</sup> раствора крахмала, раствор окрасится в синий цвет.

6. Бюретку дважды промойте небольшим объемом раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией вещества в растворе 0,1 н. и заполните ее этим раствором. Удалите воздух из носика бюретки. Перед титрованием уберите воронку и установите уровень жидкости на ноль.

7. Анализируемый раствор оттитруйте раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до обесцвечивания.

8. Проведите не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на ±0,1 см<sup>3</sup>. Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , затраченный на титрование, см <sup>3</sup>			Средний объем раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , см <sup>3</sup>	Массовая доля йода в препарате, %
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср.}}$	$\omega$

9. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массовую долю йода в препарате по формулам:

$$V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  — средний объем раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;

$$\omega(\text{I}_2) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/2\text{I}_2) \cdot V_{\text{колбы}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{пробь}}(\text{I}_2) \cdot m_{\text{навески}}},$$

где  $\omega$  — массовая доля йода в препарате;  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  — молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/дм<sup>3</sup>;  $M(1/2\text{I}_2)$  — молярная масса эквивалента йода, г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  — объем пипетки, см<sup>3</sup>;  $m$  — навеска препарата, г.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

### № 3

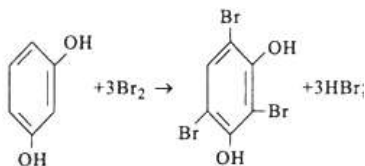
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ РЕЗОРЦИНА В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ БРОМАТОМЕТРИИ

При определении резорцина методом броматометрии протекают четыре химические реакции.

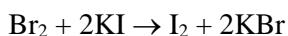
1. Получение свободного брома:



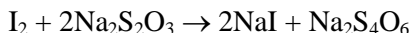
2. Бромирование резорцина бромом, выделившимся при взаимодействии бромата с бромидом в кислой среде:



3. По окончании реакции бромирования не вступивший в реакцию бром определяется йодометрически путем прибавления иодида калия:



4. Выделившийся йод оттитровывается тиосульфатом натрия:



## Порядок выполнения работы

### I. Приготовление раствора бромата калия

1. Раствор KBrO<sub>3</sub> приготовьте из навески, предварительно рассчитав ее по формуле

$$m(\text{KBrO}_3) = c(1/6\text{KBrO}_3) \cdot M(1/6\text{KBrO}_3) \cdot V_{\text{колбы}},$$

где  $c(1/6\text{KBrO}_3)$  — молярная концентрация эквивалента раствора KBrO<sub>3</sub>;  $M(1/6\text{KBrO}_3)$  — молярная масса эквивалента KBrO<sub>3</sub>, г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы, см<sup>3</sup>.

2. Навеску рассчитанной массы поместите в стеклянный бюкс и вначале взвесьте на технохимических весах, затем на аналитических весах. Запишите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.

3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно перенесите в мерную колбу необходимого объема.

4. Бюкс с остатками соли снова взвесьте на аналитических весах и запишите результат взвешивания  $m_2$  в таблицу. Точную массу навески соли определите по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

5. Колбу заполните дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешайте, затем объем доведет до метки.

6. Рассчитайте точную концентрацию приготовленного раствора  $\text{KBrO}_3$  по формуле

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = \frac{m(\text{KBrO}_3)}{M(1/6\text{KBrO}_3) \cdot V_{\text{колбы}}}.$$

## II. Приготовление раствора резорцина

1. Навеску препарата резорцина поместите в стеклянный бюкс и вначале взвесьте на технохимических весах, затем на аналитических весах. Запишите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.

2. Бюкс с остатками резорцина снова взвесьте на аналитических весах и запишите результат взвешивания  $m_2$  в таблицу. Точную массу навески соли определите по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно перенесите в мерную колбу вместимостью  $100,00 \text{ см}^3$ .

4. Колбу заполните дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешайте, затем объем доведите до метки.

## III. Определение массовой доли резорцина

1. Аликвотную часть исследуемого раствора ( $10,00 \text{ см}^3$ ) поместите в коническую колбу для титрования, затем туда же последовательно добавьте  $10,00 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KBrO}_3$ ,  $10,0 \text{ см}^3$  1,5%-ного раствора  $\text{KBr}$ ,  $5,0 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HCl}$  (1:2). Раствор перемешайте, закройте притертой пробкой или часовым стеклом и оставьте на 10 мин в вытяжном шкафу до завершения реакции бромирования резорцина.

2. В полученный раствор добавьте 5,0 мл 10%-ного раствора KI, выдержите 10 мин в темноте. Раствор буреет вследствие выделения иода.

3. Снимите стекло или пробку, ополосните над колбой небольшим количеством дистиллированной воды.

4. Оттитруйте раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до изменения окраски раствора из бурой в соломенно-желтую, добавьте 2,0  $\text{см}^3$  раствора крахмала и титруйте до обесцвечивания.

5. Проведите не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1 \text{ см}^3$ . Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , затраченный на титрование, $\text{см}^3$			Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $\text{см}^3$	Массовая доля резорцина в препарате
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср.}}$	$\omega$ , %

6. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массовую долю резорцина в препарате по формулам:

$$V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  — средний объем раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшего на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$$\omega, \% = \frac{[c(1/6\text{KBrO}_3) \cdot V(\text{KBrO}_3) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot M(1/3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) \cdot V_{\text{к}} \cdot 100\%}{V_{\text{п}} \cdot 1000 \cdot m},$$

где  $\omega$  — массовая доля резорцина в препарате;  $c(1/6 \text{KBrO}_3)$  — молярная концентрация эквивалента  $\text{KBrO}_3$ , моль/ $\text{дм}^3$ ;  $V(\text{KBrO}_3)$  — объем раствора  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{см}^3$ ;  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  — молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/ $\text{дм}^3$ ;  $M(1/3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$  — молярная масса эквивалента резорцина, г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{п}}$  — объем пипетки,  $\text{см}^3$ ;  $m$  — навеска препарата, г.

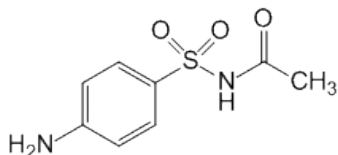
## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

№ 4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ СУЛЬФАЦЕТАМИДА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ НИТРИТОМЕТРИИ

В молекуле сульфацида натрия имеется первичная ароматическая аминогруппа, что позволяет применить для его определения реакцию диазотирования:



Титрование проводят в солянокислой среде в присутствии бромида калия, который прибавляют для ускорения реакции. Реакция диазотирования протекает недостаточно быстро, поэтому титрование проводят медленно, особенно вблизи точки эквивалентности.

### Порядок выполнения работы

1. Навеску препарата перенесите в стеклянный бюкс и вначале взвесьте на технохимических весах, затем на аналитических весах. Запишите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.

2. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно перенесите в мерную колбу вместимостью 100,00 см<sup>3</sup>.

3. Бюкс с остатками соли снова взвесьте на аналитических весах и запишите результат взвешивания  $m_2$  в таблицу. Точную массу навески соли определите по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

4. В колбу сначала добавьте 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 10 см<sup>3</sup> 2 н. HCl, а затем объем доведите до метки.

5. В коническую колбу для титрования емкостью 100 см<sup>3</sup> отмерьте 10,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, добавьте 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 10 см<sup>3</sup> 2 н. HCl и 5 см<sup>3</sup> 20%-ного KBr. Охладите раствор до 18–20°C.

6. Добавьте 2–3 капли 0,15%-ного раствора индикатора нейтрального красного и оттитруйте 0,05 н. раствором NaNO<sub>2</sub>, приливая его в начале титрования со скоростью 1–2 см<sup>3</sup>/мин, а в конце по каплям. Титрование закончите, когда от одной капли раствора NaNO<sub>2</sub> наступит отчетливое изменение окраски раствора от малиновой к сине-голубой.

7. Проведите не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1 \text{ см}^3$ . Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора $\text{NaNO}_2$ , затраченный на титрование, $\text{см}^3$			Средний объем раствора $\text{NaNO}_2$ , $\text{см}^3$	Массовая доля сульфацетамида натрия, %
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср.}}$	$\omega$

8. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массовую долю стрептоцида в препарате по формулам:

$$V_{\text{ср.}}(\text{NaNO}_2) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср.}}(\text{NaNO}_2)$  — средний объем раствора  $\text{NaNO}_2$ , пошедшего на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$$\omega\%_{\text{сульфацетамиднатрия}} = \frac{c(\text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2) \cdot M_{\text{сульфацетамиднатрия}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100\%}{m_{\text{препарата}} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000},$$

где  $\omega\%$  (сульфацетамида натрия) — массовая доля стрептоцида в препарате, %;  $M$  (сульфацетамида натрия) — молярная масса сульфацетамида натрия, г/моль;  $c(\text{NaNO}_2)$  — молярная концентрация раствора  $\text{NaNO}_2$ , моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{п}}$  — объем пипетки,  $\text{см}^3$ ;  $m_{\text{препарата}}$  — навеска препарата, г.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

## Тема 3.4

### МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

Студент должен

**знать:**

- теоретические основы, методы и виды осадительного титрования;
- сущность и варианты аргентометрического титрования;
- вариант Мора: титрант, среда, индикатор, переход окраски, основное уравнение реакции;

• вариант Фаянса: основное уравнение, условия титрования, использование адсорбционных индикаторов: бромфенолового синего, эозината натрия для определения галогенидов, титрант, среда, индикатор, уравнения реакции, определение точки эквивалентности;

• вариант Фольгарда: уравнение метода, условия титрования, индикатор;

• тиоцианометрия: титрант, среда, индикатор, переход окраски, основное уравнение реакции;

• применение аргентометрических методов в фармацевтическом анализе;

**уметь:**

• готовить растворы титрантов и проводить их стандартизацию в методе осадительного титрования;

• выполнять расчеты;

**владеть:**

• навыками работы с химической посудой;

• простейшими операциями при выполнении титриметрического анализа веществ;

• навыками работы с мерной химической посудой;

• правилами оформления отчета по выполненной лабораторной работе;

• математическим аппаратом курса химии;

• навыками работы с учебной и справочной литературой.

## УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность метода осадительного титрования?
2. Какие требования предъявляют к реакциям в методе осадительного титрования?
3. Приведите классификацию методов осадительного титрования по природе титранта, взаимодействующего с определяемыми веществами.
4. Виды осадительного титрования (прямое, обратное).
5. Аргентометрия: метод Гей-Люссака, метод Мора.
6. Индикаторы: осадительные, металлохромные, адсорбционные.
7. Аргентометрия: метод Фаянса, метод Фольгарда.
8. Тиоцианатометрическое титрование. Сущность метода.

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

В основе методов осаждения лежат реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений. Реакции применимы при условии, что протекают практически до конца ( $K_s$  образующегося осадка  $\leq 10^{-8}$ ), с высокой скоростью, не осложняются процессами адсорбции ионов на образующихся осадках. Очень важным условием является возможность фиксирования точки эквивалентности.

Методы осадительного титрования классифицируют по природе титранта, взаимодействующего с определяемым веществом (в скобках указан титрант): аргентометрия ( $\text{AgNO}_3$ ); тиоцианатометрия ( $\text{KNCS}$  или  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ) и др.

Как и в других методах титриметрического анализа, в осадительном титровании применяют прямое и обратное титрование.

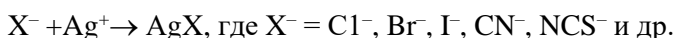
Для фиксации точки эквивалентности используют индикаторы следующих типов: осадительные, металлохромные, адсорбционные.

Осадительными индикаторами называются вещества, выделяющиеся из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в точке эквивалентности или вблизи нее.

Адсорбционные индикаторы являются солями слабых кислот и обладают способностью адсорбироваться на частицах осадка. При титровании нитратом серебра образуется осадок галогенида серебра, который адсорбирует галогениды, находящиеся в избытке. В точке эквивалентности, когда все галогениды будут связаны, частицы теряют заряд. Наблюдается коагуляция при введении незначительного избытка нитрата серебра, частицы заряжаются положительно и притягивают анион индикатора, осадок приобретает соответствующее окрашивание.

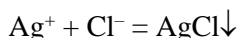
**Аргентометрия** — метод осадительного титрования, основанный на использовании титранта (реагента-осадителя)  $\text{AgNO}_3$ .

В основе метода лежит реакция





Основным титрантом является раствор нитрата серебра, концентрацию которого устанавливают по стандартному раствору хлорида натрия (хлорида калия). В результате реакции образуется осадок  $\text{AgCl}$  белого цвета:

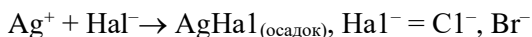


Индикаторы:

- раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;
- железоаммонийные квасцы ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), флуоресцеин.

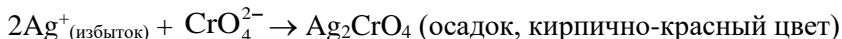
В зависимости от способа проведения титрования и применяемого индикатора различают несколько методов.

**Метод Мора.** Основан на прямом титровании раствора, содержащего хлорид- или бромид-ионы, раствором нитрата серебра известной концентрации.



В качестве индикатора используют раствор хромата калия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), придающий раствору желтую окраску. Хромат калия в аргентометрии представляет собой осадительный индикатор.

Как и галогениды серебра, хромат серебра плохо растворим в воде. В условиях проведения титрования (концентрация  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , менее 0,005 моль/л) осадок хромата серебра (кирпично-красного цвета) образуется лишь после полного осаждения галогенидов и появления в растворе избытка ионов серебра.

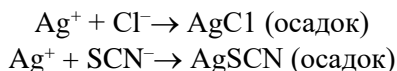


Титрование заканчивают, когда титруемый раствор приобретает кирпично-красный оттенок.

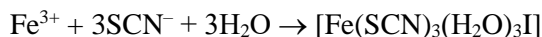
**Метод Фаянса** — определение галогенид-ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов бромфенолового синего, эозината натрия, флуоресцеина, эозина и др.

Титрование проводят в уксусной среде, индикатор — эозинат натрия, титруют до розового окрашивания осадка. Этот индикатор можно использовать для количественного определения йодидов. Определение бромидов и хлоридов проводят в присутствии индикатора бромфенолового синего в уксуснокислой среде. В точке эквивалентности наблюдается переход окраски от зеленовато-желтой до фиолетовой. Эозинат натрия не используется для количественного определения хлоридов, так как анион эозина в самом начале титрования вытесняет хлориды из осадка и розовая окраска наступает от первой капли титрованного раствора.

В методе **Фольгарда** используется обратное титрование. К исследуемому раствору, содержащему галогенид-ионы, добавляют точно отмеренный избыток раствора титранта серебра. Часть нитрата серебра идет на образование осадка галогенида серебра, а остаток оттитровывают стандартным раствором роданида аммония в присутствии индикатора — соли железа (III) — железоаммонийных квасцов (другое название — соль Мора,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).



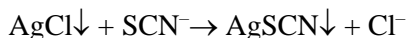
После полного осаждения ионов серебра избыток роданид-ионов, взаимодействуя с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , образует комплексное соединение железа, которое окрашивает раствор над осадком в красный цвет.



Титрование проводят в кислой среде, чтобы избежать гидролиза квасцов, приводящего к образованию желто-коричневой основной соли  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ . Для создания кислой среды используют  $\text{HNO}_3$  (или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Концентрация  $\text{HNO}_3$  в титруемом растворе должна быть не менее 0,3 моль/л.

Определение некоторых анионов методом Фольгарда имеет ряд особенностей.

**Особенность определения хлоридов.** Растворимость  $\text{AgCl}$  примерно на порядок больше, чем у  $\text{AgSCN}$ , поэтому осадок  $\text{AgCl}$ , образовавшийся на первом этапе титриметрического определения, может реагировать со вторым титрантом:



Для титрования расходуется большее, чем необходимо, количество  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , и окончательный результат содержит отрицательную погрешность, величина которой может достигать 5%. Чтобы этого не происходило, осадок  $\text{AgCl}$  отделяют от раствора фильтрованием либо уменьшают площадь поверхности осадка  $\text{AgCl}$  — при нагревании или сильном встряхивании осадок подвергается коагуляции. Осадок  $\text{AgCl}$  можно отделить от раствора слоем более тяжелого, чем вода, органического растворителя, например нитробензола.

**Особенность определения иодидов.** Иодид-ионы могут окисляться ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Поэтому при определении I-методом Фольгарда к анализируемому раствору вначале добавляют избыток стандартного раствора  $\text{AgNO}_3$  и лишь затем железоаммонийные квасцы. Образовавшийся  $\text{AgI}$  не окисляется ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АРГЕНТОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Аргентометрия по экономическим соображениям применяется в фармацевтическом анализе не слишком широко. Аргентометрию применяют для количественного определения галогенидов натрия и калия и некоторых органических галогенпроизводных (после их гидролиза в соответствующих условиях).

Аргентометрия может быть использована также для определения органических веществ, образующих малорастворимые серебряные соли, например барбитуратов, сульфаниламидов, теофиллина и др.

Тиоцианатометрия используется для определения серебра в фармацевтических препаратах, таких как нитрат серебра, протаргол, колларгол и др.

## ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

### ЗАДАЧА № 1

Навеску хлорида натрия массой 0,5000 г поместили в мерную колбу на 200 мл, растворили и добавили воду до метки. Из полученного раствора ото-

брали 20 мл и оттитровали его 15,84 мл раствора нитрата серебра. Вычислите молярную концентрацию титранта.

