

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Минск БГМУ 2016

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

2-е издание, переработанное



Минск БГМУ 2016

УДК 543 (076.5) (075.8)
ББК 24.4 я73
А64

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в качестве
практикума 15.06.2016 г., протокол № 10

Авторы: О. А. Лазарчук, Л. Э. Зайтуллаева, А. В. Юренин, А. В. Онищук,
О. Н. Ринейская, В. Н. Беляцкий

Рецензенты: канд. фарм. наук, доц. Н. Д. Яранцева; канд. биол. наук, доц.
В. В. Хрусталёв

Аналитическая химия : практикум / О. А. Лазарчук [и др.]. – 2-е изд., перераб. – Минск :
А64 БГМУ, 2016. – 139 с.

ISBN 978-985-567-536-6.

Содержит методические рекомендации для подготовки к лабораторным занятиям по аналитической химии. Первое издание вышло в 2015 году.

Предназначен для студентов 2-го курса фармацевтического факультета дневной формы обучения.

УДК 543 (076.5) (075.8)
ББК 24.4 я73

ISBN 978-985-567-536-6

© УО «Белорусский государственный
медицинский университет», 2016

УЧЕБНО-УЧЕТНАЯ КАРТА

студента _____ гр. фармацевтического факультета _____
(Ф.И.О.)

I семестр

Учеб Нед	Тема лабораторного занятия	Дата за- нятия	Оценка	Подпись препода- вателя
1.	Введение в практикум. Предмет и задачи аналитической химии. Химические методы обнаружения неорганических веществ. Лабораторная работа: "Реакции обнаружения катионов I аналитической группы"			
2.	Химические методы обнаружения неорганических веществ. Лабораторная работа: "Реакции обнаружения катионов II и III аналитических групп"			
3.	Химическое равновесие в аналитической химии. Лабораторная работа: "Анализ смеси катионов I-III аналитических групп"			
4.	Протолитические равновесия в аналитической химии. Лабораторная работа: "Реакции обнаружения катионов IV аналитической группы"			
5.	Протолитические равновесия в аналитической химии. Лабораторная работа: "Реакции обнаружения катионов V аналитической группы"			
6.	Кислотно-основные буферные растворы. Лабораторная работа: "Реакции обнаружения катионов VI аналитической группы"			
7.	Групповые реагенты в химическом анализе. Лабораторная работа: "Анализ смеси катионов I-VI аналитических групп"			
8.	Контрольная работа №1. Химическое равновесие в аналитической химии. Протолитические равновесия. Буферные системы			
9.	Равновесия комплексообразования в аналитической химии. Лабораторная работа: "Реакции обнаружения анионов I аналитической группы"			
10.	Равновесия комплексообразования в аналитической химии. Лабораторная работа: "Реакции обнаружения анионов II аналитической группы"			
11.	Равновесия "осадок-раствор". Лабораторная работа: "Реакции обнаружения анионов III аналитической группы"			

12.	Равновесия "осадок-раствор". Лабораторная работа: "Анализ смеси анионов I-III аналитических групп"			
13.	Отбор пробы и подготовка ее к анализу. Итоговая лабораторная работа: "Идентификация неизвестного неорганического вещества"			
14.	Окислительно-восстановительные равновесия			
15.	Контрольная работа № 2. Равновесия комплексообразования. Равновесия "осадок-раствор". Окислительно-восстановительные равновесия			
16.	Гравиметрический метод анализа. Лабораторная работа: "Определение содержания кристаллогидратов $MgSO_4 \cdot nH_2O$ в образце"			
17.	Аналитическая химия и хемометрика. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ. Лабораторная работа: "Проверка вместимости мерной посуды"			
18.	Контрольная работа №3. Гравиметрический метод анализа. Аналитическая химия и хемометрика. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ. Пробоотбор и пробоподготовка Зачет			

УЧЕБНО-УЧЕТНАЯ КАРТА

II семестр

Учеб Нед	Тема лабораторного занятия	Дата за- нятия	Оценка	Подпись препода- вателя
1.	Общая характеристика титриметрических методов анализа. Кислотно-основное титрование. Лабораторная работа: "Приготовление и стандартизация растворов титрантов. Титрование солей аммония"			
2.	Кислотно-основное титрование в неводных средах. Лабораторная работа: "Анализ смеси карбоната и гидрокарбоната натрия"			
3.	Комплексометрическое титрование. Лабораторная работа: "Комплексометрическое определение цинка сульфата"			
4.	Осадительное титрование. Лабораторная работа: "Аргентометрическое определение калия йодида"			
5.	Окислительно-восстановительное титрование. Иодометрическое, йодатометрическое титрование. Лабораторная работа: "Иодометрическое определение аскорбиновой кислоты и меди (II) сульфата"			
6.	Окислительно-восстановительное титрование. Хлориодометрическое, нитритометрическое и дихроматометрическое титрование. Лабораторная работа: "Нитритометрическое определение прокаина гидрохлорида и парацетамола"			
7.	Окислительно-восстановительное титрование. Броматометрическое, перманганатометрическое, цериметрическое титрование. Лабораторная работа: "Перманганатометрическое определение пероксида водорода. Броматометрическое определение резорцина"			
8.	Контрольная работа №4. Титриметрические методы анализа			
9.	Инструментальные методы анализа. Общая характеристика спектроскопических методов анализа. Лабораторная работа: "Фотометрическое определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса"			
10.	Абсорбционные методы анализа. Лабораторная работа: "Фотометрическое определение цианкобаламина и нитрофураля"			

11.	Эмиссионные методы анализа. Лабораторная работа: "Флуориметрическое, поляриметрическое и рефрактометрическое определение лекарственных средств"			
12.	Контрольная работа №5. Спектроскопические методы анализа			
13.	Общая характеристика хроматографических методов анализа. Лабораторная работа: "Разделение аминокислот методом бумажной хроматографии"			
14.	Газовая хроматография. Лабораторная работа: "Анализ смеси "ацетон-гексан-бензол" методом газожидкостной хроматографии"			
15.	Жидкостная хроматография. Лабораторная работа: "Качественное определение лекарственных средств методом тонкослойной хроматографии с химическим детектированием"			
16.	Общая классификация электрохимических методов анализа. Потенциометрия. Лабораторная работа: "Потенциометрическое титрование сильных и слабых кислот и оснований. Определение смеси кислот"			
17.	Кулонометрия. Кондуктометрия. Вольтамперометрия. Лабораторная работа: "Потенциометрическое определение дротаверина гидрохлорида"			
18.	Контрольная работа №6. Хроматография. Электрохимические методы анализа. Радиохимические методы анализа. Итоговое занятие по аналитической химии			

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ КАФЕДРОЙ К СТУДЕНТУ

1. Студент должен выполнять правила техники безопасности в аудиториях кафедры, выполнять правила внутреннего распорядка УО БГМУ.
2. На лабораторных занятиях студент должен быть в халате, иметь тетрадь для выполнения и оформления протокола лабораторных работ.
3. Пропущенные занятия должны быть отработаны в течение 2-х недель после пропуска.
4. Во время работы в лабораторном практикуме необходимо соблюдать дисциплину и порядок, за поддержание которых отвечает дежурный по группе и староста группы.
5. Запрещается вносить в учебный практикум верхнюю одежду.
6. Каждый студент должен работать на закрепленном за ним рабочем месте. Переход на другое рабочее место без разрешения преподавателя не допускается.
7. Запрещается принимать пищу и напитки, включая бутилированную воду, в учебном практикуме.
8. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, не загромождая его посторонними предметами.
9. В учебной аудитории запрещается выполнение любых экспериментальных работ, не связанных с выполнением учебного задания.
10. Запрещается выполнять лабораторные опыты в отсутствие преподавателя.
11. По окончании работы необходимо вымыть лабораторную посуду, навести порядок на рабочем месте.
12. Все вопросы по технике безопасности, возникшие в процессе работы, следует немедленно выяснить у преподавателя или лаборанта.

I СЕМЕСТР КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ – процесс идентификации вещества, позволяющий установить, из каких химических элементов состоит исследуемая проба, какие ионы, функциональные группы или молекулы входят в ее состав. При изучении неизвестного вещества выполняют качественный анализ, а затем количественный.

В зависимости от состава исследуемой смеси различают:

- анализ неорганических веществ, включающий определение катионов и анионов;
- анализ органических веществ, который подразделяют на элементный анализ – обнаружение и определение элементов, и функциональный анализ – анализ функциональных групп, состоящих из нескольких химических элементов и имеющих определенные свойства;
- молекулярный анализ – анализ отдельных химических соединений.

Главная цель качественного анализа – обнаружение в исследуемой пробе отдельных катионов, анионов, функциональных групп, молекул или элементов, которые входят в ее состав, с использованием химических, физических и физико-химических методов анализа.

АНАЛИЗ КАТИОНОВ

Виды классификации катионов при систематическом анализе

Виды классификации	Сульфидная (сероводородная)	Кислотно-основная	Аммиачно-фосфатная
Признак классификации	Различная растворимость сульфидов металлов	Отношение катионов к водным растворам кислот и щелочей	Различная растворимость фосфатов в воде, водных растворах кислот, щелочей и аммиака

Классификация катионов по кислотно-основному методу

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Отсутствует
II	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Водный раствор HCl
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Водный раствор H_2SO_4
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{\text{III}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Cr}^{3+}$	Водный раствор щелочи (изб)+ H_2O_2 Растворяются в щелочах (изб)
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Образуются осадки гидроксидов
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	В избытке аммиака образуются комплексные соединения

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №1

Тема: ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цель занятия: сформировать знания о правилах работы в химической лаборатории, приемах выполнения аналитических реакций, классификации видов анализа и методов аналитической химии; провести реакции обнаружения катионов I аналитической группы.

Литература (список литературы см. на с. 140)

[1] С. 6-15, 68-78, [2] С. 16-25, [6] С. 20-36.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Предмет, задачи и основные понятия аналитической химии. Классификация видов анализа, классификация методов аналитической химии.
2. Типы классификации катионов: сульфидная, кислотнo-основная, аммиачно-фосфатная.
3. Реакции обнаружения катионов I аналитической группы по кислотнo-основной классификации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



Лекарственные средства неорганической природы составляют значительную часть ассортимента лекарственных средств. Многообразие их применения обуславливается не только различным их составом, но и способами применения, лекарственными формами.

Соли лития давно предложены для лечения подагры и растворения почечных камней. В последнее время лекарственные средства лития получили широкое применение для лечения эндогенных аффективных заболеваний. Появились разные литийсодержащие лекарственные средства, которые стали объединять в группу нормотимических средств. Наиболее распространенным среди солей лития является лития карбонат. Оказывает нормотимическое, антипсихотическое и седативное действие. Основными показаниями к применению являются маниакальные и гипоманиакальные состояния различного генеза, профилактика и лечение аффективных психозов.

Среди солей натрия в медицинской практике широкое применение имеют изотонический (физиологический) и гипертонический растворы натрия хлорида. Изотонический раствор применяют как дезинтоксикационное средство и при обезвоживании организма. Им широко пользуются для растворения лекарственных средств, в том числе при инфузиях. Гипертонические растворы могут оказывать противомикробное действие.

Соли калия применяемые в медицинской практике: калия хлорид, калия йодид (средство, регулирующее метаболические процессы); калия ацетат (диуретическое средство); калия бромид (средство, действующее на центральную нервную систему) [11, 12, 16].

1. Реакции определения катиона Li^+

Реакция с натрия гидроортофосфатом. В пробирку вносят 3 капли раствора соли лития, прибавляют 3 капли раствора аммиака концентрированного и 5 капель раствора натрия гидроортофосфата. Через 5 минут выпадает белый мелкокристаллический осадок. Оставить полученный осадок до испытания на растворимость.

Реакция с растворимыми карбонатами. В пробирку вносят 3 капли раствора соли лития концентрированного, прибавляют 3 капли раствора натрия карбоната концентрированного и нагревают смесь. Выпадает белый мелкокристаллический осадок лития карбоната. Оставить полученный осадок до испытания на растворимость.

Реакция с растворимыми фторидами. В пробирку вносят 3 капли раствора соли лития, 1 каплю раствора аммиака концентрированного и 4 капли раствора натрия фторида. Смесь нагревают. Выпадает аморфный осадок лития фторида. Оставить полученный осадок до испытания на растворимость.

2. Реакции определения катиона Na^+

Микрокристаллоскопическая реакция с цинкуранилацетатом. На предметное стекло наносят каплю раствора натрия хлорида, слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и после охлаждения прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата. Через 3 минуты наблюдают под микроскопом образование желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов.

Реакция с калия гексагидроксостибатом. В пробирку вносят 3 капли раствора NaCl и 2 капли раствора $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Смесь выдерживают несколько минут, а для ускорения реакции потирают внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой. Наблюдают выпадение кристаллического (не аморфного!) осадка $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

3. Реакции определения катиона K^+

Реакция с натрия гексанитрокобальтатом. В пробирку вносят 2 капли раствора соли калия концентрированного и 2 капли свежеприготовленного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ концентрированного. Выпадает желтый осадок $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Если осадок не образуется, то потирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

Реакция с натрия гидротартратом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли калия, 2 капли раствора кислоты винной и 2 капли натрия ацетата и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Через некоторое время образуется белый кристаллический осадок. Оставить полученный осадок до испытания на растворимость.

4. Реакции определения катиона NH_4^+

Реакция разложения солей аммония щелочами. В пробирку вносят 8 капель раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора NaOH и осторожно нагревают раствор, не допуская его кипения и разбрызгивания. Над раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу, не касаясь ею стенок пробирки. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу в синий цвет.

Реакция с реактивом Несслера – смесью раствора калия тетраiodомеркурата с калия гидроксидом. К 2 каплям раствора соли аммония прибавляют 2 капли реактива Несслера. Выпадает аморфный красно-бурый осадок.

5. Реакция окрашивания пламени катионами первой аналитической группы

На нихромовой проволоке вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов солей лития, натрия, калия и аммония. Отмечают появление характерного окрашивания (табл. 1).

Таблица 1. Цвета окрашивания пламени катионами I аналитической группы

Катион соли	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
Цвет пламени горелки				

Таблица 2. Продукты некоторых аналитических реакций катионов первой аналитической группы по кислотно-основной классификации

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
NaOH , KOH	-	-	-	Выделяется NH_3 (лучше при нагревании)
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Белый осадок Li_2CO_3	-	-	Выделяется NH_3 при кипячении
Na_2HPO_4	Белый осадок Li_3PO_4	-	-	-
$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	Белый кристаллический осадок $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	Белый кристаллический осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	-	Белый аморфный осадок $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Желтый осадок $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	-	Желтый кристаллический осадок $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	-	-	Черный кристаллический осадок $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	Черный осадок

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Li+	Na+	K+	NH4+
$Zn(UO_2)_3Ac_8^*$	Желто-зеленый кристаллический осадок $LiZn(UO_2)_3Ac_9$	Желтый или зеленовато-желтый кристаллический осадок $NaZn(UO_2)_3Ac_9$.	-	-
NH_4F, NaF	Белый аморфный осадок LiF	-	-	-
$K_2[HgI_4]$ +KOH (Реактив Несслера)	-	-	-	Красно-бурый осадок $[OHg_2NH_2]I$
$NaHC_4H_4O_6$	-	-	Белый кристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$	-

*-цинкуранилацетат - $Zn[(UO_2)_3(CH_3COO)_8]$

6. Испытание на растворимость осадков

Каждый из полученных ранее осадков разделить на 3 пробирки и добавить в каждую из них кислоты уксусную, хлористоводородную и натрия гидроксид. Результаты занести в таблицу. Сделать выводы о растворимости исследуемых осадков.

Вещество	CH_3COOH	HCl	NaOH
Li_2HPO_4			
LiF			
Li_2CO_3			
$KHC_4H_4O_6$			

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №2

Тема: ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цель занятия: сформировать знания о принципе, методе и методике анализа, классификации видов анализа и методах аналитической химии, общей характеристике и классификации аналитических реакций и реагентов, сущности систематического и дробного методов анализа, способах устранения мешающего влияния посторонних ионов, общей характеристике катионов второй и третьей аналитических групп; провести реакции обнаружения катионов II и III аналитических групп полумикрометодом и реакцией окрашивания пламени.

Литература

[1] С.78-87, [2] С. 25-34, [5] С. 36-56.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятия "принцип", "метод" и "методика анализа".
2. Классификация видов анализа. Методы аналитической химии.
3. Общая характеристика и классификация аналитических реакций и реагентов.
4. Систематический метод анализа.
5. Дробный метод анализа. Способы устранения мешающего влияния посторонних ионов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ II (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) И III (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

В медицинской практике применяют серебра нитрат в качестве антисептического средства. Оказывает вяжущее и противовоспалительное действие. Обладает бактерицидными свойствами. Используется также серебро коллоидное или колларгол (70% серебра), серебра протеинат или протаргол (7,8-8,3% серебра).