**Р е ш е н и е.**

1. Вычисляем молярную концентрацию хлорида натрия в полученном растворе. Так как факторы эквивалентности хлорида натрия и нитрата серебра равны 1, то используем термин «молярная концентрация»:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ра}} (\text{л})};$$
$$c(\text{NaCl}) = \frac{0,5000 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,0427 \text{ моль/л.}$$

2. В соответствии с законом эквивалентов вычисляем молярную концентрацию титранта:

$$c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3);$$
$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)};$$
$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0,0427 \text{ моль/л} \cdot 20,00 \text{ мл}}{15,84 \text{ мл}} = 0,0539 \text{ моль/л.}$$

*Ответ:*  $c(\text{AgNO}_3) = 0,0539 \text{ моль/л.}$

## ЗАДАЧА № 2

Навеску хлорида калия массой 0,0600 г оттитровали 13,12 мл раствора нитрата серебра. Вычислить титр раствора титранта.

**Р е ш е н и е.**

1. В соответствии с законом эквивалентов:

$$\frac{m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

вычисляем молярную концентрацию титранта:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{KCl}) \cdot 1000}{M(\text{KCl}) \cdot V(\text{AgNO}_3)};$$
$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0,0600 \cdot 1000}{74,5 \cdot 13,12} = 0,0614 \text{ моль/л.}$$

2. Вычисляем титр раствора нитрата серебра:

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3)}{1000};$$

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{0,0614 \cdot 170}{1000} = 0,01044 \text{ г/мл.}$$

Ответ:  $T(\text{AgNO}_3) = 0,01044 \text{ г/мл.}$

### ЗАДАЧА № 3

Определите, какое вещество ( $\text{CaCl}_2$  или  $\text{MgCl}_2$ ) было взято для анализа, если на титрование 0,1901 г его было израсходовано 35,75 мл раствора нитрата серебра с титром, равным 0,01629 г/мл.

Р е ш е н и е.

1. Вычисляем молярную концентрацию  $\text{AgNO}_3$  в растворе:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{M(\text{AgNO}_3)};$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0,01629 \cdot 1000}{170} = 0,0958 \text{ моль/л.}$$

2. В соответствии с законом эквивалентов:

$$\frac{m(X)}{M(1/zX)} = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000};$$

$$M(1/zX) = \frac{m(X) \cdot 1000}{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)};$$

$$M(1/zX) = \frac{0,1901 \text{ г} \cdot 1000}{0,0958 \cdot 35,75} = 55,5 \text{ г/моль.}$$

Так как

$$M(1/zX) = M(X) f(1/zX);$$

$$M(X) = \frac{M(1/zX)}{f(1/zX)} = \frac{55,5}{1/2} = 111 \text{ г/моль}$$

следовательно, вещество X — это  $\text{CaCl}_2$ .

Ответ:  $\text{CaCl}_2$ .

### ЗАДАЧА № 4

10,00  $\text{см}^3$  исследуемого раствора хлорида калия поместили в мерную колбу вместимостью 500,0  $\text{см}^3$  и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 25,00  $\text{см}^3$  полученного раствора израсходовано 24,42  $\text{см}^3$  раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,1 моль/ $\text{дм}^3$ .  $F_{0,1} = 0,9245$ . Сколько граммов хлорида калия содержалось в 1  $\text{дм}^3$  исследуемого раствора?

Р е ш е н и е.

1. Рассчитываем практическую концентрацию титранта  $\text{AgNO}_3$ :

$$c_{\text{пр.}}(\text{AgNO}_3) = F_{0,1} \cdot c_{\text{теор.}} = 0,9245 \cdot 0,1 \text{ моль/дм}^3 = 0,09245 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Находим массу KCl в 500, см<sup>3</sup> по формуле:

$$m(\text{KCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{пробы}}(\text{KCl})} \cdot M(\text{KCl}) \cdot V_{\text{колбы}};$$
$$m(\text{KCl}) = \frac{0,09245 \cdot 24,42 \cdot 10^{-3}}{25,00 \cdot 10^{-3}} \cdot 74,6 \text{ г/моль} \cdot 500 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 3,368 \text{ г.}$$

3. Рассчитываем массу KCl, содержащегося в 1 дм<sup>3</sup> исследуемого раствора:

$$m'(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{образца}}(\text{KCl})} = \frac{3,368 \text{ г} \cdot 1 \text{ дм}^3}{10,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3} = 336,8 \text{ г.}$$

*Ответ:* 336,8 г.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. При аргентометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20,00 мл раствора хлорида натрия затрачено 18,00 мл стандартизированного раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,0459 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию и массу хлорида натрия в растворе.

*Ответ:*  $c(\text{NaCl}) = 0,0413$  моль/л;  $m(\text{NaCl}) = 0,0483$  г.

2. На титрование 20,00 мл раствора бромиды калия с молярной концентрацией 0,0500 моль/л израсходовано 20,15 мл раствора нитрата серебра. Рассчитайте титр раствора нитрата серебра.

*Ответ:*  $T(\text{AgNO}_3) = 0,00843$  г/мл.

3. Определите, какое вещество (NaCl или KCl) было взято для анализа, если на титрование 0,2542 г его было израсходовано 30,86 мл 0,1105 моль/л раствора  $\text{AgNO}_3$ .

*Ответ:* KCl.

4. Азотнокислый раствор нитрата серебра объемом 20,00 мл оттитровали стандартным 0,0500 моль/л раствором тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{NCS}$  в присутствии индикатора — железоаммонийных квасцов — до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу серебра (I) в анализируемом растворе.

*Ответ:* 0,0536 моль/л; 0,005784 г/мл; 0,1157 г.

5. Навеску хлорида натрия массой 1,4598 г растворили в мерной колбе на 250,0 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 20,00 мл этого раствора в присутствии  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  израсходовали 20,30 мл  $\text{AgNO}_3$ . Вычислите молярную концентрацию и титр нитрата серебра в полученном растворе.

*Ответ:*  $c(\text{AgNO}_3) = 0,0985$  моль/л;  $T(\text{AgNO}_3) = 0,01673$  г/мл.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. Стандартизацию раствора нитрата серебра проводят, используя установочное вещество:

- а)  $\text{ZnSO}_4$ ;
- б)  $\text{NaCl}$ ;
- в)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;
- г)  $\text{KSCN}$ .

2. В методе Фольгарда для титрования раствора нитрата серебра используют раствор:

- а)  $\text{AgSCN}$ ;
- б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;
- в)  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ;
- г)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

3. В аргентометрии в качестве индикаторов используют:

- а)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;
- б) эозин;
- в) крахмал;
- г) тропеолин.

- 1) а;
- 2) в, г;
- 3) а, б;
- 4) б.

4. В осадительном титровании применяют способы титрования:

- а) прямое титрование;
- б) обратное титрование;
- в) заместительное титрование.

- 1) а;
- 2) б, в;
- 3) а, б;
- 4) а, б, в.

5. Галогениды по Фольгарду определяют:

- а) прямым титрованием;
- б) обратным титрованием;
- в) титрованием заместителя.

- 1) а, б;
- 2) а, б, в;
- 3) а;
- 4) б, в.

6. Установите соответствие между методом осадительного титрования и используемым индикатором:

*Метод:*

- 1) Мора;
- 2) Фаянса;
- 3) Фольгарда;

*Индикаторы:*

- а) металлохромные;
- б) осадительные;
- в) адсорбционные.

7. Адсорбционные индикаторы используются в методе аргентометрического титрования:

- а) Мора;
- б) Фаянса;
- в) Фольгарда.

- 1) а;
- 2) а, б;
- 3) б;
- 4) б, в.

8. В качестве индикатора в методе Мора используют раствор:

- а) хромата калия;
- б) железоаммонийные квасцы;
- в) эозина;
- г) эозанат натрия.

9. В качестве индикатора в методе Фольгарда используют раствор:

- а) хромата калия;
- б) железоаммонийные квасцы;
- в) эозина;
- г) эозанат натрия.

10. Титрование методом Фольгарда проводят в ... среде.

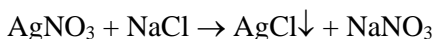
- а) Сернокислой;
- б) уксусной;
- в) сильнощелочной;
- г) аммиачной.

## ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

### № 1

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ НАТРИЯ ХЛОРИДА ВАРИАНТОМ МОРА

Определение натрия хлорида основано на реакции



В качестве индикатора используется хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Титрование заканчивают в момент появления красно-коричневого осадка.

### Порядок выполнения работы

1. Навеску препарата хлорида натрия поместите в стеклянный бюкс и вначале взвесьте на технохимических весах, затем на аналитических весах. Запишите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.

2. Бюкс с остатками хлорида натрия снова взвесьте на аналитических весах и запишите результат взвешивания  $m_2$  в таблицу. Точную массу навески соли определите по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно перенесите в мерную колбу вместимостью 100,00 см<sup>3</sup>.

4. Колбу заполните дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешайте, затем объем доведите до метки.

5. Бюретку дважды промойте небольшим объемом стандартным раствором нитрата серебра и заполните ее этим раствором. Удалите воздух из носика бюретки. Перед титрованием уберите воронку и установите уровень жидкости на ноль.

6. В коническую колбу для титрования емкостью 100 см<sup>3</sup> отмерьте 10,00 см<sup>3</sup> раствора препарата хлорида натрия пипеткой, предварительно промытой этим раствором, добавьте пять капель 10%-ного раствора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

7. Оттитруйте раствор препарата стандартным раствором нитрата серебра до перехода желтой окраски раствора в красно-коричневую. Последние капли титранта добавляйте медленно, при интенсивном перемешивании.

8. Проведите не менее пяти титрований, причем измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1$  см<sup>3</sup>. Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора AgNO <sub>3</sub> , затраченный на титрование, см <sup>3</sup>			Средний объем раствора AgNO <sub>3</sub> , см <sup>3</sup>	Массовая доля хлорида натрия в препарате, %
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср.}}$	$\omega$

9. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массу бромида калия по формулам:

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср.}}$  — средний объем раствора AgNO<sub>3</sub>, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;

$$m(\text{NaCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}} \cdot 1000};$$

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{навески}}},$$

где  $m(\text{NaCl})$  — масса бромида калия в препарате, г;  $c(\text{AgNO}_3)$  — молярная концентрация раствора AgNO<sub>3</sub>, моль/дм<sup>3</sup>;  $M(\text{NaCl})$  — молярная масса бромида калия, г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем мерной колбы, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  — объем пипетки, см<sup>3</sup>.



## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

### № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ КАЛИЯ ИОДИДА ВАРИАНТОМ ФАЯНСА

Метод Фаянса основан на определении галогенид-ионов argentометрическим титрованием с адсорбционными индикаторами: эозином и флуоресцеином. Индикаторы этого типа — органические вещества, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его, а до точки эквивалентности не адсорбируются.

## Порядок выполнения работы

1. Навеску препарата калия иодида поместите в стеклянный бюкс и вначале взвесьте на технохимических весах, затем на аналитических весах. Запишите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.

2. Бюкс с остатками калия иодида снова взвесьте на аналитических весах и запишите результат взвешивания  $m_2$  в таблицу. Точную массу навески соли определите по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно перенесите в мерную колбу вместимостью 100,00 см<sup>3</sup>.

4. Колбу заполните дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешайте, затем объем доведите до метки.

5. Бюретку дважды промойте небольшим объемом стандартным раствором нитрата серебра и заполните ее этим раствором. Удалите воздух из носика бюретки. Перед титрованием уберите воронку и установите уровень жидкости на ноль.

6. В коническую колбу для титрования емкостью 100 см<sup>3</sup> отмерьте пипеткой 10,00 см<sup>3</sup> раствора калия иодида, предварительно промытой этим раствором,

добавьте 10 капель индикатора эозина и 2–3 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты с концентрацией 6 моль/л.

7. Оттитруйте раствор препарата стандартным раствором нитрата серебра при постоянном перемешивании. Непосредственно вблизи точки эквивалентности осадок бромида серебра прокоагулирует, а в точке эквивалентности приобретет интенсивно красную окраску.

8. Проведите не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1$  см<sup>3</sup>. Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора AgNO <sub>3</sub> , затраченный на титрование, см <sup>3</sup>			Средний объем раствора AgNO <sub>3</sub> , см <sup>3</sup>	Массовая доля калия иодида, %
V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>ср.</sub>	ω

9. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массовую долю иодида калия по формулам:

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср}}$  — средний объем раствора AgNO<sub>3</sub>, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;

$$m(\text{KI}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{KI}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}} \cdot 1000};$$

$$\omega(\text{KI}) = \frac{m(\text{KI})}{m_{\text{навески}}},$$

где  $m(\text{KI})$  — масса бромида калия в препарате, г;  $c(\text{AgNO}_3)$  — молярная концентрация раствора AgNO<sub>3</sub>, моль/дм<sup>3</sup>;  $M(\text{KI})$  — молярная масса бромида калия, г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем мерной колбы, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  — объем пипетки, см<sup>3</sup>.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

№ 3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ КАЛИЯ БРОМИДА  
ВАРИАНТОМ ФОЛЬГАРДА**

Метод основан на добавлении к анализируемому раствору галогенидов избыточного количества титрованного раствора нитрата серебра и титровании избытка нитрата серебра раствором роданида калия в присутствии железоаммонийных квасцов (индикатор). В точке эквивалентности образуются окрашенные в красный цвет комплексные соединения  $\text{Fe}^{3+}$  с роданид-ионами.

**Порядок выполнения работы**

**Приготовление раствора хлорида натрия**

1. Рассчитайте массу навески хлорида натрия, необходимой для приготовления раствора, по формуле

$$m(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{к}},$$

где  $c(\text{NaCl})$  — молярная концентрация раствора  $\text{NaCl}$ ;  $M(\text{NaCl})$  — молярная масса  $\text{NaCl}$ , г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем мерной колбы,  $\text{см}^3$ .

2. Навеску рассчитанной массы поместите в стеклянный бюкс и вначале взвесьте на технохимических весах, затем на аналитических весах. Запишите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.

3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно перенесите в мерную колбу емкостью 100,0  $\text{см}^3$ .

4. Бюкс с остатками соли снова взвесьте на аналитических весах и запишите результат взвешивания  $m_2$  в таблицу. Точную массу навески соли определите по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

5. Колбу заполните дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешайте, затем объем доведите до метки.

6. Бюретку дважды промойте небольшим объемом раствора роданида калия и заполните ее этим раствором. Удалите воздух из носика бюретки. Перед титрованием уберите воронку и установите уровень жидкости на ноль.

7. В коническую колбу для титрования емкостью 100  $\text{см}^3$  отмерьте пипеткой 10,00  $\text{см}^3$  анализируемого раствора хлорида натрия, предварительно промытой этим раствором.

8. Добавьте 5  $\text{см}^3$  раствора азотной кислоты, 20,0  $\text{см}^3$  титрованного раствора  $\text{AgNO}_3$ , 2  $\text{см}^3$  нитробензола и 1  $\text{см}^3$  насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и сильно встряхните, чтобы вызвать коагуляцию.

9. Оттитруйте раствор стандартным раствором роданида калия при постоянном перемешивании до появления красновато-коричневой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

10. Проведите не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1 \text{ см}^3$ . Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора KCSN, затраченный на титрование, $\text{см}^3$			Средний объем раствора KCSN, $\text{см}^3$	Массовая доля хлорида натрия, %
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср.}}$	$\omega$

11. Проведите расчеты по экспериментальным данным и вычислите массовую долю хлорида натрия по формулам:

$$V_{\text{ср}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где  $V_{\text{ср}}$  — средний объем раствора KCSN, пошедшего на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{c(\text{KCSN}) \cdot V(\text{KCSN}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{к}}}{m_{\text{навески}} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000},$$

где  $m(\text{NaCl})$  — масса бромиды калия в препарате, г;  $c(\text{KCSN})$  — молярная концентрация раствора  $\text{AgNO}_3$ , моль/ $\text{дм}^3$ ;  $M(\text{NaCl})$  — молярная масса бромиды калия, г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{п}}$  — объем пипетки,  $\text{см}^3$ ;  $m_{\text{навески}}$  — масса навески препарата.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

## Тема 3.5

### МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

Студент должен

**знать:**

- общую характеристику метода комплексонометрии;
- сущность метода комплексонометрии;
- рабочие и стандартные растворы;
- индикаторы комплексонометрического титрования;
- титрование солей металлов;
- влияние кислотности растворов (рН) в методе комплексонометрии;
- использование метода комплексонометрии при анализе лекарственных

веществ;

**уметь:**

• готовить растворы титрантов и проводить их стандартизацию в методе комплексонометрического титрования;

• выполнять расчеты массы стандартного вещества и объема концентрированного раствора, необходимых для приготовления титранта;

- рассчитывать концентрацию титранта при его стандартизации;

**владеть:**

- навыками работы с химической посудой;

• простейшими операциями при выполнении титриметрического анализа веществ;

- навыками работы с мерной химической посудой;

- правилами оформления отчета по выполненной лабораторной работе;

- математическим аппаратом курса химии;

- навыками работы с учебной и справочной литературой.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

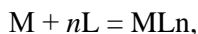
1. В чем заключается сущность метода комплексонометрии?
2. Понятие о комплексонатах металлов. Равновесие в водных растворах ЭДТА.
3. Титрант метода, его приготовление и стандартизация.