Лекарственные средства, содержащие свинец (свинца ацетата) применяют наружно в виде водных растворов (0,25-0,5%) в качестве вяжущего средства при воспалительных заболеваниях кожи. "Свинцовый пластырь", "Диахильная мазь" (свинца окись) также используется при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулах, карбункулах и др.

Ртуту монохлорид ранее использовался как противомикробное средство, применяемое наружно в виде мази. Диоцид - средство, обладающее бактерицидной и фунгистатической активностью, содержит соль ртути.

Соли кальция применяемые в медицинской практике: кальция хлорид, кальция лактат, кальция глюконат (кровоостанавливающее средство при легочных, желудочно-кишечных кровотечениях; противоядие при отравлении солями магния, щавелевой кислотой и ее растворимыми солями, антикоагулянтами и т.д.); кальция глицерофосфат (общеукрепляющее и тонизирующее средство при гипотрофии, переутомлении, истощении нервной системы, рахите); кальция глютаминат (средство, регулирующие метаболические процессы).

Бария сульфат применяется внутрь в виде суспензии в воде как контрастное средство при рентгенологическом исследовании пищевода, желудка и кишечника [11, 12, 16].

Реакции на катионы II аналитической группы

Реакции с групповым реагентом. Водный раствор кислоты хлористоводородной осаждает из водных растворов катионы второй аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 .

1. Реакции определения катиона Ag^+

Реакция с галогенид-ионами. В одну пробирку вносят 2 капли раствора NaCl , в другую – столько же капель раствора KBr , в третью – столько же раствора KI . В каждую пробирку добавляют по 3-5 капель раствора AgNO_3 . Наблюдается помутнение растворов и выпадение осадков AgCl , AgBr и AgI .

Содержимое пробирок разделяют на 2 порции. Первые порции галогенидов серебра испытывают на растворимость в растворе аммиака, вторые – обрабатывают раствором натрия тиосульфата. Делают вывод об устойчивости комплексных соединений серебра в растворах различных комплексообразователей.

Реакция с калия хроматом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора AgNO_3 , прибавляют 1-2 капли раствора K_2CrO_4 . Испытывают растворимость осадка, прибавляя в пробирку 5-10 капель раствора аммиака концентрированного.

Реакция с натрия гидроортофосфатом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора AgNO_3 , прибавляют 1-2 капли раствора Na_2HPO_4 . Испытывают растворимость осадка, прибавляя в пробирку 5-10 капель раствора аммиака концентрированного.

2. Реакции определения катиона свинца Pb^{2+}

Реакции с галогенид-ионами. В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В первую пробирку прибавляют 3-4 капли раствора NaCl , а во вторую прибавляют 3-4 капли раствора KI . Выпадают белый и желтый осадки галогенидов свинца соответственно.

В первую пробирку приливают 1,5 мл дистиллированной воды и нагревают до растворения осадка. При охлаждении раствора из него снова выпадает осадок PbCl_2 в виде игольчатых кристаллов. Во вторую пробирку прибавляют несколько капель воды, подкисленной кислотой уксусной, и нагревают до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остывать на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые чешуйчатые кристаллы PbI_2 .

Реакция с калия хроматом. В пробирку вносят 3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 2 капли раствора натрия ацетата и 3 капли раствора калия хромата. Выпадает желтый кристаллический осадок свинца хромата, испытывают растворимость осадка при прибавлении 5-10 капель раствора NaOH .

3. Реакции определения катиона ртути Hg_2^{2+}

Здесь и далее реакции изучаются теоретически по причине экологической не безопасности

Реакция с аммиаком. К водному раствору ртути нитрата (I) прибавляют 5-10 капель раствора аммиака. Наблюдают почернение осадка из-за образования мелко раздробленной металлической ртути по реакции диспропорционирования ртути (I).

Растворимые хлориды образуют с ионом ртути (I) белый осадок, который нерастворим в разбавленной и растворим в кислоте азотной концентрированной.

Реакция с калия хроматом. K_2CrO_4 взаимодействует с ионами ртути (I) с образованием красного осадка, который не растворяется в растворах щелочей и кислоте азотной разбавленной.

Таблица 3. Продукты некоторых аналитических реакций катионов второй аналитической группы по кислотно-основной классификации

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl, Хлориды	Белый осадок AgCl растворяется в растворах NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN	Белый осадок Hg_2Cl_2	Белый осадок PbCl_2 растворяется в горячей воде
H_2SO_4 , сульфаты	Белый осадок Ag_2SO_4 (из конц. растворов)	Белый осадок Hg_2SO_4 (из конц. растворов)	Белый осадок PbSO_4 растворим в растворах щелочей, ацетата аммония, конц. HCl и H_2SO_4
H_2S или Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Черный осадок Ag_2S растворяется в HNO_3	Черный осадок Hg_2S разлагается на $\text{HgS} + \text{Hg}$	Черный осадок PbS растворяется в HNO_3
NaOH, KOH	Бурый осадок Ag_2O растворим в растворе аммиака	Черный осадок Hg_2O	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворим в щелочах
Водный раствор аммиака	Бурый осадок Ag_2O растворим в избытке раствора аммиака	Черный осадок $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворим в щелочах
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Желтый осадок Ag_2CO_3 растворим в растворе аммиака	Желтый осадок Hg_2CO_3 разлагается на $\text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2$	Белый осадок $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ растворим в щелочах
Na_2HPO_4	Желтый осадок Ag_3PO_4 растворим в растворе аммиака	Белый осадок Hg_2HPO_4 растворим в HNO_3	Белый осадок $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяется в HNO_3 , в растворах щелочей
Сильные восстановители	Черный осадок Ag	Черный осадок Hg	Черный осадок Pb

КI	Желтый осадок AgI растворим в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN	Желто-зеленый осадок Hg_2I_2 разлагается на $\text{Hg} + \text{HgI}_2$	Золотисто-желтый осадок PbI_2 растворим в горячей воде, в избытке раствора КI, в уксусной кислоте
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COOH}$	Кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 или $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворим в растворе аммиака	Красный осадок Hg_2CrO_4 растворим в HNO_3	Желтый осадок PbCrO_4 растворим в щелочах

Реакции на катионы III аналитической группы

Реакции с групповым реагентом. В пробирку с раствором солей, содержащую катионы III аналитической группы вносят несколько капель кислоты серной разбавленной. Водный раствор кислоты серной или аммония сульфата осаждает из водных растворов катионы третьей аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде сульфатов.

1. Реакции определения катиона Ca^{2+}

Реакция с кислотой серной. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора CaCl_2 и 1 каплю раствора H_2SO_4 . Под микроскопом наблюдают образовавшиеся игольчатые кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Реакция с аммония оксалатом. В пробирку вносят 3 капли раствора CaCl_2 , прибавляют каплю раствора кислоты уксусной и 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадает белый кристаллический осадок кальция оксалата.

Реакция с калия гексацианоферратом (II). В пробирку вносят 4 капли насыщенного водного раствора CaCl_2 , 3 капли раствора аммиака. Нагревают раствор до кипения и прибавляют 5 капель свежеприготовленного насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок.

2. Аналитические реакции катионов стронция Sr^{2+}

Реакция с кислотой серной. В пробирку вносят 1-2 капли раствора SrCl_2 , прибавляют 2-3 капли раствора кислоты серной. Выпадает белый кристаллический осадок SrSO_4 .

Реакция с "гипсовой водой". В пробирку вносят 4 капли раствора SrCl_2 , прибавляют 5-6 капель "гипсовой воды", нагревают на водяной бане и оставляют на 10-15 минут. Постепенно выделяется белый осадок стронция сульфата.

Реакция с родизонатом натрия. На фильтровальную бумажку наносят по 1 капле растворов SrCl_2 и натрия родизоната. Наблюдают появление красно-бурого окрашивания, которое исчезает при добавлении 1 капли 0,5 М HCl .

3. Аналитические реакции катионов бария Ba^{2+}

Реакция с кислотой серной и растворимыми сульфатами. В пробирку вносят 2-3 капли раствора BaCl_2 , прибавляют по каплям раствор H_2SO_4 . Выпадает белый мелкокристаллический осадок бария сульфата.

Реакция с аммония карбонатом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора BaCl_2 и 3-4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Выпадает белый осадок бария карбоната.

Реакция с аммония оксалатом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора BaCl_2 и 3-4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадает белый осадок бария оксалата.

Реакция с натрия родизонатом. На фильтровальную бумажку наносят по 1 капле растворов BaCl_2 и натрия родизоната. Появляется красно-бурое окрашивание, которое при добавлении 1 капли 0,5 М HCl становится розовым.

Реакция с калия хроматом и дихроматом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора BaCl_2 и 3-4 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 0,5 мл ацетатного буферного раствора с рН 5. Выпадает осадок бария хромата желтого цвета.

Реакции окрашивания пламени

На петле из нихромовой проволоки вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов одной из солей кальция, стронция и бария. Пламя окрашивается в кирпично-красный цвет, карминово-красный и желто-зеленый цвета соответственно (табл. 4).

Таблица 4. Цвета окрашивания пламени катионами I аналитической группы

Катион	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Цвет пламени горелки			

Таблица 5. Продукты некоторых аналитических реакций катионов третьей аналитической группы по кислотно-основной классификации

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
H ₂ SO ₄	Белый осадок CaSO ₄ нерастворим в разбавленных кислотах	Белый осадок SrSO ₄ нерастворим в разбавленных кислотах	Белый осадок BaSO ₄ нерастворим в разбавленных кислотах
(NH ₄) ₂ SO ₄ насыщенный раствор	Бесцветный раствор [Ca(SO ₄) ₂] ²⁻	Белый осадок SrSO ₄	Белый осадок BaSO ₄
Гипсовая вода (насыщенный раствор CaSO ₄ ·2H ₂ O)	-	Белый осадок SrSO ₄	Белый осадок BaSO ₄
NaOH, KOH	Белый осадок Ca(OH) ₂	Белый осадок Sr(OH) ₂	Белый осадок Ba(OH) ₂
	Осадки выпадают из концентрированных растворов, хорошо растворяются в воде		
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	Белый осадок CaCO ₃	Белый осадок SrCO ₃	Белый осадок BaCO ₃
Na ₂ HPO ₄ pH ≈ 5-6 pH ≥ 7	Белые осадки гидрофосфатов (pH ≈ 5-6) и средних фосфатов (pH ≥ 7)		
	CaHPO ₄ Ca ₃ (PO ₄) ₂	SrHPO ₄ Sr ₃ (PO ₄) ₂	BaHPO ₄ Ba ₃ (PO ₄) ₂
	Осадки растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте		
K ₂ CrO ₄	-	Желтый осадок SrCrO ₄	Желтый осадок BaCrO ₄
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Белый осадок CaC ₂ O ₄ нерастворим в уксусной кислоте	Белый осадок SrC ₂ O ₄ частично растворим в уксусной кислоте	Белый осадок BaC ₂ O ₄ , растворим в уксусной кислоте при нагревании
NaF, NH ₄ F	Белый осадок CaF ₂	Белый осадок SrF ₂	Белый осадок BaF ₂
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок K ₂ Ca[Fe(CN) ₆]	-	Белый осадок K ₂ Ba[Fe(CN) ₆]
Родизонат натрия	Фиолетовый осадок CaC ₆ O ₆ · Ca(OH) ₂ (из щелочных растворов) растворим в HCl	Красно-бурый осадок SrC ₆ O ₆ растворим в HCl	Красно-бурый осадок BaC ₆ O ₆

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №3

Тема: ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цель занятия: сформировать знания об общей характеристике химического равновесия, уравнении закона действия масс для химического равновесия, сущности понятий "активность" и "коэффициент активности", влиянии ионной силы на активность электролитов, видах констант химического равновесия; выполнить вычисления ионной силы раствора, коэффициента активности; провести реакции обнаружения смеси катионов I-III аналитических групп.

Литература

[1] С. 6-15, С. 68-86, [2] С. 20-40, [6] С. 20-69.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика химического равновесия. Константа химического равновесия. Термодинамическая и концентрационная (реальная и условная) константы химического равновесия. Ступенчатые и общие константы равновесия.
2. Активность и коэффициент активности. Среднеионные и индивидуальные коэффициенты активности. Ионная сила раствора. Зависимость активности электролита от ионной силы раствора.
3. Общие принципы расчёта состава равновесных систем. Общая и равновесная концентрации, молярная доля формы вещества (α -коэффициент). Уравнения материального баланса и электронейтральности.
4. Анализ катионов I-III аналитических групп.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Контрольную задачу получают в пробирке, перемешивают и делят на 2 части. Для анализа используют только одну часть раствора. Вторая часть служит контрольным опытом. В соответствии с предлагаемым ходом анализа оформляют протокол, фиксируют все операции и наблюдения, записывают соответствующие уравнения реакций обнаружения катионов в ионном виде, формулируют выводы из них. Работу завершают общим выводом об обнаруженных катионах в выданной пробе.

Анализ проводят по схеме (табл. 6):

1. проводят предварительные испытания, что позволяет упростить дальнейшие исследования;
2. анализ катионов II аналитической группы;
3. анализ катионов III аналитической группы;
4. анализ катионов I аналитической группы.

1. Предварительные испытания

Определяют pH раствора, в случае щелочной среды в нем не может содержаться ион аммония, в нейтральной или кислой среде аммиак превращается в аммонийную форму.

После измерения pH действуют на отдельные порции раствора (0,3-0,5 мл) раствором NaOH или KOH с целью обнаружения NH_4^+ . В случае наличия запаха аммиака проводят реакцию с реактивом Несслера: к 1 мл раствора прибавляют 1-2 капли реактива Несслера, наблюдают образование красно-бурого осадка.

В случае отсутствия в выданной пробе осадка, проводят качественные реакции на катионы II и III групп групповыми реагентами. В случае образования белых осадков при добавлении одного из реагентов делают вывод о том, что в растворе присутствуют катионы соответствующей группы. В том случае, если осадок образуется при добавлении как HCl, так и H₂SO₄ можно предположить, что в растворе присутствуют либо катионы обеих групп одновременно, либо только катионы свинца (сравните растворимость PbCl₂ и PbSO₄).

При отрицательной реакции на катионы III аналитической группы с H₂SO₄ проводят обнаружение катиона кальция, добавляя этанол, помутнение раствора говорит о наличии Ca²⁺.

2. Выделение и анализ катионов II аналитической группы

Выделение катионов II аналитической группы. К части исследуемого раствора (2-3 мл) прибавляют по каплям раствор HCl до полного выпадения осадка. Смесь центрифугируют и к надосадочной жидкости (центрифугату) прибавляют каплю HCl. Отсутствие мути доказывает полноту осаждения. В противном случае повторяют операцию до отрицательного эффекта. В осадке содержатся катионы II аналитической группы, в растворе – катионы I и III аналитических групп, а также частично катионы свинца.

Отделение и открытие катионов Pb²⁺. К осадку хлоридов II аналитической группы прибавляют 2-3 мл горячей воды и нагревают до кипения. Осадок центрифугируют. Надосадочную жидкость сливают и операцию повторяют еще 2 раза до более полного извлечения катионов Pb²⁺. Обнаружение Pb²⁺ проводят реакцией с K₂Cr₂O₇ + CH₃COONa (выпадает желтый кристаллический осадок, растворимый в щелочи) либо с KI (выпадает желтый кристаллический осадок, растворимый в избытке реагента).

Отделение и открытие катионов Ag⁺. К оставшемуся осадку прибавляют 2-3 мл раствора аммиака концентрированного, смесь перемешивают, слегка нагревают на водяной бане и центрифугируют. При обработке осадка аммиаком серебра хлорид растворяется с образованием бесцветного комплекса. Катионы серебра открывают в отдельных порциях центрифугата реакцией с HNO₃, либо с раствором KI.

Отделение и открытие катионов Hg₂²⁺. Осадок, оставшийся после отделения катионов свинца и обработки его аммиаком при наличии Hg₂²⁺ должен почернеть, т.к. протекает реакция диспропорционирования и выделяется металлическая ртуть в тонко раздробленном состоянии, придавая осадку черный цвет.

3. Выделение и анализ катионов III аналитической группы

Выделение катионов III аналитической группы. К центрифугату, оставшемуся после выделения хлоридов элементов II аналитической группы, прибавляют по каплям раствор H₂SO₄ до полного выпадения осадка. Смесь центрифугируют и надосадочной жидкости (центрифугату) прибавляют каплю H₂SO₄. Отсутствие мути доказывает полноту осаждения. В противном случае повторяют операцию до отрицательного эффекта. В осадке содержатся катионы III аналитической группы (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺), а также частично катионы свинца. Центрифугат отбирают для дальнейшего обнаружения катионов I аналитической группы.