4. Индикаторы комплексонометрии. Требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам.
5. Преимущества и недостатки комплексонометрии.
6. Применение метода в аналитической химии и фармации.

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

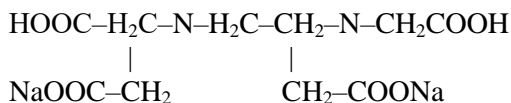
**Комплексонометрия** — метод, основанный на использовании реакций образования комплексонов — комплексных соединений катионов металлов с комплексоном.

В основе метода лежит реакция комплексообразования:



где  $M$  — катион металла комплексообразователя;  $L$  — лиганд;  $ML_n$  — продукт реакции (комплекс);  $n$  — число лигандов.

Основным рабочим раствором является раствор кислой двуназатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которую называют комплексоном III или трилоном Б и обозначают  $Na_2H_2Y$ .



Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекают по уравнениям:



Как видно из уравнений (1)–(3), независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион и происходит выделение двух ионов водорода.

Молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам.

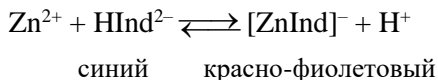
Уравнения (1)–(3) также показывают, что степень протекания реакции зависит от pH раствора. Влияние кислотности заметно при титровании катионов, которые образуют сравнительно малоустойчивые комплексы, поэтому такие катионы, как  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и др., можно оттитровать только в щелочной среде. Катионы, образующие очень устойчивые комплексы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$  и др.), можно оттитровать и в довольно кислом растворе, например железо при pH 2, алюминий при pH 5.

Концентрация ЭДТА в используемых растворах составляет 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 моль/л. Раствор ЭДТА можно готовить по точной навеске с учетом содержания 0,3%  $\text{H}_2\text{O}$ , однако его титр устанавливают по раствору соли цинка (II) или

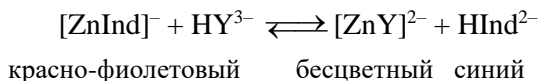
висмута (III), полученному растворением точной навески соответствующих металлов в соляной кислоте.

Концентрацию ЭДТА устанавливают по стандартному раствору сульфата цинка или сульфата магния.

Стандартизация раствора ЭДТА основана на реакциях:



Вблизи точки эквивалентности



Точку эквивалентности устанавливают с помощью **металлоиндикаторов**, которые представляют собой органические красители, образующие с определяемыми катионами металлов растворимые в воде окрашенные комплексные соединения.

Индикаторы комплексонометрии: эриохром черный Т и кислотный хром темно-синий, мурексид, ксиленовый оранжевый и др.

Вблизи точки эквивалентности цвет раствора должен резко меняться, что происходит в том случае, когда константа устойчивости комплекса «металл — индикатор» меньше константы устойчивости комплекса «металл — титрант».

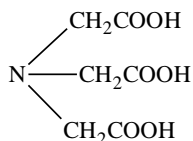
**Определяемые вещества.** Методом прямого титрования с различными индикаторами определяют содержание  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и другие элементы. Методом обратного титрования —  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

Методом заместительного титрования определяют  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др.

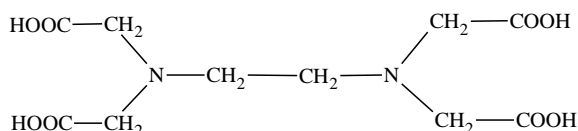
**Комплексоны** — органические соединения, в молекулах которых содержится большое число основных донорных центров и кислотных функциональных групп, расположенных так, что при их взаимодействии с катионами металлов образуются высокоустойчивые внутрикомплексные соединения, содержащие не менее двух циклов.

Наибольшее значение имеют следующие комплексоны.

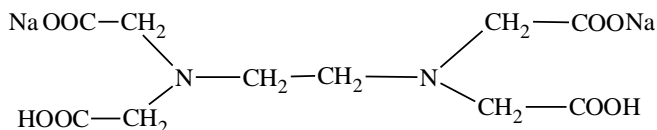
1. Комплексон I (нитрилтриуксусная кислота, сокращенно  $\text{H}_3\text{Y}$ ).



2. Комплексон II (этилендиаминтетрауксусная кислота,  $\text{H}_4\text{Y}$ ).



3. Комплексон III (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , ЭДТА, трилон Б).



В титриметрии наибольшее значение имеют комплексоны, относящиеся к аминополикарбоновым кислотам: этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль.

ЭДТА является гексадентатным лигандом и в подавляющем большинстве случаев взаимодействует с катионами металлов в молярном соотношении 1:1.

Связывание определяемого катиона металла в комплекс происходит тем полнее, чем прочнее образующийся комплекс. Для этого титрование комплексоны проводят при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет pH титруемого раствора.

Растворимость ЭДТА в воде минимальна при pH 1,6–1,8 и увеличивается при уменьшении или увеличении pH.

При pH 3–6 в растворе доминирует анион  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , при pH 6–10 —  $\text{HY}^{3-}$ , при  $\text{pH} > 10,5$  —  $\text{Y}^{4-}$ .

Необходимое значение pH обычно создают добавлением буферного раствора.

Буферные растворы представляют собой кислотно-основную пару. Различают два типа кислотно-основных буферных растворов: кислотные — состоящие из слабой кислоты и ее соли, и основные — состоящие из слабого основания и его соли. Механизм их действия основан на смещении ионных равновесий.

Кислотно-основные буферные растворы поддерживают постоянное значение pH при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований, а также при разбавлении. Буферные растворы характеризуются двумя количественными параметрами: pH и буферной емкостью.

Величина pH буферного раствора определяется природой и соотношением концентраций компонентов раствора.

В комплексонометрии используется прямое, обратное и заместительное титрование.

Обратное и заместительное титрование используют при отсутствии подходящего индикатора для прямого титрования определяемого иона металла, так как некоторые катионы образуют с индикаторами более прочные соединения, чем с титрантами.



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В фармацевтическом анализе прямое комплексонометрическое титрование используется для определения  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , соединений висмута и др. Государственная фармакопея рекомендует комплексонометрию для количественного определения неорганических фармакопейных препаратов магния (сульфат магния, карбонат магния основной, оксид магния), цинка (сульфат цинка, оксид цинка).

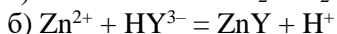
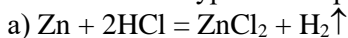
### ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

#### ЗАДАЧА № 1

Какую массу металлического цинка с массовой долей цинка 99,99% следует взять для приготовления 100 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,2000 М ЭДТА?

Р е ш е н и е.

1. Записываем уравнения реакций:



2. Определяем массу цинка, необходимую для эквивалентного взаимодействия с ЭДТА в растворе, по формуле

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot V_{\text{пип}} \cdot 1000}{M(\text{Zn}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V(\text{ЭДТА})},$$

где  $m(\text{Zn})$  — масса металлического цинка;  $M(\text{Zn})$  — молярная масса цинка;  $V_{\text{к}}$ ,  $V_{\text{пип}}$  — объем раствора  $\text{Zn}^{2+}$  колбы и пипетки соответственно;  $V(\text{ЭДТА})$  — объем ЭДТА, израсходованный на титрование.

$$m(\text{Zn}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Zn}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V(\text{ЭДТА})}{V_{\text{пип}} \cdot 1000};$$

$$m(\text{Zn}) = \frac{0,2 \cdot 65 \cdot 100 \cdot 20,00}{20,00 \cdot 1000} = 1,3000 \text{ г.}$$

3. Определяем массу металлического цинка:

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{мет.}}(\text{Zn})} \cdot 100\%;$$

$$m_{\text{мет.}}(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{\omega} \cdot 100\%;$$

$$m_{\text{мет.}}(\text{Zn}) = \frac{1,3000 \cdot 100}{99,99} = 1,3001 \text{ г.}$$

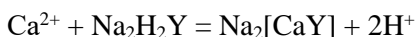
Ответ:  $m_{\text{мет.}}(\text{Zn}) = 1,3001 \text{ г.}$

## ЗАДАЧА № 2

При комплексонометрическом анализе раствора хлорида кальция к 10 мл раствора прибавили 90 мл воды и получили 100 мл исходного анализируемого раствора. На прямое титрование 10 мл исходного анализируемого раствора в среде аммиачного буфера израсходовали 8,67 мл стандартного 0,05 моль/л раствора ЭДТА. Определите массу кальция в исходном анализируемом растворе.

Р е ш е н и е.

1. Записываем уравнение реакции



2. Используя закон эквивалентов, определяем массу кальция в исходном анализируемом растворе по формулам:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Ca}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{нп.}} \cdot 1000};$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,05 \cdot 8,67 \cdot 40,08 \cdot 100}{10 \cdot 1000} = 0,1737 \text{ г.}$$

Ответ:  $m(\text{Ca}^{2+}) = 0,1737 \text{ г.}$

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Навеску гептагидрата сульфата магния массой 17,500 г растворили в воде и получили 1,00 дм<sup>3</sup> раствора. 50,0 см<sup>3</sup> раствора поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> и довели водой до метки. 20,00 см<sup>3</sup> приготовленного раствора оттитровали 19,50 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА. Рассчитайте титриметрический фактор пересчета ЭДТА по кальцию.

Ответ:  $1,459 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$ .

2. На титрование 20,00 мл раствора  $\text{MgSO}_4$ , приготовленного из 1,5250 г безводного  $\text{MgSO}_4$  (х. ч.), в мерной колбе вместимостью 500 мл расходуется 19,55 мл раствора комплексона III. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента комплексона III в растворе.

Ответ: 0,0518 моль/л.

3. Образец гексагидрата нитрата марганца (II) массой 4,500 г растворили в воде и получили 200,0 см<sup>3</sup> раствора. На титрование 10,00 см<sup>3</sup> полученного раствора израсходовали 13,50 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте массовую долю марганца в образце.

Ответ: 16,48%.

4. К пробе, содержащей соль свинца, добавили 25,00 см<sup>3</sup> 0,05 н. раствора ЭДТА,  $F_{0,05} = 1,020$ . Избыток не вступившего в реакцию ЭДТА оттитровали 10,05 см<sup>3</sup> 0,05 н. раствора магния сульфата,  $F_{0,05} = 0,890$ . Вычислите массу свинца в растворе.

Ответ: 0,1715 г.

5. К  $25,0 \text{ см}^3$   $0,0400 \text{ моль/дм}^3$  раствора цинка сульфата прибавили в процессе титрования:

- а)  $18,0 \text{ см}^3$ ;
- б)  $20,0 \text{ см}^3$ ;
- в)  $22,0 \text{ см}^3$  раствора ЭДТА с молярной концентрацией  $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ .

Рассчитайте  $pZn$  в полученных растворах.

Ответ: 2,63; 8,83; 15,00.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

1. Комплексометрическое титрование — метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций:

- а) нейтрализации;
- б) комплексообразования;
- в) осаждения;
- г) обмена.

2. С катионами металлов ЭДТА образует комплексное соединение в соотношении:

- а) 1:2;
- б) 1:1;
- в) 1:3;
- г) 1:4.

3. Для стандартизации раствора ЭДТА используют:

- а)  $ZnSO_4$ ;
  - б)  $MgSO_4$ ;
  - в)  $HCl$ ;
  - г)  $CaCO_3$ .
- 1) а, б;
  - 2) в, г;
  - 3) а, б, г;
  - 4) а, г.

4. Металлоиндикаторы образуют хелатные комплексы с металлами по сравнению с титрантом:

- а) более устойчивые;
- б) менее устойчивые;
- в) такой же устойчивости;
- г) величина устойчивости значения не имеет.

5. В комплексонометрии используют титрование:

- а) прямое;
  - б) обратное;
  - в) заместительное.
- 1) а, б;
  - 2) а, в
  - 3) а, б, в;
  - 4) б, в.

6. Точку эквивалентности в комплексометрии устанавливают с помощью:

- а) адсорбционных индикаторов;
- б) металлоиндикаторов;
- в) кислотно-основных индикаторов;
- г) азоиндикаторов.

7. Методом прямого титрования в комплексометрии определяют вещества:

- а)  $Mg^{2+}$ ;
- б)  $Ca^{2+}$ ;
- в)  $Al^{2+}$ ;
- г)  $Cr^{3+}$ ;
- д)  $Ba^{2+}$ ;
- е)  $CrO_4^{2-}$ .

- 1) а, б;
- 2) в, г;
- 3) д, е;
- 4) а, в.

8. Методом обратного титрования в комплексометрии определяют вещества:

- а)  $Pb^{2+}$ ;
- б)  $Co^{2+}$ ;
- в)  $Hg^{2+}$ ;
- г)  $Cr^{3+}$ ;
- д)  $Ba^{2+}$ ;
- е)  $CrO_4^{2-}$ .

- 1) а, б;
- 2) в, г;
- 3) д, е;
- 4) а, в.

9. Методом заместительного титрования в комплексометрии определяют вещества:

- а)  $Ni^{2+}$ ;
- б)  $Co^{2+}$ ;
- в)  $Al^{2+}$ ;
- г)  $Cr^{3+}$ ;
- д)  $Ba^{2+}$ ;
- е)  $CrO_4^{2-}$ .

- 1) а, б;
- 2) в, г;
- 3) д, е;
- 4) а, в.

**10. Основной рабочий раствор в комплексонометрии:**

- а) ЭДТА;
- б) комплексон III;
- в) хлорид натрия;
- г) сульфат магния.

1) а, в;

2) в, г;

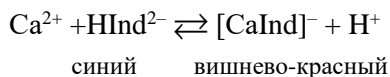
3) б, г;

4) а, б.

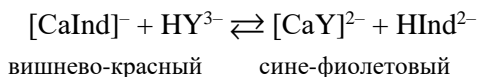
## Лабораторный практикум

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРЕ

Количественное определение хлорида кальция в лекарственной форме выполняют комплексонометрическим методом с индикатором кислотным хромо-вым темно-синим. В основе определения лежит химический процесс:



Вблизи точки эквивалентности



### Порядок выполнения работы

#### Определение количества кальция

1. Навеску препарата хлорида кальция поместите в стеклянный бюкс и вна-чале взвесьте на технохимических весах, затем на аналитических весах. Запи-шите результат взвешивания  $m_1$  в таблицу.

2. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносите в мер-ную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup>.

3. Бюкс с остатками соли вновь взвесьте на аналитических весах и запи-шите результат взвешивания  $m_2$  в таблицу. Точную массу навески соли опреде-лите по разности масс бюкса  $m_1 - m_2$ .

Масса бюкса с веществом $m_1$ , г	Масса пустого бюкса $m_2$ , г	Масса вещества $m_1 - m_2$ , г

4. Колбу заполните дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешайте, затем объем доводите до метки.

5. Заполните бюретку титрованным раствором ЭДТА.

6. В коническую колбу для титрования емкостью 250 см<sup>3</sup> пипеткой отмерьте 10,0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора препарата.

7. Добавьте 4–5 мл аммиачного буферного раствора, 5–7 капель раствора кислотного хрома темно-синего. Раствор окрасится в синий цвет.

8. Оттитруйте раствор титрантом ЭДТА до перехода окраски из вишнево-красной в сине-фиолетовую. Титрование проводят медленно, при энергичном перемешивании.

9. Проведите не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более чем на  $\pm 0,1$  см<sup>3</sup>. Результаты титрования занесите в таблицу.

Объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование, см <sup>3</sup>			Средний объем раствора ЭДТА, см <sup>3</sup>	Количество кальция в препарате, ммоль
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{\text{ср}}$	$n(\text{Ca}^{2+})$

10. Проведите расчеты по экспериментальным данным и определите количество кальция в препарате по формулам:

$$V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3};$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА}) \cdot c(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где  $n(\text{Ca}^{2+})$  — количество кальция в препарате, моль.

## План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

## ТЕМА 3.6

### ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Студент должен

**знать:**

• основные теории, законы, понятия и методы инструментальных методов анализа;

- классификацию методов;
- сущность метода рефрактометрии;

**уметь:**

• проводить анализ однокомпонентных растворов методом рефрактометрии;

- выполнять расчеты;

**владеть:**

• навыками работы с химической посудой;

• простейшими операциями при выполнении титриметрического анализа веществ;

- навыками работы с мерной химической посудой;
- правилами оформления отчета по выполненной лабораторной работе;
- математическим аппаратом курса химии;
- навыками работы с учебной и справочной литературой.

### УЧЕБНО-ЦЕЛЕВЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан эмиссионный спектральный анализ?
2. На чем основаны методы качественного и количественного спектрального анализа?
3. Какой метод анализа называют турбидиметрией, а какой — нефелометрией?
4. Что называется люминесценцией? На чем основаны методы качественного и количественного люминесцентного анализа?
5. На чем основан рефрактометрический метод анализа? Что называют относительным показателем преломления?
6. На чем основан поляриметрический метод анализа?
7. Что такое хроматография? В чем отличие хроматографии от других методов разделения?

8. По каким признакам чаще всего классифицируют методы хроматографии?
9. В чем сущность проявительного способа хроматографирования?
10. Какие методы называются газовой, газоадсорбционной и газожидкостной хроматографией? Какие типы адсорбентов используются в этих методах?
11. На чем основан метод ионообменной хроматографии?
12. Дайте определение понятий «ионный обмен», «ионообменники». Какие бывают ионообменники?
13. На чем основан метод плоскостной хроматографии?
14. Какие методы анализа называются электрохимическими? Что является в этих методах аналитическим сигналом?
15. Какой метод анализа называется кондуктометрией?
16. Дайте определение понятий «электропроводность», «удельная электропроводность», «эквивалентная (молярная) электрическая проводимость».
17. На чем основаны методы прямой кондуктометрии?
18. Что называется кондуктометрическим титрованием?
19. На чем основан потенциометрический метод анализа?
20. Что описывает уравнение Нернста?
21. Дайте определение понятий «индикаторный электрод», «электрод сравнения».
22. Какой способ называется потенциометрическим титрованием?
23. Какие методы анализа называются кулонометрическими? Какой закон лежит в основе метода?
24. Использование физико-химических методов в фармацевтическом анализе.

## ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЛОК

Физико-химические методы анализа основаны на проведении реакций, конец которых определяется с помощью приборов, поэтому эти методы называются также *инструментальными*.

К инструментальным относятся методы анализа, основанные на зависимости физической характеристики веществ (светопоглощения, светопреломления, электрической проводимости, теплопроводности и т. д.) от их химического состава.

### Классификация методов

**Оптические методы** анализа, основанные на измерении оптических свойств и различных эффектов, наблюдаемых при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

**Хроматографические методы** анализа, основанные на использовании сорбции в динамических условиях, применяются для разделения и анализа однородных многокомпонентных смесей.



**Электрохимические методы** анализа, основанные на измерении электрических параметров.

**Физико-химические методы** позволяют определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах (предел обнаружения до  $10^{-5}$ – $10^{-10}\%$  (в зависимости от метода анализа)) и проводить анализ достаточно быстро.

Анализ можно проводить с помощью физико-химических методов без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке.

Достоинством физико-химических методов анализа является использование ЭВМ как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов.

Недостатки физико-химических методов анализа заключаются в том, что погрешность анализа составляет 2–5%, что выше погрешности классических химических методов. Для применения физико-химических методов требуются дорогостоящие приборы, эталоны и стандартные растворы.

К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Совокупность всех энергий (длин волн, частот) электромагнитного излучения называется *электромагнитным спектром*.

В спектроскопических методах анализа **спектр** (спектр поглощения, спектр испускания) — *зависимость между энергией кванта и числом квантов, обладающих данной энергией*.

Спектральная область:

- ультрафиолетовая (УФ) ( $\lambda = 200$ – $400$  нм);
- видимая (В) ( $\lambda = 400$ – $760$  нм);
- инфракрасная (ИК) ( $\lambda > 760$  нм).

В зависимости от характера взаимодействия вещества с электромагнитным излучением среди оптических методов анализа выделяют следующие:

- *абсорбционные*, основанные на измерении поглощения веществом светового излучения. К ним относят колориметрию, фотоколориметрию, спектрофотометрию, атомно-абсорбционные методы;

- *эмиссионные*, основанные на измерении интенсивности света, излучаемого веществом. К ним относят флуориметрию, эмиссионный спектральный анализ и пламенную фотометрию.

Методы, основанные на взаимодействии светового излучения с суспензиями, подразделяют на:

- *турбидиметрию* — измерение интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией;
- *нефелометрию* — измерение интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией.

К методам, которые базируются на явлении поляризации молекул под действием светового излучения, относят:

- *рефрактометрию* — измерение показателя преломления;
- *поляризацию* — измерение угла вращения плоскости поляризации поляризованного луча света, прошедшего через оптически активную среду.

**Фотометрический анализ** основан на способности молекул определяемого вещества *поглощать* электромагнитное излучение оптического диапазона инфракрасной (ИК), видимой и ультрафиолетовой (УФ) областей спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т. е. в интервале длин волн 400–780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для фотометрического определения в видимой области спектра с помощью относительно недорогих приборов.

**Фотоэлектроколориметрический метод** анализа основан на измерении интенсивности *немонохроматического* светового потока, прошедшего через анализируемый раствор, с помощью фотоэлементов, при различных длинах волн видимой областью спектра. Измерения проводят с помощью приборов фотоэлектроколориметров (ФЭК). Излучение видимой области спектра поглощают только окрашенные соединения. Если исследуемое вещество не окрашено, его можно анализировать фотоэлектроколориметрически, предварительно переведя в окрашенное соединение с помощью фотометрической аналитической реакции. ФЭК в качестве монохроматоров излучения содержат светофильтры, обладающие шириной пропускания 10–50 нм, т. е. пучок света, получаемый с помощью ФЭК, немонахроматический.

**Спектрофотометрический метод** анализа основан на измерении поглощения монохроматического излучения ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра. Такие измерения проводят с помощью спектрофотометров (СФ), имеющих в качестве монохроматоров призму или дифракционную решетку. Спектрофотометры позволяют работать в области спектра от ~190 до 1100 нм.

Количественное определение вещества по светопоглощению основано на применении основного закона светопоглощения — **закона Бугера — Ламберта — Бера**, связывающего уменьшение интенсивности светового потока, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной поглощающего слоя.

Основной закон светопоглощения справедлив только для поглощения монохроматического светового потока с постоянной длиной волны.

В количественном анализе используют преимущественно логарифмическую форму основного закона светопоглощения, в соответствии с которой оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества и толщине поглощающего слоя раствора.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

где  $c$  — концентрация светопоглощающих частиц в данной среде, моль/л;  $l$  — толщина светопоглощающего слоя, см;  $\varepsilon = k/2,3$  — молярный коэффициент поглощения, л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Численно молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности раствора при концентрации растворенного светопоглощающего вещества  $c = 1$  моль/л и толщине поглощающего слоя  $l = 1$  см.

Качественный спектральный анализ основан на индивидуальности эмиссионных спектров каждого элемента и сводится, как правило, к определению длин волн линий в спектре и установлению принадлежности этих линий тому или иному элементу. Расшифровка спектров осуществляется либо на стилоскопе (визуально), либо, чаще всего, на спектропроекторе или микроскопе после фотографирования спектров на фотопластинку.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элемента зависит от концентрации этого элемента в пробе.

**Люминесценция** — свечение вещества после поглощения им энергии возбуждения:  $M^* \rightarrow M + h\nu$ .

Переходя в более низкое энергетическое состояние, возбужденные частицы испускают квант света — люминесцируют. От излучения нагретых тел люминесценция отличается неравновесностью, так как практически не включает тепловую энергию. Это избыточное над тепловым излучение часто называют *холодным светом*. Из различных типов люминесценции наибольшее значение для аналитической химии имеет флуоресценция — свечение, затухающее сразу после прекращения возбуждения.

Качественный люминесцентный анализ основан на возникновении или исчезновении люминесцентного излучения, т. е. использует сам факт люминесценции исследуемого вещества.

Количественный люминесцентный анализ основан на использовании соотношения, связывающего интенсивность флуоресценции  $I_{\text{л}}$  с концентрацией флуоресцирующего вещества  $c$ :  $I_{\text{л}} = kc$ .

**Рефрактометрический анализ** основан на измерении показателя преломления (рефракции) веществ, по которому следует судить о природе вещества, чистоте и содержании в растворах.

Если среды имеют различную плотность, преломление луча света возникает на границе двух сред.

Отношение синуса угла падения ( $\alpha$ ) к синусу угла преломления ( $\beta$ ) называется относительным показателем преломления ( $n$ ) второго вещества по отношению к первому и является величиной постоянной:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Показатель преломления вещества зависит от его природы, а также от длины волны света и температуры.

При падении света под углом  $90^\circ$  угол преломления называется предельным углом преломления, а его величина зависит только от показателей преломления этих сред, через которые проходит свет. Поэтому если известен показатель преломления одной среды, то, измерив предельный угол преломления, можно определить показатель преломления исследуемой среды.

**Поляриметрический метод** основан на свойстве некоторых веществ изменять направление световых колебаний.

Вещества, обладающие свойством изменять направление колебаний при прохождении через них поляризованного света, называются оптически активными. Особенности строения молекул сахаров обуславливают проявление оптической активности в растворах.

У поляризованного луча, пропущенного через слой раствора оптически активного вещества, меняется направление колебаний, а плоскость поляризации оказывается повернутой на некоторый угол, называемый углом поворота плоскости поляризации, который зависит от поворота плоскости поляризации, концентрации и толщины слоя раствора, длины волны поляризованного луча и температуры.

**Хроматография** — это динамический метод разделения и определения веществ, основанный на многократном распределении компонентов между двумя фазами — подвижной и неподвижной.

Неподвижная фаза (сорбент) представляет собой твердое пористое вещество с развитой поверхностью или пленку жидкости, нанесенную на поверхность твердого инертного носителя. При хроматографировании вещество поступает в слой сорбента вместе с потоком подвижной фазы. При этом вещество сорбируется, а затем при контакте со свежими порциями подвижной фазы — десорбируется. Перемещение подвижной фазы происходит непрерывно, поэтому непрерывно происходят сорбция и десорбция вещества. При этом часть вещества находится в неподвижной фазе в сорбированном состоянии, а часть — в подвижной фазе и перемещается вместе с ней. В результате скорость движения вещества оказывается меньше, чем скорость движения подвижной фазы.

Чем сильнее сорбируется вещество, тем медленнее оно перемещается. Если хроматографируется смесь веществ, то скорость перемещения каждого из них различна из-за разного сродства к сорбенту, в результате чего вещества разделяются: одни компоненты задерживаются в начале пути, другие продвигаются дальше. Отличия хроматографии от других методов разделения, основанных на распределении компонентов между фазами:

- сочетание термодинамического (установление равновесия между фазами) и кинетического (движение компонентов с разной скоростью) аспектов;
- многократность повторения элементарных актов (сорбция — десорбция, осаждение — растворение, испарение — растворение, экстракция — реэкстракция) при прохождении подвижной фазы через слой неподвижной;
- динамические условия разделения компонентов.

Эти особенности хроматографического процесса обуславливают большую эффективность хроматографического метода разделения по сравнению с одноступенчатыми методами разделения (сорбция и экстракция в статических условиях).

Хроматографические методы анализа настолько разнообразны, что единой классификации их не существует. Чаще всего используют несколько классификаций, в основу которых положены следующие признаки:

- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз;
- механизм взаимодействия вещества с сорбентом;
- техника выполнения анализа (способ оформления процесса);
- способ хроматографирования (способ продвижения вещества через колонку);
- цель хроматографирования.

В зависимости *от агрегатного состояния фаз* различают газовую хроматографию (подвижная фаза — газ или пар) и жидкостную хроматографию (подвижная фаза — жидкость).

*По механизму взаимодействия* вещества с сорбентом различают следующие виды хроматографии: адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, комплекссообразовательная и др.

В зависимости *от способа оформления процесса* различают колоночную и плоскостную хроматографию.

В колоночной хроматографии процесс разделения ведут в колонках, заполненных сорбентом. Плоскостная хроматография включает в себя две разновидности: хроматографию на бумаге и тонкослойную хроматографию на пластинках.

В зависимости *от способа хроматографирования* различают следующие виды хроматографии:

- элюентная (проявительная) хроматография;
- вытеснительная хроматография;
- фронтальная хроматография.

**Газовая хроматография** — это гибридный метод, позволяющий одновременно проводить и разделение, и определение компонентов смеси. В качестве подвижной фазы (газа-носителя) используют газы, их смеси или соединения, находящиеся в условиях разделения в газообразном или парообразном состоянии. В качестве неподвижной фазы используют твердые сорбенты (газоадсорбционная хроматография) или жидкость, нанесенную тонким слоем на поверхность инертного носителя (газожидкостная хроматография).

Достоинства газовой хроматографии: возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных смесей; возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности твердых тел; высокая четкость разделения и быстрота процесса; возможность исследования микропроб и автоматической записи результатов; возможность анализа широкого круга объектов — от легких газов до высокомолекулярных органических соединений; возможность выделения чистых веществ в препаративном и промышленном масштабе.

В **газоадсорбционной хроматографии** (ГАХ) разделение анализируемых компонентов основано на различном сродстве их к твердому адсорбенту. При хроматографировании многократно повторяется процесс адсорбции разделяемых компонентов зернами адсорбента и их десорбции в подвижную газообразную фазу. Селективность адсорбента определяется характером и прочностью

взаимодействия разделяемых веществ с поверхностью адсорбента. В этой связи для разделения полярных соединений используются адсорбенты с пониженной адсорбционной активностью, а для разделения неполярных веществ — адсорбенты с высокой адсорбционной способностью.

Типы адсорбентов: неспецифические неполярные адсорбенты, на поверхности которых нет каких-либо функциональных групп и ионов; специфические адсорбенты, имеющие на поверхности положительные заряды; специфические адсорбенты, имеющие на поверхности связи или группы атомов с повышенной электронной плотностью.

Достоинством ГАХ является высокая разделительная способность при анализе смесей газов и паров низкокипящих веществ. Высокая термическая устойчивость и нелетучесть адсорбентов позволяет анализировать высококипящие соединения без снижения чувствительности детекторов. Для ГАХ характерна более высокая скорость массообменных процессов по сравнению с газожидкостной хроматографией, что сокращает время выполнения анализов. К недостаткам ГАХ относится неоднородность поверхности адсорбентов, их химическая и каталитическая активность, повышенная адсорбционная активность, а также нелинейность изотермы адсорбции.

В основе **газожидкостной хроматографии (ГЖХ)** лежит явление селективной абсорбции (растворения) компонентов смеси неподвижной жидкой фазой — абсорбентом. Неподвижную жидкую фазу в виде пленки наносят на внутренние стенки капиллярной колонки или на зерна твердого носителя, которым заполняется насадочная колонка.

Для разделения компонентов смеси решающее значение имеют силы взаимодействия молекул газа или пара хроматографируемого вещества с молекулами абсорбента. Эти силы зависят от структуры и свойств молекул как неподвижной жидкой фазы, так и анализируемых веществ. Метод ГЖХ имеет более широкие аналитические возможности по сравнению с ГАХ, так как избирательность растворения газов в пленке жидкости гораздо больше, чем различие в их адсорбционных свойствах. Существенным преимуществом ГЖХ перед ГАХ является то, что изотерма абсорбции линейна в более широком интервале концентраций, чем изотерма адсорбции.

Метод **ионообменной хроматографии** основан на использовании явления ионного обмена между неподвижной твердой фазой — ионообменником (сорбентом) и подвижной жидкой фазой — раствором, содержащим ионы, обмениваемые с ионами сорбента.

**Ионный обмен** — это гетерогенный процесс, при котором сорбент и находящийся с ним в контакте раствор обратимо и стехиометрически обменивается одноименно (одного и того же знака) заряженными ионами.

**Ионообменниками** (ионитами) называют электролиты, у которых один ион является полимерным макроионом, а ионы противоположного знака могут обмениваться на ионы, находящиеся в растворе.

По химическому строению ионообменник представляет собой полимер (полимерную матрицу), в составе которого имеются ионогенные функциональные группы.

Ионнообменники подразделяют на:

- **катионообменники**, обмениваются катионами раствора, содержат в своей структуре ионогенные группы кислотного характера ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SH}$ );

- **анионообменники**, обмениваются анионами раствора, содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера ( $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ );

**амфотерные** обмениваются катионами и анионами раствора, содержат в своей структуре и кислотные, и основные группы.

Ионообменниками могут быть неорганические, органические, природные, синтетические, монофункциональные (один тип функциональных групп (например, только  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), полифункциональные (более одного типа ионогенных функциональных групп (например,  $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $-\text{OH}$ )).

В **плоскостной хроматографии** подвижная фаза перемещается в плоском слое сорбента.

При **бумажной хроматографии** носителем неподвижной жидкой фазы является специальная хроматографическая бумага.

При **тонкослойной хроматографии** (ТСХ) сорбент — это тонкий слой (закрепленный или незакрепленный) на пластинке, изготовленной из стекла, алюминиевой фольги, различных полимеров и т. д.

Плоскостная хроматография используется главным образом для обнаружения и идентификации веществ.

**Электрохимические методы анализа** основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. *Аналитический сигнал* — электрический параметр системы (разность потенциалов, сила тока, количество электричества, сопротивление, электропроводность и др.), значения которого функционально связаны с составом и концентрацией (*специфическими свойствами*) раствора, т. е. пропорциональны количеству определяемого вещества в анализируемом растворе.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

**Электродный процесс (электрохимическая реакция)** — гетерогенная реакция, протекающая между компонентами электропроводящих фаз (электрод — раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз и на межфазной границе устанавливается разность электрических потенциалов, называемая **электродным потенциалом**.

**Электрохимической ячейкой** называется система, состоящая из пары электродов и электролита, контактирующих между собой.

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, ток в замкнутой гальванической цепи отсутствует, **электродный потенциал достигает равновесного значения**. В отсутствие равновесия в результате электрохимической реакции через ячейку протекает электрический ток, при этом электродный потенциал отклоняется от равновесного — **электрод поляризуется**.



## Классификация основных электрохимических методов анализа в зависимости от измеряемого параметра

**Кондуктометрия** — это совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении удельной электропроводности (или сопротивления) растворов электролитов.

**Электропроводностью** называют величину, обратную электрическому сопротивлению  $R$ . Единицей измерения электропроводности является  $\text{Ом}^{-1}$  или сименс (См). Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I рода сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами  $l$  и обратно пропорционально площади их поверхности  $S$ :

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ).