Отделение свинца сульфата. Осадок сульфатов обрабатывают 2-3 раза 5 каплями 30% раствора аммония или натрия ацетата при нагревании на водяной бане до полного удаления PbSO₄. Контроль полноты удаления проводится с помощью K₂Cr₂O₇ + CH₃COONa. После центрифугирования, осадок сульфатов переводят сразу в карбонаты, а затем и в ацетаты соответствующих металлов.

Переведение сульфатов в карбонаты, а затем в ацетаты. Поскольку сульфаты катионов третьей группы практически нерастворимы ни в кислотах, ни в щелочах, их переводят в карбонаты, а затем при взаимодействии с CH_3COOH – в ацетаты. Для этого к осадку прибавляют 10-15 капель насыщенного раствора Na_2CO_3 , перемешивают встряхиванием и нагревают на водяной бане. Пробирку с пробой центрифугируют, центрифугат отбрасывают (карбонаты также нерастворимы), операцию повторяют 2-3 раза до полного удаления сульфатов, о чем свидетельствует проба надосадочной жидкости с BaCl_2 . Осадок карбонатов обрабатывают 10-12 каплями 2 М CH_3COOH при нагревании и подвергают анализу на катионы. Если после растворения остается небольшой осадок, его отбрасывают. При значительном количестве осадка операцию переведения сульфатов в карбонаты повторяют.

Открытие и отделение катионов Ba^{2+} . К отдельной порции (5-7 капель) полученного раствора прибавляют 5-10 капель ацетатного буфера (рН 5) и 2-3 капли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В случае образования осадка BaCrO_4 ко всему раствору прибавляют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, создают рН 5 и полностью осаждают весь Ba^{2+} . Осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают, в центрифугате могут содержаться катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} . Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ мешают определению Ca^{2+} , Sr^{2+} , поэтому на центрифугат действуют раствором натрия карбоната до превращения дихромата в хромат, выпавший осадок центрифугируют и повторно растворяют в 2 М CH_3COOH . Полученный раствор используют для открытия Ca^{2+} и Sr^{2+} .

Отделение и открытие катионов Sr^{2+} . К полученному раствору прибавляют насыщенный раствор аммония сульфата и нагревают. Выпадает осадок SrSO_4 .

Отделение и открытие катионов Ca^{2+} . В отсутствие Sr^{2+} , катионы Ca^{2+} открывают как реакцией с аммония оксалатом, так и с калия гексацианоферратом (II) в присутствии солей аммония. В присутствии же ионов Sr^{2+} ион Ca^{2+} открывают только по последней реакции.

4. Обнаружение катионов I группы

Обнаружение и удаление иона NH_4^+ . Катион аммония открывают в предварительных испытаниях реакцией со щелочью. Для удаления NH_4^+ к 10 каплям раствора приливают 5 капель HNO_3 концентрированной, выпаривают досуха. Операцию повторяют 2-3 раза. Сухой остаток растворяют в воде и используют для обнаружения K^+ и Na^+ .

Обнаружение катионов K^+ и Na^+ . K^+ определяют с помощью $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, Na^+ - с помощью $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Анализ раствора с осадком

Для проведения анализа раствор с осадком перемешивают, отбирают 2-3 мл исследуемой смеси и, последовательно приливая по каплям кислоты хлористоводородную и серную, добиваются полного осаждения хлоридов и сульфатов для катионов второй и третьей аналитических групп. Взвесь центрифугируют и отделяют раствор от осадка. В растворе остаются катионы первой группы и часть ионов кальция, в осадке – хлориды катионов второй группы, сульфаты катионов третьей группы и свинца сульфат. Отдельно проводят анализ раствора и осадка. Наличие осадка кальция стронция, бария сульфатов не мешает проведению анализа на хлориды второй аналитической группы.

Таблица 6. Систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп
 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

№	Этапы исследования
1.	<p>Предварительные испытания цвет раствора; pH раствора; обнаружение катиона NH_4^+;</p>
2.	<p>Выделение и анализ катионов II аналитической группы Действие группового реагента - раствора HCl: $\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{HCl}} \text{AgCl} \downarrow \quad \text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{PbCl}_2 \downarrow \quad \text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ Отделение катионов свинца промыванием осадка горячей водой: $\text{PbCl}_2 \downarrow \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, t} \text{Pb}^{2+}$ Обнаружение катионов Pb^{2+} в центрифугате проводят действием раствора K_2CrO_4: $\text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CrO}_4} \text{PbCrO}_4 \downarrow$ Отделение катионов Ag^+ и обнаружение катионов Hg_2^{2+} действием на осадок раствора аммиака: $\text{AgCl} \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- \quad \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3} [\text{HgNH}_2]\text{Cl} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$ Обнаружение катионов Ag^+ действием концентрированной азотной кислоты: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{HNO}_3 \text{ конц}} \text{AgCl} \downarrow$</p>
3.	<p>Выделение и анализ катионов III аналитической группы Действие группового реагента – раствора H_2SO_4 в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при нагревании: $\text{Ba}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{BaSO}_4 \downarrow \quad \text{Sr}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{SrSO}_4 \downarrow$ $\text{Ca}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, t} \text{CaSO}_4 \downarrow \quad \text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{PbSO}_4 \downarrow$ Промывание осадка водой, содержащей H_2SO_4 Удаление PbSO_4 из осадка действием 30% раствора $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$: $\text{PbSO}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}} [\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ Пересаживание осадков сульфатов катионов III аналитической группы в осадки их карбонатов действием насыщенного раствора Na_2CO_3 при кипячении: $\text{BaSO}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, t} \text{BaCO}_3 \downarrow \quad \text{SrSO}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, t} \text{SrCO}_3 \downarrow$ $\text{CaSO}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, t} \text{CaCO}_3 \downarrow$ Промывание осадка водой. Растворение осадка действием раствора CH_3COOH:</p>

	$\text{BaCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Ba}^{2+} \quad \text{SrCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Sr}^{2+} \quad \text{CaCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Ca}^{2+}$ <p>Открытие катионов Ba^{2+} действием раствора калия хромата:</p> $\text{Ba}^{2+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CrO}_4} \text{BaCrO}_4 \downarrow$ <p>Обнаружение катионов Sr^{2+} действием насыщенного раствора аммония сульфата при нагревании:</p> $\text{Sr}^{2+} \xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{насыщ}}} \text{SrSO}_4 \downarrow$ <p>Открытие катионов Ca^{2+} реакцией с оксалатом аммония:</p> $\text{Ca}^{2+} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$
4.	<p>Обнаружение катионов I группы</p> <p>Открытие катионов NH_4^+ реакцией с реактивом Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) (предварительные испытания):</p> $\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \right] \text{I}^- + 7\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>Удаление ионов NH_4^+ из отдельной пробы перед обнаружением ионов K^+ действием раствора HNO_3 при нагревании.</p> <p>Обнаружение ионов K^+ в растворе реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:</p> $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ <p>Обнаружение ионов Na^+ реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$:</p> $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]} \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$ $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8} \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow$ <p style="text-align: center;">тетраэдрические или октаэдрические кристаллы</p>

Контроль практических навыков проведения анализа катионов I-III аналитических групп

Анализируемая проба № __

№	Реагент	Уравнение реакции	Наблюдения

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №4

Тема: ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цель занятия: сформировать знания об основных положениях протолитической теории кислот и оснований, константах, характеризующих силу кислот и оснований, влиянии растворителя на кислотно-основные свойства растворенного вещества; провести реакции обнаружения катионов четвертой аналитической группы.

Литература

[1] С. 87-93, 177-201, [2] С. 41-53, [6] С. 70-86.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Важнейшие теории кислот и оснований. Количественное описание силы кислот и оснований. Влияние кислотно-основных свойств растворителя на кислотно-основные свойства растворённого вещества. Протонные и апротонные растворители. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам.
2. Автопротолиз растворителя. Константа автопротолиза. Водородный показатель. Влияние полярности растворителя на кислотно-основные свойства растворённого вещества. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания.
3. Реакции обнаружения катионов IV аналитической группы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ IV (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}) АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Лекарственные средства, содержащие алюминий, обладают антацидными, адсорбирующими и обволакивающими свойствами. Иногда их применяют наружно как вяжущие средства при кожных заболеваниях. Алюминия гидроокись входит в состав готовых комбинированных лекарственных средств ("Альмагель", "Маалокс", "Гастал" и др.).