При  $l = 1 \text{ см}$  и  $S = 1 \text{ см}^2$  имеем  $R = \rho$ , следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению  $1 \text{ см}^3$  раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью  $1 \text{ см}^2$ , отстоящими друг от друга на  $1 \text{ см}$ .

**Удельная электропроводность ( $\kappa$ , каппа)** — величина, обратная удельному сопротивлению. Удельная электропроводность численно равна току (в амперах), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала  $1 \text{ В}$  на единицу длины.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \left[ \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \frac{\text{См}}{\text{м}} \right].$$

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, его концентрации (разведения), скорости движения ионов и температуры.

**Эквивалентная (молярная) электрическая проводимость** — это проводимость раствора, содержащего  $1$  моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми  $1 \text{ см}$ .

Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \left[ \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right],$$

где  $c$  — молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

Эквивалентная электропроводность возрастает с повышением температуры, увеличивается с уменьшением концентрации раствора электролита. Максимальное значение эквивалентной электропроводности достигается при бесконечном разбавлении раствора.

При бесконечном разведении межионные взаимодействия в растворе практически отсутствуют, поэтому ионы переносят электричество независимо друг от друга пропорционально заряду, подвижности и концентрации ионов.



В соответствии с законом независимого движения ионов Кольрауша эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении  $\lambda_{\infty}$  (или  $\lambda^{\circ}$ ) равна сумме предельных подвижностей катиона  $\lambda^{\circ}_{+}$  и аниона  $\lambda^{\circ}_{-}$ , т. е. их подвижностей при бесконечном разбавлении раствора:

$$\lambda_{\infty} = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-}.$$

Предельная подвижность иона в данном растворителе при заданной температуре — экстраполированная величина. Она является константой, характеризующей электрическую подвижность данного иона.

**Методы прямой кондуктометрии** основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

**Кондуктометрическое титрование** состоит в том, что к точному объему исследуемого раствора, помещенного в электрохимическую ячейку, добавляют из бюретки равными порциями титрант и после каждого добавления измеряют электрическое сопротивление в ячейке.

При титровании могут протекать различные химические реакции: нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительные. Общим требованием к ним является достаточно резкое различие в электропроводящих свойствах веществ, присутствующих в системе до и после точки эквивалентности. Наиболее часто это условие выполняется в реакциях нейтрализации.

Достоинством методов прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования является высокая чувствительность (до  $\sim 10^{-4}$  моль/л), ошибка определения составляет 0,1–2%, возможность проводить титрование в мутных, окрашенных, непрозрачных средах. Недостатком является малая селективность.

**Потенциометрический метод анализа** основан на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической цепи от активности (концентрации) анализируемого иона.

Зависимость электродвижущей силы  $E$  электрохимической цепи от активности анализируемого иона описывают уравнением Нернста для цепи:

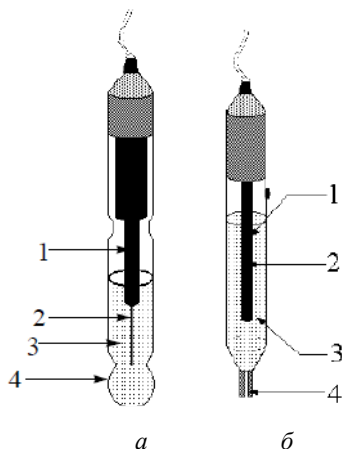
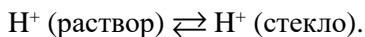
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a(X),$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль);  $n$  — число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $a(X)$  — активность (активная концентрация) ионов в анализируемом растворе, моль/л.

Для потенциометрических измерений применяют электрохимические цепи, содержащие два электрода:

- **индикаторный**, потенциал электрода зависит *от концентрации* определяемого (потенциалоопределяющего) вещества в анализируемом растворе;
- **сравнения**, потенциал электрода в условиях проведения анализа остается *постоянным*.

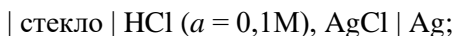
**Стеклянный электрод для измерения pH.** В основе работы стеклянного электрода для измерения pH лежит ионообменное равновесие (рис. 11а):



**Рис. 11.** Электроды:

- a* — стеклянный: 1 — внутренний хлорсеребряный электрод, 2 — серебряная проволочка, 3 — 0,1М HCl, насыщенный AgCl, 4 — стеклянная pH-чувствительная мембрана;  
*б* — насыщенный хлорсеребряный: 1 — серебряная проволока, 2 — внутренний насыщенный раствор KCl, 3 — внешний насыщенный раствор KCl, 4 — асбестовое волокно.

Схема стеклянного электрода:



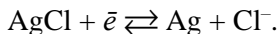
$$E(\text{ст}) = E^\circ(\text{ст}) + \frac{2,3RT}{F} \lg a(\text{H}^+) = E^\circ(\text{ст}) - \frac{2,3RT}{F} \text{pH},$$

где  $E^\circ(\text{ст})$  — является индивидуальной характеристикой каждого конкретного образца стеклянного электрода.

Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения pH в окислительно-восстановительных системах. К недостаткам относятся хрупкость материала электрода и сложность работы при переходе к сильнощелочным и сильноокислым растворам.

На практике в качестве электродов сравнения чаще всего применяют хлорсеребряный и каломельный электроды.

**Хлорсеребряный электрод** представляет собой серебряную проволочку, покрытую AgCl и помещенную в раствор KCl (рис. 11б).



Потенциал хлорсеребряного электрода равен

$$E(\text{xc}) = E^{\circ}(\text{xc}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{Cl}^-)} = E^{\circ}(\text{xc}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-),$$

так как  $a(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}) = 1$ .

Схема хлорсеребряного электрода:



**Потенциометрическое титрование** — способ определения объема титранта, затраченного на титрование определяемого вещества в анализируемом растворе, путем измерения ЭДС (в процессе титрования) с помощью гальванической цепи, составленной из индикаторного электрода и электрода сравнения. При потенциометрическом титровании анализируемый раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титруют подходящим титрантом, фиксируя конец титрования по резкому изменению ЭДС измеряемой цепи — потенциала индикаторного электрода, который зависит от концентрации соответствующих ионов и резко изменяется в точке эквивалентности.

Измеряют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования в зависимости от объема прибавленного титранта. По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования и по этой кривой определяют объем израсходованного титранта в точке эквивалентности (ТЭ).

При потенциометрическом титровании не требуется использование индикаторов, изменяющих окраску вблизи ТЭ.

**Кулонометрическими** называют электрохимические методы анализа, основанные на измерении количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку при электрохимическом окислении или восстановлении вещества на рабочем электроде.

**Кулонометрия** — это безталонный метод анализа. Массу определяемого вещества при кулонометрических определениях рассчитывают непосредственно из величины аналитического сигнала. В основе кулонометрии лежат законы Фарадея для электролиза:

1) количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;

2) массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

В **методе кулонометрического титрования** электролизу подвергается вспомогательное вещество, а далее продукт электролиза — титрант — реагирует с определяемым веществом.

**Вольтамперометрия** — совокупность электрохимических методов анализа, основанных на исследовании зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала, погруженного в анализируемый раствор индикаторного

микроэлектрода, на котором протекает электрохимическая реакция с участием определяемого вещества.

В классическом **полярографическом методе** в качестве рабочего электрода используют ртутный капаящий электрод, который представляет собой толстостенный стеклянный капилляр диаметром 0,05–0,1 мм, связанный шлангом с капилляром для ртути, электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод или донная ртуть. Преимуществом ртутного капельного электрода является то, что благодаря его постоянному обновлению процесс происходит на незагрязненной продуктами реакции поверхности, поэтому даже при длительном проведении процесса получают хорошо воспроизводимые результаты. Ртутный капаящий электрод может быть использован в достаточно широком интервале потенциалов.

## **Использование инструментальных методов для анализа лекарственных веществ**

Оптические методы находят широкое применение в практике внутриаптечного контроля ввиду экспрессности, минимального расхода анализируемых лекарств.

Рефрактометрия используется для испытания подлинности лекарственных веществ, представляющих собой жидкости, а во внутриаптечном контроле — для анализа лекарственных форм, в том числе двойных и тройных смесей.

Метод прямой кондуктометрии нашел широкое применение для оценки качества дистиллированной воды, технической воды в фармацевтических производствах.

Метод прямой потенциометрии применяется для определения pH растворов, анионов, ионов металлов (ионометрия). В фармацевтическом анализе по значению pH судят о наличии примесей кислых или щелочных продуктов лекарственного препарата, то есть о степени его чистоты. От значений pH растворов зависят сроки хранения лекарственных веществ, а также особенности их применения.

## **ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ**

### **ЗАДАЧА № 1**

Максимум поглощения спиртового раствора витамина D<sub>2</sub> (кальциферол  $M = 392$  г/моль) находится при 264 нм, молярный коэффициент поглощения равен 18 200. Какой интервал концентраций (г/дм<sup>3</sup>) можно использовать для анализа, если желательно, чтобы оптическая плотность растворов находилась в пределах 0,400–0,900 при толщине слоя 1 см?

**Р е ш е н и е.**

1. Для решения используем основной закон светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l.$$

2. Рассчитываем концентрации вещества по уравнению

$$c = \frac{A}{\varepsilon l}.$$

$$c_1 = \frac{0,400}{18200 \cdot 1} = 2,198 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; c_2 = \frac{0,900}{18200 \cdot 1} = 4,945 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

3. Рассчитываем концентрации в г/дм<sup>3</sup>:

$$c_1 = c_1 \cdot M = 2,198 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 392 \text{ г/моль} = 0,00862 \text{ г/л (г/дм}^3\text{)};$$

$$c_2 = c_2 \cdot M = 4,945 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 392 \text{ г/моль} = 0,0194 \text{ г/л (г/дм}^3\text{)}.$$

*Ответ:* для анализа можно использовать концентрации от 0,00862 до 0,0194 г/дм<sup>3</sup>.

## ЗАДАЧА № 2

Рассчитайте потенциал стеклянного электрода в растворе с pH 5,0 по отношению к хлорсеребряному электроду. Константа стеклянного электрода равна 0,350 В.  $\varphi^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = +0,222 \text{ В}$ . Составьте схему гальванического элемента.

**Р е ш е н и е.**

$$\varphi_{(\text{стекл. эл-д})} = \text{const} + 0,059 \lg a(\text{H}^+) = \text{const} + 0,059 \text{pH};$$

$$\varphi_{(\text{стекл. эл-д})} = 0,350 \text{ В} + 0,059 \cdot 5,0 = 0,645 \text{ В}.$$

Схема гальванического элемента:



*Ответ:*  $\varphi_{(\text{стекл. эл-д})} = 0,645 \text{ В}$ .

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Пропускание раствора с концентрацией алюминия 3,2 мг в 100 см<sup>3</sup> раствора, измеренное при длине волны 480 нм в кювете толщиной 2 см, составило 34,60. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения.

*Ответ:* 640 дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

2. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе соли серебра, если потенциал серебряного электрода в этом растворе равен 0,434 В.

*Ответ:* 6,3·10<sup>-7</sup> моль/дм<sup>3</sup>.

## ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ

**1.** Видимой области спектра излучения соответствует длина волны:

- а) 200–400 нм;
- б) 400–700 нм;
- в) 20–1000 нм;
- г) 10–200 нм.

**2.** Метод люминесцентного анализа основан на процессах:

- а) излучения;
- б) поглощения;
- в) преломления;
- г) поляризации.

**3.** Метод фотометрического анализа основан на процессах:

- а) излучения;
- б) поглощения;
- в) преломления;
- г) рассеяния.

**4.** Хроматографические методы анализа классифицируют по:

- а) агрегатному состоянию фаз системы;
- б) механизму разделения;
- в) форме проведения процесса;
- г) времени и объему удерживания веществ;
- д) типу хроматограммы.

1) а, б;

2) б, г;

3) а, б, в;

4) а, б, в, г.

**5.** Плоскостная хроматография включает методы:

- а) хроматография на бумаге;
- б) ионообменная хроматография;
- в) хроматография в тонком слое сорбента;
- г) гельхроматография.

1) а, б, г;

2) а, б, в, г;

3) б, в;

4) а, в.

**6.** Электрод, реагирующий на изменение концентрации анализируемого иона, называется:

- а) индикаторным электродом;
- б) электродом сравнения;
- в) ионоселективным электродом;
- г) стандартным водородным электродом;
- д) электродом определения.

- 1) а, в, д;
- 2) а, б, д;
- 3) а, в, г;
- 4) а, д.

7. Кондуктометрический анализ основан на измерении:

- а) электрической проводимости растворов;
- б) количества электричества;
- в) тока;
- г) массы продукта.

8. На измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации основан анализ:

- а) вольтамперометрический;
- б) кулонометрический;
- в) кондуктометрический;
- г) электрогравиметрический.

9. Обмен ионами между анализируемым веществом и сорбентом лежит в основе метода:

- а) тонкослойной хроматографии;
- б) бумажной хроматографии;
- в) ионообменной хроматографии;
- г) газожидкостной хроматографии.

10. Измерение показателя преломления под действием светового излучения происходит в методе:

- а) поляриметрии;
- б) фотометрии;
- в) спектрофотометрии;
- г) рефрактометрии.

## Лабораторный практикум

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ РЕФРАКТОМЕТРИИ

Если световой луч переходит из среды с одной оптической плотностью в среду с другой оптической плотностью, то на границе раздела двух сред происходит отклонение световых лучей от первоначального направления. Такое изменение хода световых лучей называют **преломлением** (рис. 12).

Преломление оценивается абсолютным и относительным показателем преломления света. Абсолютный показатель преломления оценивает изменение хода лучей относительно вакуума. На практике показатели преломления обычно устанавливают относительно воздуха, их называют относительными показателями преломления.

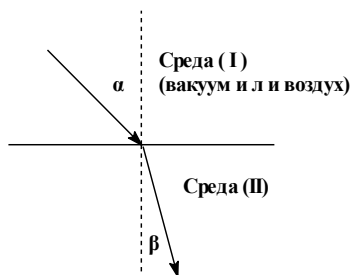


Рис. 12. Преломление

В таблицах значения показателей преломления приводятся для желтой линии натрия, измеренных при температуре 20°C.

Показатель преломления зависит от состава вещества. Такую зависимость устанавливают путем определения показателя преломления для ряда стандартных растворов и построения градуировочного графика в координатах «состав смеси — свойство». Затем, используя градуировочный график, по значению показателя преломления определяют состав исследуемого раствора.

## Порядок определения

### 1. Построение градуировочного графика

1. Ознакомьтесь с устройством рефрактометра (рис. 13).

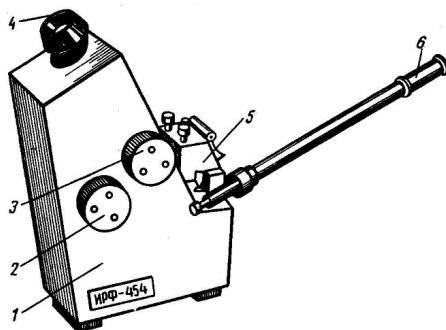


Рис. 13. Рефрактометр ИРФ-454:

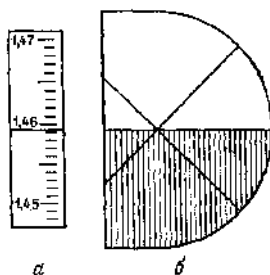
- 1 — корпус; 2 — маховик для установления границы светотени;  
3 — маховик компенсатора дисперсии света; 4 — окуляр;  
5 — призма измерительная и осветительная; 6 — термометр.

2. Определите показатель преломления дистиллированной воды, который должен быть  $n_D^{20} = 1,333$  (рис. 14).

Перед определением показателя преломления откидывают верхнюю половину призмы рефрактометра (верхнее полушарие измерительной головки) и промывают ее поверхностью этиловым спиртом с помощью пипетки, затем протирают мягкой тканью. После этого на поверхность призмы наносят 2–3 капли дистиллированной воды и накрывают второй половиной призмы. Наблюдая в окуляр



трубы, с помощью специальных винтов устанавливают четкую границу между темной и светлой половинами поля и совмещают эту границу с перекрестием (рис. 14).



**Рис. 14.** Снятие отсчета на рефрактометре ИРФ-454:  
а — шкала; б — вид перекрестия с границей света и тени.

По шкале определяют показатель преломления с точностью до четвертого знака. После определения призму рефрактометра открывают и снова промывают этиловым спиртом. Если при определении показателя преломления температура окружающей среды отличалась от 20°C, необходимо внести температурную поправку.

3. В шесть пронумерованных пробирок внесите градуированными пипетками раствор сахарозы с массовой долей 40% и дистиллированную воду, руководствуясь данными таблицы 9.

4. Нанесите на призму рефрактометра пипеткой (нельзя прикасаться к линзе рефрактометра руками!) раствор № 1 и измерьте его показатель преломления с точностью до 0,0005.

Таблица 9

Показатели	Нумерация растворов					
	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора сахарозы ( $\omega = 40\%$ ), мл	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Объем дистиллированной воды, мл	4,5	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0
Общий объем раствора после разбавления водой	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Концентрация раствора, % масс.	4,0	8,0	16,0	24,0	32,0	40,0

5. После измерения показателя преломления призму (линзу) промойте дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.

6. Определение повторите 2–3 раза, всякий раз заново нанося исследуемую жидкость на призму рефрактометра.

7. Рассчитайте среднее значение параллельных измерений и внесите данные в таблицу.

Показатели	Нумерация растворов					
	1	2	3	4	5	6
Показатель преломления, $n_D^{20}$						

8. Аналогично проведите измерения с растворами № 2–6.

9. Постройте градуировочный график в координатах показателя преломления ( $n_D^{20}$ ) — концентрация сахарозы (% масс.). Рекомендуемый масштаб: по оси ординат — 1 мм = 0,001; по оси абсцисс — 20 мм = 10% масс.

## **2. Определение концентрации сахарозы в исследуемом растворе**

1. Измерьте показатель преломления в исследуемом растворе, выданном преподавателем.

2. Используя градуировочный график, определите концентрацию сахара в исследуемом растворе.

## **План оформления отчета**

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Краткое описание опыта и уравнения протекающих реакций.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

## ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ

1. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции. Типы аналитических реакций и реагентов: специфические, селективные, групповые.
2. Чувствительность аналитических реакций, ее количественная характеристика: предельное разбавление, предельная концентрация, минимальный объем предельно разбавленного раствора, предел обнаружения, показатель чувствительности.
3. Основные типы химических равновесий, применяемые в аналитической химии.
4. Закон действующих масс, его математическое выражение. Константа химического равновесия для реакций в растворах.
5. Основные положения теории растворов сильных электролитов. Активность электролитов, ионов, коэффициент активности.
6. Ионная сила раствора. Формула Дебая — Хюккеля.
7. Сильные и слабые электролиты. Константы и степени ионизации, связь между ними.
8. Способы выражения растворимости малорастворимых электролитов. Связь растворимости и константы растворимости малорастворимых электролитов.
9. Условие образования осадка. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие.
10. Условие растворения малорастворимых электролитов. Влияние различных факторов на полноту осаждения малорастворимых электролитов.
11. Кислотно-основная аналитическая классификация катионов на группы. Групповые реагенты.
12. Общая характеристика катионов I аналитической группы. Приведите характерные реакции катионов:  $K^+$ ,  $Na^+$ . Укажите аналитические эффекты, условия обнаружения катионов.
13. Общая характеристика катионов II аналитической группы. Характерные реакции катионов II аналитической группы:  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ . Укажите фармакопейные реакции.
14. Общая характеристика катионов III аналитической группы. Характерные реакции катионов III аналитической группы:  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . Укажите фармакопейные реакции.

15. Общая характеристика катионов IV аналитической группы. Характерные реакции катионов IV аналитической группы:  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ . Укажите фармакопейные реакции.

16. Общая характеристика катионов V аналитической группы. Приведите уравнения реакций взаимодействия катионов V аналитической группы с групповым реагентом. Характерные реакции катионов V аналитической группы:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Укажите фармакопейные реакции.

17. Общая характеристика катионов VI аналитической группы. Приведите уравнения реакций взаимодействия катионов VI аналитической группы с групповым реагентом. Характерные реакции катионов VI аналитической группы:  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Укажите фармакопейные реакции.

18. Общая характеристика анионов I аналитической группы. Характерные реакции анионов I аналитической группы:  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ . Укажите фармакопейные реакции.

19. Общая характеристика анионов II аналитической группы. Характерные реакции анионов II аналитической группы:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ . Укажите фармакопейные реакции.

20. Общая характеристика анионов III аналитической группы. Характерные реакции анионов III аналитической группы:  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ . Укажите фармакопейные реакции.

21. Титриметрический анализ. Основные понятия: «аликвота», «титрант», «титрование», «точка эквивалентности», «конечная точка титрования», «индикатор», «кривая титрования».

22. Классификация методов титриметрического анализа по типу химических реакций. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе.

23. Дайте определение понятия «стандартный (титрованный) раствор». Способы выражения его концентрации: молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, фактор эквивалентности, титриметрический фактор пересчета, поправочный коэффициент.

24. Стандартные (титрованные) растворы и их использование в титриметрии, примеры. Способы приготовления и хранения титрантов, примеры.

25. Первичные стандартные (установочные) вещества. Требования к ним.

26. Сущность основных приемов титрования: прямое, обратное, заместительное.

27. Метод отдельных навесок и метод пипетирования (аликвотных частей). Их сущность, достоинства и недостатки.

28. Кислотно-основное титрование. Сущность метода.

29. Типы кислотно-основного титрования: ацидиметрия, алкалиметрия, титранты метода.

30. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте.

31. Перманганатометрическое титрование. Сущность метода. Условия проведения титрования. Применение перманганатометрии.

32. Йодиметрическое титрование для определения восстановителей прямым титрованием. Условия проведения титрования. Определение конечной точки.
33. Приготовление раствора йода, его стандартизация и хранение.
34. Йодометрическое титрование для определения окислителей заместительным титрованием. Сущность метода.
35. Приготовление, стандартизация и хранение титранта — раствора тиосульфата натрия.
36. Броматометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация.
37. Условия проведения броматометрического титрования, определение конечной точки титрования. Применение броматометрии.
38. Нитритометрическое титрование. Применение нитритометрического титрования для определения органических лекарственных веществ, содержащих аминогруппу.
39. Поясните, как с помощью внешних и внутренних индикаторов фиксируется конечная точка титрования в нитритометрии.
40. Комплексонометрическое титрование. Понятие о комплексонатах металлов.
41. Индикаторы комплексонометрии (металлохромные индикаторы), принцип их действия, требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам.
42. Осадительное титрование. Аргентометрическое титрование. Метод Мора. Условия определения. Индикатор метода, механизм его действия.
43. Аргентометрическое титрование. Метод Фаянса. Индикаторы метода, механизм их действия.
44. Аргентометрическое титрование. Метод Фольгарда. Индикатор метода, механизм его действия.
45. Оптические методы анализа. Сущность, классификация методов. Основной закон светопоглощения.
46. Рефрактометрия. Сущность метода. Применение в фармацевтическом анализе.
47. Хроматографические методы анализа. Сущность, классификация: по механизму разделения веществ, по агрегатному состоянию фаз, по технике эксперимента, по способу относительного перемещения фаз.
48. Электрохимические методы анализа, сущность, классификация.
49. Кондуктометрический анализ. Принцип метода. Основные понятия.
50. Потенциометрический анализ. Принцип метода. Основные понятия.

## ГЛОССАРИЙ

**Аликвота** — точно измеренный кратный объем образца раствора, взятого для анализа.

**Анализируемый раствор** — раствор, концентрацию которого необходимо определить в ходе титриметрического анализа.

**Аналитические реакции** — реакции, сопровождающиеся аналитическим сигналом (эффектом), позволяющим получить информацию о наличии и количестве определяемого элемента.

**Аналитический эффект** — выпадение или растворение осадка, выделение газообразных продуктов, изменение окраски раствора, образование кристаллов определенной формы. В соответствии с этим различают реакции: осаждения, газообразующие, цветные, микрокристаллические.

**Аниониты** — нерастворимые многокислотные полимерные основания, способные к обмену анионов:  $R(\overset{+}{N}H_3OH)_n \rightleftharpoons R(\overset{+}{N}H_3)_n + nOH^-$ .

**Газовая хроматография** — это вариант хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Обычно в качестве подвижной фазы используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Газовая хроматография — метод разделения летучих соединений.

**Гальванический элемент** — устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Условная запись гальванического элемента: (–) Анод | Анодный раствор || Катодный раствор | Катод (+).

**Групповые реагенты** — реагенты, которые дают одинаковый внешний эффект с группой ионов.

**Дробный анализ** основан на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора.

**Закон эквивалентов** — в химических реакциях число моль эквивалентов всех веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся в ней, всегда равно между собой.

**Заместительное титрование** (косвенное титрование) — титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно или

реагирует, но не в стехиометрическом соотношении, а определяется косвенно в результате использования стехиометрически протекающей реакции с образованием другого вещества, количественно реагирующего с титрантом.

**Индикаторы химические** — органические и неорганические вещества, используемые для определения водородного показателя pH или установления конечной точки титрования (обычно по изменению окраски). Различают кислотно-основные (например, фенолфталеин, лакмус), окислительно-восстановительные (например, метиленовый синий) и др.

**Интервал перехода окраски индикатора** — область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке интенсивности окраски, флуоресценции или другого свойства визуального индикатора.

**Иониты (ионообменники)** — твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы с ионами внешней среды (ионный обмен). Подразделяются на аниониты и катиониты, обменивающие соответственно отрицательно или положительно заряженные ионы, и амфолиты, способные обменивать одновременно те и другие ионы. Наиболее распространены синтетические органические иониты — ионообменные смолы. Из неорганических ионитов важны природные и синтетические алюмосиликаты, гидроксиды и соли поливалентных металлов. Применяются главным образом для смягчения и деминерализации воды, а также извлечения из растворов следов металлов, очистки сахарных сиропов, лекарств и многих других.

**Ионный обмен** — обратимая химическая реакция, при которой происходит обмен ионами между твердым веществом (ионитом) и раствором электролита либо между различными электролитами, находящимися в растворе. Ионный обмен применяют для обессоливания воды, в гидрометаллургии, в хроматографии.

**Капельные реакции** проводят на фильтровальной бумаге. Анализируемое вещество капилляром наносится на бумагу. Затем в центр пятна другим капилляром наносят реагент. Диаметр пятна не должен превышать 0,5 см. Каждую последующую каплю реагента наносят после впитывания предыдущей. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

**Катиониты** представляют собой нерастворимые многоосновные кислоты, способные к обмену катионов. В них катион водорода при адсорбции замещается на катионы металла:



**Качественный химический анализ** — это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

**Кислотно-основные индикаторы** — слабые кислоты или основания, степень ионизации которых определяется концентрацией ионов  $\text{H}^+$ , различные формы которых (молекулярная и одна или несколько ионных форм) различаются по окраске.

**Количественный анализ вещества** — экспериментальное определение концентрации химических элементов или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения.

**Комплексонометрия (хелатометрия)** — метод комплексиметрии, основанный на использовании реакций образования соединений катионов металлов с комплексонометрами.

**Комплексоны** — аминополикарбоновые кислоты и их соли. Они способны образовывать со многими катионами металлов устойчивые растворимые комплексы — комплексонаты, в соотношении 1:1.

**Кондуктометрическое титрование** — индикация точки эквивалентности по изменению электрической проводимости раствора, образующегося при добавлении титранта к определяемому веществу.

**Кондуктометрия** — физико-химический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости жидких сред. Различают *прямую кондуктометрию* и *кондуктометрическое титрование* (косвенная кондуктометрия).

**Конечная точка титрования** — момент окончания титрования, в который происходит резкое изменение какого-либо физического или химического свойства раствора.

**Концентрация вещества** — отношение числа частиц компонента системы (смеси, раствора, сплава), его количества (молярная концентрация) или массы (массовая концентрация) к объему системы. Единицы измерения — соответственно  $\text{м}^{-3}$ ,  $\text{моль/м}^3$  или  $\text{кг/м}^3$ . На практике часто используют безразмерные величины — массовую, молярную или объемную доли, равные отношению массы, количества или объема какого-либо компонента системы к ее массе, количеству или объему соответственно.

**Кулонометрия** — физико-химический метод исследования, основанный на измерении количества электричества, затраченного в электролитической ячейке для электрохимического окисления или восстановления определяемого вещества. Различают потенциостатическую (при постоянном напряжении) и гальваностатическую (при постоянной силе тока) кулонометрию.

**Люминесцентный анализ (флуориметрический)** основан на измерении излучения после возбуждения молекул светом.

**Метод Мора** — определение галогенид-ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии осадительного индикатора — раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

**Метод окислительно-восстановительного титрования** — метод титриметрического анализа, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции: окислитель + восстановитель → продукты реакции.

**Метод осаждения** — метод титриметрического анализа, в основе которого лежит реакция с образованием осадка (аргентометрия, меркурометрия, роданометрия).



**Метод Фаянса** — определение галогенид-ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов — флуоресцеина, эозина и др.

**Метод Фольгарда** — обратное титрование избытка катионов серебра раствором тиоцианата калия (KSCN) или аммония ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) в присутствии металлохромного индикатора — соли железа (III), обычно используются железоаммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

**Микрокристаллоскопические реакции** проводят на чистых, обезжиренных предметных стеклах (обезжиривание проводят смесью спирта и эфира). На предметное стекло помещают рядом каплю анализируемого раствора и реагента. Осторожно стеклянной палочкой приводят растворы в соприкосновение. Если необходимо, раствор упаривают. Через 2–3 мин наблюдают эффект реакции под микроскопом (кристаллы характерной формы, цвета и размера).

**Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа** основаны на измерении рассеянного или поглощенного света взвешенными частицами анализируемого вещества.

**Обратное титрование (титрование по остатку)** — титрование непрореагировавшего вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

**Оксидиметрия** — методы титриметрического анализа определения восстановителей с использованием титранта-окислителя.

**Определяемое вещество** — химический элемент, простое или сложное вещество, содержание которого определяют в данном образце.

**Оптические методы исследования веществ** — методы, основанные на способности этих веществ порождать оптическое излучение или взаимодействовать с ним.

**Осадительное титрование** — титрование, при котором титруемое вещество, взаимодействуя с титрантом, выделяется из раствора в виде осадка.

**Первичный стандартный раствор (исходный)** — это раствор, приготовленный из стандартного (установочного) вещества, концентрация которого известна по массе этого вещества в определенном объеме раствора.

**Пирохимические реакции** — пробы окрашивания бесцветного пламени газовой горелки или спиртовки, получение окрашенных перлов и т. д. С помощью петельки из нихромовой проволоки или на кончике графита вносят в пламя несколько кристаллов летучих солей. Наблюдают характерное окрашивание пламени.

**Поляриметрический метод анализа** — метод, основанный на измерении угла вращения плоскости поляризации луча света, прошедшего через оптически активную среду, которая помещается между поляризатором и анализатором.

**Потенциометрическое титрование** — индикация точки эквивалентности по изменению величины ЭДС гальванического элемента при добавлении титранта в электролит измерительного электрода, содержащий определяемое вещество.

**Потенциометрия** — физико-химический метод анализа, позволяющий определять активности (концентрации) ионов на основании измерения электро-

движущей силы (ЭДС) обратимой гальванической цепи, состоящей из электрода сравнения и электрода определения, опущенных в исследуемый раствор.

**Пробирочные реакции** выполняют в пробирках. В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, создают необходимые условия для протекания реакции (рН, температуру и т. д.), добавляют 3–4 капли реагента и наблюдают за внешним эффектом.

**Протолиты** — сопряженные кислотно-основные пары, т. е. совокупность кислоты и ее сопряженного основания или основания и его сопряженной кислоты.

**Прямая потенциометрия (ионометрия)** — непосредственное определение активности ионов, находящихся в растворе.

**Прямое титрование** — титрование, при котором к раствору определяемого вещества непосредственно прибавляют из бюретки раствор титранта до состояния эквивалентности.

**Рабочий раствор** (вторичный стандартный раствор) — раствор, концентрация которого установлена стандартизацией.

**Распределительная хроматография** — разделение основано на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах.

**Реакции в «газовой камере».** В тигель помещают 3–5 капель анализируемого раствора. На предметное стекло наносят каплю реагента или кусочек индикаторной бумаги. Закрывают тигель стеклом и наблюдают эффект реакции на предметном стекле. Для получения «газовой камеры» можно использовать два часовых стекла.

**Редуктометрия** — методы титриметрического анализа определения окислителей с применением титранта-восстановителя.

**Рефрактометрия** — зависимость показателя преломления от концентрации. Преломление (рефракция) — изменение направления прямолинейного распространения при переходе из одной среды в другую, при этом происходит взаимодействие света со средой.

**Селективные (избирательные) реагенты** дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами.

**Сильные электролиты** — вещества, способные диссоциировать нацело, что означает, что вещество в растворе существует практически только в ионном виде.

**Систематический анализ** проводится с помощью групповых реагентов, позволяющих отделять целые группы веществ, с последующим обнаружением индивидуальных ионов характерными реакциями.

**Слабые электролиты** — вещества, диссоциирующие в незначительной степени, это означает, что преобладающей формой их существования в растворе является молекулярная.

**Состояние эквивалентности** — такое состояние, при котором число моль эквивалентов одного реагента (титранта) равно числу моль эквивалентов второго реагента (определяемого вещества).

**Спектрофотометрия** — определение количества вещества в растворе или твердой среде по изменению светопоглощения волн строго определенной волны.

**Специфические реагенты** позволяют обнаружить ион в смеси с другими ионами.

**Способ титрования** — порядок использования титрантов и вспомогательных реагентов в титриметрическом анализе.

**Стеклянный электрод** — ионоселективный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов гидроксония в растворе; рабочей частью является мембрана из специального стекла.

**Степень электролитической диссоциации (ионизации),  $\alpha$**  — отношение количества электролита, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного электролита.

**Титрант или стандартный раствор** — раствор аналитического реагента с точно известной концентрацией, применяемый для нахождения количественного содержания определяемого вещества в растворе.

**Титриметрический (объемный) анализ** — метод количественного анализа, основанный на точном измерении раствора реагента, израсходованного на эквивалентное взаимодействие с определяемым веществом.