Лекарственные средства, содержащие цинк, до недавнего времени применялись преимущественно наружно в качестве антисептических, вяжущих и противовоспалительных средств (в виде растворов, капель, примочек, присыпок). В последние годы они стали привлекать внимание как средства не только местного, но и системного действия, влияющие на метаболические и иммунные процессы, происходящие в организме. В настоящее время лекарственные средства цинка (цинка сульфат, цинка ацетат, цинка окись) начали применять в комплексной терапии ряда заболеваний (гнездное облысение, гипогонадизм и др.). Имеются данные об использовании цинка сульфата в комплексной терапии детей с церебральными параличами. Цинка сульфат включен в состав ряда поливитаминных лекарственных средств – таблеток "Компливит", "Олиговит" и др [11, 12, 16].

Реакции с групповым реагентом. Групповым реагентом является раствор NaOH, в избытке которого гидроксиды катионов растворяются с образованием гидроксокомплексов.

1. Реакции определения катиона Al^{3+}

Действие щелочей и аммиака. В 2 пробирки помещают по несколько капель раствора $AlCl_3$. В первую пробирку по каплям прибавляют 2 М $NaOH$ до образования и полного растворения осадка. Во вторую по каплям прибавляют 2 М NH_3 . Затем в первую пробирку к полученному раствору добавляют пару кристалликов NH_4Cl и кипятят до исчезновения запаха аммиака. Снова выпадает осадок алюминия гидроксида.

Реакция с натрия гидроортофосфатом. В пробирку вносят 2 капли раствора соли алюминия и прибавляют 2 капли раствора Na_2HPO_4 . Выпадает белый осадок алюминия ортофосфата.

Реакция с ализарином. На лист фильтровальной бумаги наносят 1-2 капли раствора соли алюминия. Бумагу держат 1-2 мин в парах аммиака над склянкой с раствором аммиака концентрированным. Пары аммиака, соприкасаясь с влажным пятном, образуют на бумаге алюминия гидроксид.

На пятно наносят каплю раствора ализарина и снова держат бумагу в парах аммиака. Пятно вначале окрашивается в фиолетовый цвет (цвет фона ализарина). Бумагу подсушивают, наносят на нее 1-2 капли раствора кислоты уксусной и снова высушивают. Пятно становится розово-красным.

Если в растворе одновременно с катионами алюминия присутствуют другие катионы, также дающие с ализарином комплексы, то капельную реакцию с ализарином проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором калия гексацианоферрата (II). При нанесении капли раствора на такую бумагу образуются малорастворимые соединения мешающих катионов, дающие темное пятно, а катионы Al^{3+} , не дающие осадка, при прибавлении капли воды переносятся растворителем на периферию пятна, где после обработки парами аммиака и раствором ализарина образуют ализариновый комплекс алюминия. При высушивании бумаги фиолетовый фон ализарина исчезает, а красная окраска алюминиевого лака остается.

2. Реакции определения катиона Cr^{3+}

Действие щелочей и аммиака. В две пробирки вносят по несколько капель соли хрома (III). В пробирки прибавляют по каплям: в первую – раствор $NaOH$, во вторую – раствор аммиака до выпадения серо-зеленого (или сине-фиолетового) осадка. При прибавлении в первую пробирку (по каплям) раствора $NaOH$ и перемешивании осадок растворяется с образованием раствора зеленого цвета. Добавление (по каплям) во вторую пробирку раствора аммиака приводит лишь к частичному растворению осадка. Раствор над осадком становится фиолетовым – происходит образование аквакомплексов хрома $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Реакция с натрия гидроортофосфатом. В пробирку вносят 2 капли раствора соли хрома и прибавляют 2 капли раствора Na_2HPO_4 . Выпадает бледно-зелёный осадок хрома ортофосфата.

Реакция окисления Cr (III) до Cr (VI) в кислой среде. К 5-10 каплям раствора соли Cr^{3+} (сульфата или нитрата) прибавляют раствор KMnO_4 и 2 капли кислоты серной до появления исчезающей при кипячении розовой окраски. Затем добавляют несколько капель раствора соли Mn(II) , доводят до кипения и фильтруют.

Реакция окисления Cr (III) до Cr (VI) (в щелочной среде). К 5-10 каплям раствора соли Cr^{3+} (сульфата или нитрата) прибавляют раствор 2 М NaOH до растворения образующегося осадка. Затем прибавляют несколько капель 3% раствора H_2O_2 , перемешивают путем осторожного взбалтывания и нагревают до перехода окраски от зеленоватой до желтой. Реакция может протекать при комнатной температуре, однако требуется более длительное время выдержки.

Реакция образования надхромовых кислот. Желтый раствор, полученный при окислении хрома (III) пероксидом водорода, нагревают до кипения, охлаждают под струей холодной воды, прибавляют 5 капель пероксида водорода и 10 капель спирта амилового. Тщательно перемешивают и прибавляют по каплям раствор H_2SO_4 . Верхний органический слой окрашивается в синий цвет.

3. Реакции определения катиона Zn^{2+}

Действие щелочей и аммиака. В пробирку вносят 5-6 капель раствора ZnCl_2 , прибавляют 1-2 капли раствора NaOH . Выпадает белый осадок цинка гидроксида. Продолжают прибавлять по каплям раствор щелочи при перемешивании содержимого пробирки – осадок растворяется. Аналогично проводят реакцию с аммиаком.

Реакция с дитизоном. В пробирку вносят несколько капель раствора ZnCl_2 и добавляют по каплям 2М NaOH до тех пор, пока образовавшийся осадок цинка гидроксида не растворится. Затем к раствору прибавляют несколько капель хлороформного раствора дитизона и получившуюся смесь встряхивают.

Реакция с калия гексацианоферратом (II). В пробирке к 5-10 каплям раствора ZnCl_2 прибавляют 5-6 капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Смесь нагревают до кипения. Выпадает белый осадок калия и цинка гексацианоферрата (II).

4. Аналитические реакции ионов олова Sn^{2+} и Sn^{4+}

Действие аммиака. В пробирку вносят 5-6 капель раствора SnCl_2 и SnCl_4 , прибавляют 1-2 капли раствора аммиака. Выпадают белые осадки, нерастворимые в избытке аммиака.

Реакция образования молибденовой сини. В пробирку вносят 5-6 капель раствора аммония фосфомолибдата $(\text{NH}_4)_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ и 2-3 капли SnCl_2 . Наблюдают реакцию восстановления с образованием молибденовой сини.

Таблица 7. Продукты некоторых аналитических реакций катионов четвертой аналитической группы по кислотно-основной классификации

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Zn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	$\text{Sn}(\text{II})$
NaOH , KOH	Белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Серо-зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$
Растворяются в растворах щелочей				
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ в растворе	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ в растворе	Желтый раствор $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ в растворе
Раствор NH_3	Белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Серо-зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Белый осадок $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Серо-зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$
Na_2HPO_4	Белый осадок $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяется в щелочах, аммиаке, уксусной кислоте	Белый осадок AlPO_4 растворяется в щелочах, не растворяется в уксусной кислоте	Зеленый осадок CrPO_4 растворяется в щелочах, не растворяется в уксусной кислоте	Белый осадок SnHPO_4 , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Белый осадок ZnS	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Серо-зеленый (серо-фиолетовый) осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Буро-черный осадок SnS
$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	Белый осадок ZnS	-	-	Буро-черный осадок SnS

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №5

Тема: ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цель занятия: сформировать знания о протолитических реакциях водных растворов, содержащих смеси кислот или оснований, многопротонных протолитах, амфолитах, принципах расчёта состава равновесных смесей протолитов при заданном значении рН и построения распределительных диаграмм; выполнить вычисления рН водных растворов кислот и оснований, рН растворов, содержащих смеси кислот или оснований; провести реакции обнаружения катионов V аналитической группы.

Литература

[1] С. 93-102, 203-236, [2] С. 54-72, [6] С. 93-117.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Расчёт рН водных растворов сильных кислот и оснований. Расчёт рН водных растворов слабых кислот и слабых оснований.
2. Расчёт рН водных растворов, содержащих несколько кислот или оснований, многопротонных протолитов, амфолитов. Расчёт состава равновесных смесей протолитов при заданном значении рН.
3. Реакции обнаружения катионов V аналитической группы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ V (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb(III), Sb(V), Bi(III)) АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Лекарственные средства, содержащие магний, являются одним из основных представителей антацидных средств, применяемых для снижения повышенной кислотности желудочного сока. Магния окись является составной частью лекарственных средств "Альмагель" и "Гастал". Магния карбонат оказывает антацидное и слабительное действие. Входит в состав таблеток "Викалин", "Викаир", "Ренни".

Соединение марганца, нашедшее применение в медицинской практике, калия перманганат. Применяют как антисептическое и вяжущее средство наружно в водных растворах для промывания ран, смазываний язвенных и ожоговых поверхностей, спринцеваний и промываний в гинекологической и урологической практике.