**Титрование** — контролируемое добавление раствора реагента известной концентрации к анализируемой системе с целью установления количественного содержания определяемого вещества.

**Точка эквивалентности** — момент титрования, в который количество вещества эквивалента анализируемого вещества равно количеству вещества эквивалента титранта. Т. экв. — понятие теоретическое. На практике титрование ведут до точки конца титрования, когда происходит заметное изменение какого-либо свойства раствора, обычно вызванное резким изменением его состава. Часто этим свойством служит окраска специально добавленного индикатора — вещества, изменяющего окраску в зависимости от состава раствора. Обычно полагают, что разность объемов добавленного титранта в эквивалентной точке и точке конца титрования будет мала, однако она все же существует, что приводит к небольшой ошибке титрования.

**Установочные вещества** — устойчивые, химически чистые соединения точно известного состава.

**Фактор эквивалентности ( $1/zX$ )** — число, показывающее, какая часть реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

**Фармакопейные методы анализа** — методы для контроля качества лекарственных средств, описанные в утвержденных обычно на государственном уровне фармакопейных статьях или включенные в Государственную фармакопею (сборник обязательных общегосударственных стандартов и положений, нормирующих качество лекарственных средств).

**Фармакопейная реакция** — реакция известна, стандартна, включена в фармакопейные статьи и в Государственную фармакопею.

**Физико-химические методы анализа и исследования** — условное название большого числа способов количественного и качественного опреде-

ления веществ, которые предполагают, как правило, применение различных, часто довольно сложных, измерительных приборов. В основе физико-химических методов лежат законы физики и физической химии, а аппаратное оформление основано на применении современных достижений оптики и электроники.

**Фиксанал (стандарт-титр, первичный стандарт)** — запаянная ампула, содержащая точное количество химически чистого вещества, взятого или в виде навески, или в виде его раствора, и предназначен для быстрого приготовления растворов с заранее известной концентрацией.

**Фотоколориметр** — оптический прибор, измерения концентрации веществ в растворах в котором ведутся в луче полихроматического узкоспектрального света, формируемого светофильтром.

**Фотоколориметрия (колориметрия).** Анализируемое вещество облучают светом с узким набором длин волн из видимой части спектра. Термин «колориметрия» (от *лат.* color — цвет) часто применяют в тех случаях, когда спектрофотометрическое определение проводят в видимой части спектра. Если же спектрофотометрическое исследование проводят в ультрафиолетовой, инфракрасной или другой части спектра, кроме видимой, то термин «колориметрия» неприемлем. Часто употребляется термин «фотометрические методы анализа».

**Функциональный анализ** — открытие и определение различных функциональных групп, например аминогруппы  $\text{NH}_2$ , нитрогруппы  $\text{NO}_2$ , карбонильной  $\text{C=O}$ , карбоксильной  $\text{COOH}$  и др.

**Хроматография** — физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на повторяющихся процессах сорбции и десорбции разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами.

**Чувствительность аналитической реакции** определяется наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено данным методом.

**Эквивалент** — частица (условная или реальная), которая может отдавать, присоединять или как-то иначе быть равноценной 1 иону водорода в кислотно-основных реакциях, а в окислительно-восстановительных реакциях — 1 электрону.

**Экстракционные реакции.** Реакции проводятся в пробирке, продукт реакции извлекают в органический растворитель, в котором наблюдают окрашивание.

**Электрод индикаторный или электрод определения** — электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определенных ионов в растворе.

**Электрод сравнения** — электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций.

**Электролиты** — жидкие или твердые вещества, в которых в сколько-нибудь заметных концентрациях присутствуют ионы, способные перемещаться и проводить электрический ток. В узком смысле — соли, растворы которых проводят электрический ток из-за наличия ионов, образующихся в результате электролитической диссоциации. Содержатся во всех жидких системах живых организмов, служат средой для проведения многих химических синтезов.

**Элементный анализ** — *качественное обнаружение и количественное* определение содержания элементов и элементного состава веществ, материалов и различных объектов. Это могут быть жидкости, твердые материалы, газы и воздух. Элементный анализ позволяет ответить на вопрос: из каких атомов (элементов) состоит анализируемое вещество?

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## Приложение 1

### КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ $f_i$ РАЗЛИЧНЫХ ИОНОВ (ПРИБЛИЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ)

$I_c$	$f_i$ при $z_i$				$I_c$	$f_i$ при $z_i$			
	1	2	3	4		1	2	3	4
<b>0,0001</b>	0,99	0,95	0,90	0,83	<b>0,1</b>	0,81	0,44	0,16	0,04
<b>0,0002</b>	0,98	0,94	0,87	0,77	<b>0,2</b>	0,80	0,41	0,14	0,03
<b>0,0005</b>	0,97	0,90	0,80	0,67	<b>0,3</b>	0,81	0,42	0,14	0,03
<b>0,001</b>	0,96	0,86	0,73	0,56	<b>0,4</b>	0,82	0,45	0,17	0,04
<b>0,002</b>	0,95	0,81	0,64	0,45	<b>0,5</b>	0,84	0,50	0,21	0,06
<b>0,0025</b>	0,95	0,81	0,63	0,44	<b>0,6</b>	0,87	0,56	0,27	0,01
<b>0,005</b>	0,93	0,74	0,52	0,33	<b>0,7</b>	0,89	0,63	0,36	0,16
<b>0,01</b>	0,90	0,67	0,42	0,23	<b>0,8</b>	0,92	0,72	0,48	0,27
<b>0,025</b>	0,86	0,56	0,29	0,13	<b>0,9</b>	0,96	0,83	0,66	0,48
<b>0,05</b>	0,84	0,50	0,21	0,06	<b>1,0</b>	0,99	0,96	0,91	0,85

## Приложение 2

### КОНСТАНТЫ РАСТВОРИМОСТИ $K_s^o$ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ( $T^o = 25^o\text{C}$ )

Формула вещества	$K_s^o$	Формула вещества	$K_s^o$
$\text{Ag}_3\text{AsO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$\text{CaSO}_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	$\text{CdCO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{AgBr}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{Cd(OH)}_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-29}$
$\text{AgCl}$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$\text{CoCO}_3$	$1,05 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{CuI}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{AgI}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$6,3 \cdot 10^{-50}$	$\text{Mg(OH)}_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{AuI}_3$	$1,0 \cdot 10^{-46}$	$\text{Ni(OH)}_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$\text{BaCO}_3$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	$4,1 \cdot 10^{-36}$
$\text{Ba}_3(\text{IO}_3)_2$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$	$\text{PbCrO}_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$\text{BaSO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$\text{PbI}_2$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$4,0 \cdot 10^{-36}$	$\text{Pb(IO}_3)_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$
$\text{BiI}_3$	$8,1 \cdot 10^{-19}$	$\text{PbS}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1,0 \cdot 10^{-97}$	$\text{PbSO}_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{CaCO}_3$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$\text{SrCrO}_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$\text{SrSO}_3$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
$\text{CaCrO}_4$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{SrSO}_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$\text{CaF}_2$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$\text{ZnCO}_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
$\text{Cr(OH)}_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	$\text{Ti}_2\text{S}$	$5,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{Cu(OH)}_2$	$5,0 \cdot 10^{-20}$	$\text{Ti}_2\text{SO}_3$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{CuS}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$\text{Ti}_2\text{SO}_4$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cu}_2\text{S}$	$2,5 \cdot 10^{-48}$	$\text{Zn(OH)}_2$	$7,1 \cdot 10^{-18}$
		$\text{ZnS}$	$1,6 \cdot 10^{-24}$



### Приложение 3

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ( $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ )

Кислоты			
Название	Формула	$K_a$	$pK_a$
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,16
Аминоуксусная	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто):	$\text{H}_3\text{BO}_3$		
$K_1$		$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
$K_2$		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
$K_3$		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Бромноватистая	$\text{HBrO}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Иодноватистая	$\text{HIO}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая:	$\text{H}_3\text{AsO}_4$		
$K_1$		$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
$K_2$		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
$K_3$		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,70
Водород пероксид	$\text{H}_2\text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,53
Пропионовая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$		
$K_1$		$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
$K_2$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$		
$K_1$		$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
$K_2$		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная	$\text{HCN}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Сурьмяная	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4

Продолжение табл.

Кислоты			
Название	Формула	$K_a$	$pK_a$
Угольная	$CO_2(aq) + H_2O$		
$K_1$		$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
$K_2$		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	$CH_3COOH$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфористая	$H_3PO_3$		
$K_1$		$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
$K_2$		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная	$H_3PO_4$		
$K_1$		$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
$K_2$		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
$K_3$		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фтороводородная	$HF$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорноватистая	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлоруксусная	$ClCH_2COOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Щавелевая	$H_2C_2O_4$		
$K_1$		$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
$K_2$		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Основания			
Название	Формула	$K_b$	$pK_b$
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Диметиламин	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27

## Приложение 4

### СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НЕКОТОРЫХ РЕДОКС-ПАР ( $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ )

Элемент	Окисленная форма	$+ne$	Восстановленная форма	$E^{\circ}, \text{В}$
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	$+2e$	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$+2e$	$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Bi	$\text{NaBiO}_3 \downarrow + 4\text{H}^+$	$+2e$	$\text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,8
Br	$\text{Br}_2$	$+2e$	$2\text{Br}^-$	+1,087
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	$+6e$	$2\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$+6e$	$\text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
Ce	$\text{Ce}^{4+}$	$+e$	$\text{Ce}^{3+}$	+1,74
	$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$	$+e$	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	+1,44
Cl	$\text{Cl}_2$	$+2e$	$2\text{Cl}^-$	+1,359
	$\text{HClO} + \text{H}^+$	$+2e$	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	$+6e$	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$+6e$	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
Cr	$\text{Cr}^{3+}$	$+e$	$\text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$+6e$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$	$+e$	$\text{CuI} \downarrow$	+0,86
Fe	$\text{Fe}^{3+}$	$+e$	$\text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$+e$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
H	$2\text{H}^+$	$+2e$	$\text{H}_2 \uparrow$	0,0000
I	$\text{I}_2 \downarrow$	$+2e$	$2\text{I}^-$	+0,54
	$\text{I}_3^-$	$+2e$	$3\text{I}^-$	+0,545
	$2\text{ICl}$	$+2e$	$\text{I}_2 \downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,19

Продолжение табл.

Элемент	Окисленная форма	+ne	Восстановленная форма	E°, В
	$\text{HIO} + \text{H}^+$	+2e	$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	+6e	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+6e	$\text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
Mn	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_4^-$	+e	$\text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+5e	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3e	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+e	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+2e	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+3e	$\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	+8e	$\text{NH}_3\uparrow + 9\text{OH}^-$	-0,12
O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2e	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+ 2e	$\text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
Pb	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	+ 2e	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
S	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+ 2e	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+2e	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	+8e	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{H}^+$	+4e	$2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,58
	$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
Sn	$\text{Sn}^{4+}$	+2e	$\text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	+2e	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,93
Ti	$\text{Ti}^{4+}$	+e	$\text{Ti}^{3+}$	+0,092
	$\text{Ti}^{3+}$	+e	$\text{Ti}^{2+}$	-0,37
V	$\text{V}^{3+}$	+e	$\text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{VO}_2^+$	+2e	$\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,9996

Условные обозначения:  $\downarrow$  — насыщенный раствор в присутствии твердого или жидкого вещества;  $\uparrow$  — раствор, насыщенный газом при 101,3 кПа.

## Приложение 5

### ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Индикатор	pK	Интервал перехода окраски	pT	Цвет	
				кислотная форма	основная форма
Тимоловый синий	1,6	1,2–2,8	2,0	Красный	Желтый
Метиловый желтый	3,1	2,9–4,0	3,0	Красный	Желтый
Метиловый оранжевый	3,5	3,2–4,4	4,0	Красный	Желтый
Бромкрезоловый зеленый	4,9	3,8–5,4	4,5	Желтый	Синий
Метиловый красный	5,0	4,2–6,2	5,5	Красный	Желтый
Бромкрезоловый пурпурный	6,4	5,2–6,8	6,0	Желтый	Фиолетовый
Бромтимоловый синий	7,1	6,0–7,6	7,0	Желтый	Синий
Феноловый красный	8,0	6,8–8,2	7,5	Желтый	Красный
Тимоловый синий	9,0	8,0–9,2	8,5	Желтый	Синий
Фенолфталеин	8,7	8,2–10,0	9,0	Бесцветный	Розовый
Тимолфталеин	9,2	9,8–10,5	10,0	Бесцветный	Синий
Ализориновый желтый	10,07	10,1–12,0	11,0	Желтый	Фиолетовый

## Приложение 6

### РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

#### СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

$$\omega\%(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}(\text{л})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{л})} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{мл})}, \text{ моль/дм}^3$$

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/дм}^3$$

$$c(X) = \frac{1}{z} \cdot c\left(\frac{1}{z}X\right)$$

$$T(X) = \frac{m(A)}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ г/см}^3$$

$$F = \frac{c(1/zT)_{\text{пр.}}}{c(1/zT)_{\text{теор.}}} = \frac{T(T)_{\text{пр.}}}{T(T)_{\text{теор.}}} = \frac{t(T/X)_{\text{пр.}}}{t(T/X)_{\text{теор.}}}$$

$$c(X) = \frac{\omega(X) \cdot \rho \cdot 10}{M(X)} = c(1/zX) \cdot f_{\text{экв.}} = \frac{T(X) \cdot 1000}{M(X)}$$

$$c(1/zX) = \frac{\omega(X) \cdot \rho \cdot 10}{M(1/zX)} = \frac{c(X)}{f_{\text{экв}}} = \frac{T(X) \cdot 1000}{M(1/zX)}$$

$$T(X) = \frac{\omega(X) \cdot \rho}{100} = \frac{c(X) \cdot M(X)}{1000} = \frac{c(1/zX) \cdot M(1/zX)}{1000}$$

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### ПРЯМОЕ И ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

$$c(1/zX) = \frac{c(1/zX) \cdot V(T)}{V(X)}$$

$$\frac{m(A)}{M(1/zA)} = c(1/zB) \cdot V(B)$$

$$\omega\%(X) = \frac{c(1/zX) \cdot V(T) \cdot M(1/zX)}{m_{\text{навески}}(X)} \cdot 100\%$$

### ОБРАТНОЕ ТИТРОВАНИЕ

$$c(1/zX) = \frac{c(1/zT_1) \cdot V(T_1) - c(1/zT_2) \cdot V(T_2)}{V(X)}$$

## Приложение 7

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ С ОБЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Реагенты	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
K[Sb(OH) <sub>6</sub> ]	Na[Sb(OH) <sub>6</sub> ] белый осадок, р. к., щ.	—	HSbO <sub>3</sub> белый аморфный осадок
Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub>	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> желтый осадок	—	—
Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	—	K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] желтый осадок, р. к., щ.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] желтый осадок, р. к., щ.
NaHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	—	KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> белый осадок, р. к., щ.	NH <sub>4</sub> HC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> белый осадок, р. к., щ.
Na <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	—	K <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] черный осадок, р. к., щ.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] черный осадок, р. к., щ.
KOH, NaOH	—	—	Выделение NH <sub>3</sub> при нагревании
K <sub>2</sub> [HgI <sub>4</sub> ] + KOH реактив Несслера	—	—	Красно-бурый осадок
Окрашивание пламени	Желтое	Бледно-фиолетовое	—
Отношение к прокаливанию	Труднолетуч	Труднолетуч	Разлагается

р. к., щ. — растворим в кислотах и щелочах.



## Приложение 8

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ С ОБЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Реагенты	$\text{Ag}^+$	$\text{Pb}^{2+}$
2М HCl или хлориды	$\text{AgCl}$ белый творожистый осадок, растворим в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbCl}_2$ белый осадок, растворим в горячей воде
HCl конц.	$\text{H}[\text{AgCl}_2]$ бесцветный раствор	$\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ бесцветный раствор
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ белый осадок	$\text{PbSO}_4$ белый осадок, растворим в избытке щелочи
NaOH	$\text{Ag}_2\text{O}$ бурый осадок, растворим в $\text{NH}_3$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ белый осадок, растворим в избытке щелочи
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ избыток	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ бесцветный р-р	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ белый осадок
KI	$\text{AgI}$ желтый осадок	$\text{PbI}_2$ золотисто-желтый осадок, растворим в избытке KI
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ кирпично-красный осадок, растворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbCrO}_4$ желтый осадок, растворим в щелочи
$\text{H}_2\text{S}$ или $\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Ag}_2\text{S}$ черный осадок	$\text{PbS}$ черный осадок

## Приложение 9

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ С ОБЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Реагенты	Катионы		Примечание
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	
1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ или сульфаты	$\text{CaSO}_4$ белый кристаллический осадок, растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4$ белый кристаллический осадок, растворим в концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4$	Групповой реагент. Осаждение ведут в присутствии этанола для полноты осаждения $\text{CaSO}_4$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ бесцветный раствор	$\text{BaSO}_4$	Реагент для отделения $\text{Ca}^{2+}$ от $\text{Sr}^{2+}$ и $\text{Ba}^{2+}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3$ белые осадки, растворимы в минеральных кислотах и разбавленной уксусной кислоте	$\text{BaCO}_3$	
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$ белые осадки, растворимы в $\text{HCl}$ и $\text{HNO}_3$ , нерастворим в $\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{BaC}_2\text{O}_4$ растворим в $\text{CH}_3\text{COOH}$ при нагревании	
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 +$ $\text{CH}_3\text{COONa}$	—	$\text{BaCrO}_4$ желтый осадок, растворим в $\text{HCl}$ и $\text{HNO}_3$	
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] +$ $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый осадок, растворим в $\text{HCl}$ и $\text{HNO}_3$	$\text{BaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый осадок растворим в $\text{HCl}$ и $\text{HNO}_3$	
Гипсовая вода — насыщенный раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	$\text{BaSO}_4$ белый осадок	
Окрашивание пламени	Красно-кирпичное	Желто-зеленое	

## Приложение 10

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ С ОБЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Реагенты	$Al^{3+}$	$Zn^{2+}$
2М раствор NaOH или KOH	$Al(OH)_3$ белый осадок	$Zn(OH)_2$ белый осадок
$NaOH(изб.) + H_2O_2$	$[Al(OH)_4]^-$ ; $[Al(OH)_6]^{3-}$ бесцветные	$[Zn(OH)_4]^{2-}$ бесцветный
$NH_3 \cdot H_2O$	$Al(OH)_3$ белый осадок	$Zn(OH)_2$ белый осадок, растворим в избытке реагента
$Na_2S$	$Al(OH)_3$ белый осадок	$ZnS$ белый осадок
$Na_2CO_3$	$Al(OH)_3$ белый осадок	$(ZnOH)_2CO_3$ белый осадок
$Na_2HPO_4$	$AlPO_4$ белый осадок	$Zn_3(PO_4)_2$ белый осадок
Реакции обнаружения	С ализарином	Образование $ZnS$ , $CoZnO_2$

## Приложение 11

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ С ОБЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Реагенты	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
2М раствор NaOH или KOH	Mg(OH) <sub>2</sub> белый осадок	Fe(OH) <sub>2</sub> зеленый осадок	Fe(OH) <sub>3</sub> бурый осадок
NaOH <sub>изб.</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub> белый осадок	Fe(OH) <sub>3</sub> бурый осадок	Fe(OH) <sub>3</sub> бурый осадок
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> белый осадок	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> белый осадок	FePO <sub>4</sub> желтый осадок
Na <sub>2</sub> S	—	FeS черный осадок	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> черный осадок
H <sub>2</sub> O (гидролиз)	Слабо гидролизуются	Гидролизуются	
Реакции обнаружения	Магnezон; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] диметилглиоксим	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] NH <sub>4</sub> SCN сульфосалициловая кислота

## Приложение 12

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ С ОБЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Реагенты	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
Аммиак (недостаток)	$\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ голубой осадок	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ голубовато-зеленый осадок
Аммиак (избыток)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ грязно-желтый раствор	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синий раствор
$\text{NaOH}$	$\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ голубой осадок	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубой осадок
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Co}(\text{OH})_3$ черно-коричневый осадок	$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ голубовато-зеленый осадок
$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{CoS}$ черный осадок	$\text{CuS}$ черный осадок
Реакции обнаружения	$\text{NH}_4\text{SCN} +$ амиловый спирт 1-нитрозо-2-нафтол	$\text{NH}_3$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

## Приложение 13

### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Реагент	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$
$\text{BaCl}_2$	$\text{BaSO}_4$ белый осадок, нерастворим в $\text{HCl}$	$\text{BaSO}_3$ белый осадок,	$\text{BaS}_2\text{O}_3$ белый осадок,	$\text{BaCO}_3$ белый осадок,	$\text{BaHPO}_4$ белый осадок,	$\text{Ba(BO}_2)_2$ белый осадок,
	растворимы в $\text{HCl}$					
$\text{AgNO}_3$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ белый осадок	$\text{Ag}_2\text{SO}_3$ белый осадок	$\text{Ag}_2\text{S}$ черный осадок	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ белый осадок	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ желтый осадок	$\text{AgBO}_2$ белый осадок
$\text{HCl}$	—	$\text{SO}_2\uparrow$	$\text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow$	$\text{CO}_2$	—	—
$\text{KMnO}_4$	—	обесцвечивание	—	—	—	—
$\text{I}_2$	—	обесцвечивание	обесцвечивание	—	—	—
$\text{Pb(NO}_3)_2$	$\text{PbSO}_4$ белый осадок	$\text{PbSO}_3$ белый осадок	$\text{PbS}_2\text{O}_3$ белый осадок	$\text{PbCO}_3$ белый осадок	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ белый осадок	$\text{Pb(BO}_2)_2$ белый осадок
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 + \text{MgCl}_2$	—	—	—	—	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ белый осадок	—
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	—	—	—	—	$(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ желтый осадок	—
$\text{CaCl}_2$	$\text{CaSO}_4$ белый осадок	$\text{CaSO}_3$ белый осадок	$\text{CaS}_2\text{O}_3$ белый осадок	$\text{CaCO}_3$ белый осадок	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ белый осадок	$\text{Ca(BO}_2)_2$ белый осадок

## Приложение 14

### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Реагент	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	$\text{AgCl}$ белый осадок, растворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{AgBr}$ светло-желтый осадок, слаборастворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нерастворим в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{AgI}$ желтый осадок, нерастворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
Окислители	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
Хлорная вода + хлороформ	—	$\text{Br}_2$ оранжевая окраска хлороформа	$\text{I}_2$ малиновая окраска хлороформа
$\text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$	—	—	$\text{I}_2$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	—	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{PbCl}_2$ белый осадок	$\text{PbBr}_2$ светло-желтый осадок	$\text{PbI}_2$ желтый осадок
$\text{CdCl}_2$	—	—	—
Нитропруссид натрия	—	—	—

## Приложение 15

### КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Реагент	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
Дифениламин	Синее окрашивание	Синее окрашивание	—
$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ бурое кольцо	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ бурое кольцо	—
$\text{FeCl}_3$	—	—	Красно-бурый осадок
Реактив Грисса	—	Красное окрашивание	—
$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$	—	$\text{I}_2$	—
$\text{Al} + \text{NaOH}$	$\text{NH}_3$	—	—
Антипирин	—	Зеленое окрашивание	—
$\text{H}_2\text{SO}_4$	—	$\text{NO}_2$ — бурый газ	—



## Приложение 16

### ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

#### ТЕМА 1.2

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	а	в	г	б, в	а	б	в	а	г	а

#### ТЕМА 2.2

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	а	г	в	г	в	в	в	а	г	а

#### ТЕМА 2.3

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	б	а	а, б, в	б	б	в	г	а	а	г

#### ТЕМА 2.4

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	г	а	а	в	а	г	а	в	б	г

#### ТЕМА 2.6

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	г	б, а, г, в	б	б	г	б	а	б, в, а	г	г

**ТЕМА 3.1**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	в	в	а	б	б	а	б	б	в, г, а, б	б

**ТЕМА 3.2**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	а	б	а	в	б	г	г, д, а, б, в	б, а	в	б

**ТЕМА 3.3**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	г	в	б	в	а	б	в	а	в	г

**ТЕМА 3.4**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	б	в	а	в	в	б, в, а	в	а	г	б

**ТЕМА 3.5**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	б	б	а	а	в	б	а	б	в	г

**ТЕМА 3.6**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ответ	б	а	б	в	г	а	а	в	в	г

## ЛИТЕРАТУРА

### СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

#### ОСНОВНАЯ

1. *Харитонов, Ю. А.* Аналитическая химия : учебник для медицинских училищ и колледжей. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2018. — 320 с.
2. *Саенко, О. Е.* Аналитическая химия : учебник для сред. проф. образования. — М. : Феникс, 2018. — 288 с.
3. *Валова (Копылова), В. Д.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : практикум для бакалавров. — М. : Дашков и К°, 2017. — 200 с.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

1. *Алексеев, В. Н.* Количественный анализ : учеб. пособие для нехим. специальностей вузов ; под ред. П. К. Агасяна. — 5-е изд., стер. ; перепеч. с изд. 1972 г. — М. : Альянс, 2007. — 504 с.
2. *Жебентяев, А. И.* Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие по фармацевтическим и химическим специальностям / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. — 2-е изд., стер. — М. : ИНФРА-М, 2011. — 541 с.
3. *Подкорытов, А. Л.* Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование : учеб. пособие для СПО / А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Штин. — М. : Юрайт, 2017. — 62 с.
4. *Золотов, Ю. А.* Введение в аналитическую химию. — М. : Лаборатория знаний, 2015. — 263 с.
5. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений : учеб. пособие / Ю. Я. Харитонов, Д. Джабаров. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. — 240 с.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 1. — М. : Высш. шк., 1989. — 320 с.
2. *Васильев, В. П.* Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина ; под ред. В. П. Васильева. — М. : Химия, 2000. — 326 с.
3. *Джабаров, Д. Н.* Сборник упражнений и задач по аналитической химии. — М. : Русский врач, 1977. — 219 с.
4. *Жерносек, А. К.* Аналитическая химия для будущих провизоров : учеб. пособие / А. К. Жерносек, И. Е. Талуть ; под ред. А. И. Жебентяева ; Ч. 1. — Витебск : ВГМУ, 2003. — 362 с.
5. Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. Кн. 1. — М. : Высш. шк., 2000. — 351 с.
6. *Кракшин, М. А.* Рефрактометрический метод анализа : учеб. пособие / М. А. Кракшин, О. М. Новопольцева, Г. И. Зорина. — Волгоград : Политехник, 2003. — 69 с.
7. *Литвинова, Т. Н.* Основы количественного анализа : учеб.-метод. пособие / Т. Н. Литвинова, Н. К. Выскубова, Т. Г. Юдина. — Краснодар : ГБОУ ВПО КубГМУ, 2014. — 113 с.
8. *Ненашева, Л. В.* Физико-химические (инструментальные) методы анализа : учеб.-метод. пособие / Л. В. Ненашева, Т. Г. Юдина. — Краснодар : КубГМУ, 2015. — 104 с.
9. *Овчинникова, С. А.* Качественный химический анализ : учеб.-метод. пособие. — Краснодар : ООО редакции газеты «Всякая всячина», 2005. — 105 с.
10. *Овчинникова, С. А.* Количественный химический анализ : учеб.-метод. пособие / С. А. Овчинникова, Л. В. Ненашева, Т. Г. Юдина. — Краснодар : ООО редакции газеты «Всякая всячина», 2007. — 155 с.
11. Основы аналитической химии. Практическое руководство : учеб. пособие для вузов ; под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2001. — 463 с.
12. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические вопросы. Качественный анализ. — М. : Высш. шк., 2010. — 560 с.
13. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. — М. : Высш. шк., 2010. — 560 с.

## РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. Химия и жизнь — XXI век: научно-популярный журнал. [Ihttp://www.hij.ru](http://www.hij.ru).
2. Alhimik. <http://www.alhimik.ru>.
3. Химия для всех. Электронный справочник за полный курс химии. <http://www.informika.ru/text/database/chemy/START.html>.
4. Библиографическая и реферативная база данных. <http://www.scopus.com/>
5. Chemlib.ru: Химия. <http://chemlib.ru/>
6. Chemist.ru. <https://chemistry.ru/>
7. ACDLabs. <http://www.chemlabs.ru/>

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
РАЗДЕЛ 1. ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ .....	5
Тема 1.1. Введение .....	6
Учебно-целевые вопросы .....	6
Информационный блок .....	6
Тема 1.2. Растворы. Химическое равновесие. Закон действующих масс. Кислотно-основное равновесие. Равновесие в гетерогенной системе «раствор — осадок» .....	11
Учебно-целевые вопросы .....	12
Информационный блок .....	13
Задания с решениями .....	25
Задания для самостоятельного решения .....	29
Тестовый контроль .....	30
РАЗДЕЛ 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ .....	33
Тема 2.1. Методы качественного анализа .....	34
Учебно-целевые вопросы .....	34
Информационный блок .....	35
Задачи с решениями .....	42
Задачи для самостоятельного решения .....	42
Тема 2.2. Катионы I аналитической группы. Катионы II аналитической группы .....	44
Учебно-целевые вопросы .....	44
Информационный блок .....	45
Тестовый контроль .....	47
Лабораторный практикум .....	49
Тема 2.3. Катионы III аналитической группы. Катионы IV аналитической группы .....	55
Учебно-целевые вопросы .....	55
Информационный блок .....	56
Тестовый контроль .....	58
Лабораторный практикум .....	59
Тема 2.4. Катионы V аналитической группы. Катионы VI аналитической группы .....	64
Учебно-целевые вопросы .....	64
Информационный блок .....	65
Тестовый контроль .....	67
Лабораторный практикум .....	69
Тема 2.5. Катионы I–VI аналитических групп .....	75
Учебно-целевые вопросы .....	75
Информационный блок .....	76
Лабораторный практикум .....	76

Тема 2.6. Анионы I–III аналитических групп .....	82
Информационный блок.....	82
Учебно-целевые вопросы.....	84
Информационный блок.....	85
Тестовый контроль .....	86
Лабораторный практикум .....	88
РАЗДЕЛ 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ .....	107
Тема 3.1. Титриметрические методы анализа .....	109
Учебно-целевые вопросы.....	109
Информационный блок.....	110
Задачи с решениями .....	119
Задания для самостоятельного решения.....	120
Тестовый контроль .....	121
Тема 3.2. Методы кислотно-основного титрования .....	124
Учебно-целевые вопросы.....	124
Информационный блок.....	125
Задачи с решениями .....	130
Задачи для самостоятельного решения.....	133
Тестовый контроль .....	134
Лабораторный практикум .....	136
Тема 3.3. Методы окислительно-восстановительного титрования .....	140
Учебно-целевые вопросы.....	141
Информационный блок.....	141
Задачи с решениями .....	152
Задачи для самостоятельного решения.....	155
Тестовый контроль .....	156
Лабораторный практикум .....	158
Тема 3.4. Методы осаждения .....	166
Учебно-целевые вопросы.....	167
Информационный блок.....	167
Задачи с решениями .....	169
Задачи для самостоятельного решения.....	172
Тестовый контроль .....	173
Лабораторный практикум .....	174
Тема 3.5. Метод комплексонометрии .....	180
Учебно-целевые вопросы.....	180
Информационный блок.....	181
Задачи с решениями .....	184
Задачи для самостоятельного решения.....	185
Тестовый контроль .....	186
Лабораторный практикум .....	188
Тема 3.6. Инструментальные методы анализа .....	190
Учебно-целевые вопросы.....	190
Информационный блок.....	191
Задачи с решениями .....	203
Задачи для самостоятельного решения.....	204
Тестовый контроль .....	205
Лабораторный практикум .....	206

Примерные вопросы для промежуточной аттестации .....	210
Глоссарий .....	213
Приложения .....	221
Приложение 1. Коэффициенты активности $f_i$ различных ионов (приближенные значения) .....	222
Приложение 2. Константы растворимости $K_s^o$ малорастворимых сильных электролитов ( $t^o = 25^oC$ ) .....	223
Приложение 3. Термодинамические константы ионизации кислот и оснований ( $t^o = 25^oC$ ) .....	224
Приложение 4. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых редокс-пар ( $t^o = 25^oC$ ) .....	226
Приложение 5. Характерные свойства некоторых кислотно-основных индикаторов .....	228
Приложение 6. Расчетные формулы .....	229
Приложение 7. Взаимодействие катионов I аналитической группы с общими реагентами .....	231
Приложение 8. Взаимодействие катионов II аналитической группы с общими реагентами .....	232
Приложение 9. Взаимодействие катионов III аналитической группы с общими реагентами .....	233
Приложение 10. Взаимодействие катионов IV аналитической группы с общими реагентами .....	234
Приложение 11. Взаимодействие катионов V аналитической группы с общими реагентами .....	235
Приложение 12. Взаимодействие катионов VI аналитической группы с общими реагентами .....	236
Приложение 13. Качественные реакции анионов I аналитической группы .....	237
Приложение 14. Качественные реакции анионов II аналитической группы .....	238
Приложение 15. Качественные реакции анионов III аналитической группы .....	239
Приложение 16. Ответы на тестовые задания .....	240
Литература .....	242
Список рекомендуемой литературы .....	242
Основная .....	242
Дополнительная .....	242
Список использованной литературы .....	243
Рекомендуемые интернет-ресурсы .....	244



*Татьяна Геннадьевна ЮДИНА,  
Лариса Владимировна НЕНАШЕВА*

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Под общей редакцией Т. Н. Литвиновой  
Учебное пособие*

Зав. редакцией  
литературы по химии, пищевой технологии  
и технологии продуктов питания *Т. В. Карпенко*  
Ответственный редактор *Н. А. Кривилёва*  
Корректор *Т. А. Кошелева*  
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
[lan@lanbook.ru](mailto:lan@lanbook.ru); [www.lanbook.com](http://www.lanbook.com)  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.  
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

**ГДЕ КУПИТЬ**

**ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: [trade@lanbook.ru](mailto:trade@lanbook.ru); ICQ: 446-869-967

**[www.lanbook.com](http://www.lanbook.com)**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: [lanpress@lanbook.ru](mailto:lanpress@lanbook.ru)

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: [lankrd98@mail.ru](mailto:lankrd98@mail.ru)

**ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>**

*магазин электронных книг*  
**Global F5: <http://globalf5.com/>**

Подписано в печать 20.12.22.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 20,15. Тираж 30 экз.

Заказ № 035-22.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии»  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.