Лекарственные средства железа применяют для лечения и профилактики железодефицитных (гипохромных) анемий различной этиологии. Сульфат закисного железа является компонентом ряда железосодержащих комплексных лекарственных средств ("Актиферрин", "Актиферрин композитум", "Ферроплекс", "Тардиферон" и др.). В небольших количествах входит в состав некоторых комбинированных поливитаминных таблеток ("Глутамевит", "Компливит" и др.). Железа хлорид содержится в таких лекарственных средствах, как "Алоэ сироп с железом", "Гемофер".

Средства, содержащие висмут, оказывают местное вяжущее и противовоспалительное действие. Комбинированные лекарственные средства, содержащие висмута субнитрат основной - "Викалин", "Викаир" и т.д. Де-нол (висмута трикалия дицитрат) способен образовывать коллоидную массу, распределяющуюся по поверхности слизистой оболочки желудка, обволакивая клетки; оказывает не только антацидное, но и цитопротекторное действие. Проявляет антибактериальную активность в отношении *Helicobacter pylori* [11, 12, 16].

Реакции с групповым реагентом. Групповым реагентом для катионов данной группы является раствор щелочи или аммиака. Гидроксиды катионов данной группы не растворяются в избытке группового реагента.

1. Реакции определения катиона Mg^{2+}

Реакция с растворимыми карбонатами. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли магния, 2 капли воды и 2-3 капли натрия карбоната. Выделяется белый аморфный осадок $(MgOH)_2CO_3$.

Реакция с гидроортофосфатами. В пробирку вносят по 2-3 капли раствора соли Mg^{2+} и Na_2HPO_4 , прибавляют 3-4 капли 2 М НСl. Осадок при этом не должен выпадать. Затем в пробирку добавляют 1 каплю раствора фенолфталеина и по каплям 2 М NH_3 до появления слабозеленого окрашивания. После добавления каждой капли раствора NH_3 содержимое пробирки тщательно перемешивают. Для ускорения образования осадка $MgNH_4PO_4$ внутренние стенки пробирки можно потереть стеклянной палочкой.

На предметное стекло наносят 1 каплю раствора соли Mg^{2+} и 1 каплю аммиачного буферного раствора (рН 9). Рядом наносят 1 каплю раствора Na_2HPO_4 . Наблюдают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.



Реакция с 8-гидроксихинолином. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли Mg^{2+} и столько же аммиачного буферного раствора рН 9 (либо добавляют 2 капли 2 М NH_3 и по каплям раствор NH_4Cl до растворения образовавшегося осадка). Затем в пробирку вносят несколько капель раствора 8-гидроксихинолина (при использовании спиртового раствора реагента для того, чтобы 8-гидроксихинолин при смешивании растворов не выпал в осадок, содержимое пробирки нагревают).

2. Аналитические реакции катионов марганца Mn^{2+}

Реакция со щелочами или аммиаком. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют по каплям раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $Mn(OH)_2$. При стоянии осадок темнеет вследствие образования $MnO(OH)_2$.

Реакция с натрия сульфидом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют 1-2 капли раствора Na_2S . Выпадает осадок марганца сульфида (II) телесно-розового цвета.

Реакции окисления катионов Mn^{2+} до перманганат-ионов аммония персульфатом. К 5-6 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавляют каплю 2 М H_2SO_4 , 1-2 капли H_3PO_4 концентрированной, 1-2 капли раствора AgNO_3 и нагревают. В нагретую смесь вносят при помощи стеклянной палочки минимальное количество раствора, содержащего ионы Mn^{2+} и не содержащего СГ, перемешивают. Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет.

Реакция с бензидином. На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора соли Mn^{2+} . Обрабавают парами NH_3 (пятно буреет). Затем действуют 1 каплей раствора бензидина ацетата (пятно синее).

3. Аналитические реакции катионов железа Fe^{2+}

Реакции со щелочами и аммиаком. В пробирку вносят 5-6 капель раствора соли железа (II) и по каплям прибавляют раствор NaOH до прекращения выпадения белого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. На воздухе осадок постепенно темнеет.

Реакция с натрия сульфидом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (II) и прибавляют 2-3 капли раствора натрия сульфида. Выпадает черный осадок железа сульфида (II).

Реакция с калия гексацианоферратом (III). В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (II), прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2-3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок турнбулевой сини.

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева). К 4 каплям раствора соли Fe^{2+} добавляют несколько капель раствора диметилглиоксима и раствора NH_3 . Раствор окрашивается в красный цвет. Добавляют несколько капель H_2O_2 . Ионы Fe^{2+} окисляются до Fe^{3+} , и наблюдается исчезновение красной окраски.

4. Аналитические реакции катионов железа Fe³⁺

Реакция с натрия сульфидом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 2-3 капли раствора натрия сульфида. Выпадает черный осадок железа сульфида (III).

Реакция с калия гексацианоферратом (II). В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (III), прибавляют 1-2 капли раствора HCl и 2-3 капли раствора K₄[Fe(CN)₆]. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется темно-синий осадок берлинской лазури.

Реакция с калия или аммония тиоцианатом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 2-3 капли раствора NH₄SCN или KSCN. Раствор окрашивается в красный цвет.

Реакция с кислотой салициловой или сульфосалициловой. В пробирку вносят 5 капель раствора соли железа (III), прибавляют 10 капель раствора кислоты сульфосалициловой и 10 капель раствора аммиака концентрированного. Раствор окрашивается в желтый цвет. Затем прибавляют по каплям раствор кислоты хлористоводородной. Наблюдается переход окраски от желтой до фиолетовой. С кислотой салициловой методика аналогична.

Таблица 8. Продукты аналитических реакций катионов V аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов					
	Mg ²⁺	Sb(III)	Bi(III)	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
NaOH, KOH, раствор NH ₃	Белый осадок Mg(OH) ₂	Белый осадок Sb(OH) ₃	Белый осадок Bi(OH) ₃	Белый осадок Mn(OH) ₂	Белый осадок Fe(OH) ₂	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃
NaOH (избыток) + H ₂ O ₂	Белый осадок Mg(OH) ₂	[Sb(OH) ₆] ⁻ в растворе	Белый осадок Bi(OH) ₃	Темно-коричневый осадок MnO(OH) ₂	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃
Na ₂ HPO ₄	Белый осадок MgHPO ₄ , Mg ₃ (PO ₄) ₂ , (или белый осадок NH ₄ MgPO ₄ в среде NH ₃)	Белый осадок (SbO) ₃ PO ₄	Белый осадок BiPO ₄	Белый осадок MnHPO ₄ , Mn ₃ (PO ₄) ₂	Зеленый осадок FeHPO ₄ , Fe ₃ (PO ₄) ₂	Желтый осадок FePO ₄

Окончание табл. 8

Na_2CO_3	Белый осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$	Белый осадок $\text{Sb}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{BiO}-\text{HCO}_3$	Белый осадок $(\text{MnOH})_2\text{CO}_3$	Белый осадок FeCO_3	Красно- бурый осадок FeOHCO_3
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Оранжевый осадок Sb_2S_3	Черный осадок Bi_2S_3	Осадок телес- ного цвета MnS	Черный осадок FeS	Черный осадок $\text{FeS} + \text{S}$
Разбав- ление во- дой	-	Белый осадок SbOCl	Белый оса- док BiOCl	-	-	-

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №6

Тема: КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Цель занятия: сформировать знания о рН и буферной ёмкости кислотно-основных буферных растворов, рабочей области буферных растворов; провести реакции обнаружения катионов VI аналитической группы по кислотно-основной классификации.

Литература

[1] С. 102-110, С. 237-242, [2] С. 73-88, [6] С. 116-137.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятие о буферных системах. Кислотно-основные буферные растворы. Механизм буферного действия. Расчёт рН буферного раствора. Уравнение Гендерсона-Хассельбаха.
2. Буферная ёмкость. Факторы, влияющие на величину буферной ёмкости. Рабочая область буферного раствора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ VI (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Медь относится к содержащимся в организме микроэлементам, играющим определенную роль в процессах метаболизма, поэтому в последнее время содержащими ее лекарственными средствами стали пользоваться для общего воздействия на организм. Меди сульфат включен в состав ряда комплексных поливитаминных средств – таблеток "Квадевит", "Глутамевит", "Олиговит", "Компливит" и др. Меди сульфат применяют иногда как антисептическое и вяжущее средство. Ранее меди сульфат назначали внутрь как рвотное средство.

Соли ртути ранее использовались как антисептическое средство. При лечении кожных заболеваний применялись лекарственные средства ртути дихлорида, ртути окисианида, металлической ртути ("Мазь ртутная серная"), ртути амидохлорида.

Кобальт является стимулятором кроветворения, способствует усвоению организмом железа и усиливает процессы его преобразования (формирование белковых комплексов, синтез гемоглобина и др.), нормализует эритропоэтическую активность и устраняет анемию. Кобамид (дихлорникотинамид-кобальт), например, применяют для лечения анемий, резистентных к лекарственным средствам, содержащим железо [16].

Действие группового реагента. При действии группового реагента (25% водный раствор аммиака) на водные растворы, содержащие катионы шестой аналитической группы, вначале выделяются осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента (осадки соединений кобальта и ртути растворяются в избытке водного аммиака только в присутствии катионов аммония).

1. Аналитические реакции катиона меди Cu^{2+}

Реакция со щелочами. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 1-2 капли раствора натрия гидроксида. Образуется осадок меди гидроксида (II) голубого и сине-зеленого цвета. Смесь осторожно нагревают до кипения и кипятят до потемнения осадка вследствие образования черного меди оксида (II).

Реакция с аммиаком. При прибавлении раствора аммиака к раствору, содержащему соль меди (II), вначале выпадает осадок основной соли меди (сине-зеленого цвета), который растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ярко-синего цвета. Мешают катионы кобальта, никеля и олова.

В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли меди (II) и по каплям прибавляют раствор аммиака при перемешивании смеси. Выпадающий вначале голубой осадок основной меди затем растворяется с образованием ярко-синего раствора. Прибавляют по каплям кислоту хлористоводородную разбавленную, окраска раствора переходит из ярко-синей в голубую.

Реакция с калия гексацианоферратом (II). В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 2-3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает красно-коричневый осадок.

Реакция с натрия тиосульфатом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II), 2-3 капли кислоты серной разбавленной и несколько кристалликов натрия тиосульфата. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь Cu_2S и S .

Реакция восстановления меди (II) металлами до металлической меди. В пробирку с подкисленным раствором соли меди погружают кусочек металлического алюминия или цинка, либо железа. Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди.

Реакция окрашивания пламени. Соли меди (II) окрашивают пламя горелки в изумрудно-зеленый цвет.

2. Аналитические реакции катиона кадмия Cd^{2+} (реакция изучается теоретически)

Реакция с сульфид-ионами. В пробирку вносят 2-3 капли раствора кадмия нитрата (II), прибавляют 2 капли раствора натрия сульфида. Выпадает желтый осадок кадмия сульфида.

3. Аналитические реакции катиона ртути Hg^{2+} (реакция изучается теоретически)

Реакция со щелочами. В пробирку вносят 3-4 капли водного раствора ртути (II) и прибавляют по каплям водный раствор натрия или калия гидроксида. Выпадает желтый осадок HgO .

4. Аналитические реакции катиона кобальта Co^{2+}

Реакция со щелочами. В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании смеси прибавляют водный раствор натрия гидроксида. Образуется синий осадок, переходящий в розовый при дальнейшем прибавлении щелочи, который через некоторое время темнеет за счет окисления до $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Реакция с аммиаком. В пробирку вносят 3 капли соли кобальта и медленно, по каплям, прибавляют раствор аммиака до выпадения синего осадка. Добавляют несколько кристалликов аммония хлорида и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора. При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на вишнево-красную.

Реакция с тиоцианат-ионами. Катионы кобальта в слабокислой среде реагируют с тиоцианат-ионами с образованием синего комплекса. В пробирку вносят 2-3 капли соли кобальта (II) и прибавляют 8-10 капель насыщенного раствора калия или аммония тиоцианата, 5-6 капель органического растворителя и встряхивают смесь. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет.

Реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом – реактивом Ильинского. В пробирку вносят 2-3 капли кислоты уксусной, 2-3 капли 1% раствора 1-нитрозо-2-нафтола. При осторожном нагревании наблюдают выделение пурпурно-красного осадка внутрикислотного соединения.

5. Аналитические реакции катиона никеля Ni^{2+}

Реакция со щелочами. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля (II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи. Выпадает светло-зеленый осадок.

Реакция с аммиаком. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля (II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор аммиака разбавленный до выпадения зеленого осадка. Далее добавляют по каплям при перемешивании раствор аммиака концентрированный до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета.

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева). В пробирку вносят 3-4 капли соли никеля (II), прибавляют 3-4 капли раствора аммиака концентрированного и каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Выпадает розово-красный осадок комплекса.

Таблица 9. Продукты аналитических реакций катионов VI аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов VI аналитической группы				
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
NaOH, KOH	Голубовато-зеленый осадок CuOHCl (из хлоридных растворов)	Белый осадок Cd(OH)_2	Желтый осадок HgO	Голубой осадок Co(OH)Cl (из хлоридных растворов)	Зеленый осадок Ni(OH)Cl (из хлоридных растворов)
Раствор NH_3 в избытке	Синий $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе	Бесцветный $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе	Бесцветный $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе	Желтый $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в растворе	Сине-фиолетовый $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в растворе
Na_2CO_3	Голубой осадок $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Белый осадок $(\text{CdOH})_2\text{CO}_3$	Красно-бурый осадок HgCO_3 или $(\text{HgOH})_2\text{CO}_3$	Розово-фиолетовый осадок $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3$	Зеленый осадок $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$
Na_2HPO_4	Голубой осадок CuHPO_4 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	Белый осадок CdHPO_4 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	Белый осадок HgHPO_4 $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$	Фиолетовый осадок CoHPO_4 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Зеленый осадок NiHPO_4 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, H_2S	Черный осадок CuS	Желтый осадок CdS	Черный осадок HgS	Черный осадок CoS	Черный осадок NiS

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №7

Тема: ГРУППОВЫЕ РЕАГЕНТЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Цель занятия: сформировать знания об общей характеристике химико-аналитических свойств, систематическом и дробном анализе катионов I-VI аналитических групп; провести анализ смеси катионов I-VI аналитических групп и составить схемы анализа.

Литература

[1] С. 68-110, С. 204-242, [2] С.20-92, [6] С. 163-173.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов I аналитической группы.
2. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов II аналитической группы.
3. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов III аналитической группы.
4. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов IV аналитической группы.
5. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов V аналитической группы.
6. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов VI аналитической группы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

В зависимости от того, что представляет собой анализируемый объект – водный раствор без осадка или водный раствор с осадком – выбирают ту или иную схему систематического хода анализа.

Анализ раствора без осадка (табл. 10)

1. Предварительные испытания

а) Цвет раствора. Анализируемый раствор может быть окрашенным или бесцветным. По окраске раствора высказывают предположения о присутствии или отсутствии катионов, имеющих характерную окраску. Если, например, раствор прозрачный и бесцветный, то можно предположить, что он не содержит катионы Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

б) pH раствора. Некоторые предварительные выводы можно сделать и на основании измерения значения pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если значение pH раствора находится в пределах pH 2-4 (и раствор не содержит осадка), то в нем отсутствуют олово (II), олово (IV), сурьма (III), сурьма (V), висмут (III), ртуть (II), так как в противном случае их продукты гидролиза выделялись бы в форме осадков при указанных значениях pH раствора.

Анализируемый раствор делят на три части. Одну часть используют для предварительных испытаний, другую – для проведения систематического анализа, третью – оставляют для контроля.

в) Обнаружение катиона NH_4^+ . В отдельной пробе катион NH_4^+ определяют действием реактива Несслера или раствора NaOH.

г) Обнаружение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Катион Fe^{2+} обнаруживают в отдельной пробе исследуемого раствора действием $K_3[Fe(CN)_6]$. Катион Fe^{3+} обнаруживают действием раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ или NH_4SCN . Образование с $K_4[Fe(CN)_6]$ красно-бурого осадка вместо темно-синего – признак присутствия в исследуемом растворе ионов Cu^{2+} .

В отдельных небольших порциях анализируемого раствора (объемом примерно по 0,3-0,5 мл) определяют наличие катионов II-VI аналитических групп действием групповых реагентов – водного раствора кислоты хлористоводородной, водного раствора кислоты серной или аммония сульфата, водного раствора натрия гидроксида в присутствии пероксида водорода при нагревании, раствора аммиака концентрированного.

Определив наличие катионов различных групп, приступают к разделению их с помощью групповых реагентов.

2. Отделение и открытие катионов второй аналитической группы

Если в исследуемом растворе присутствуют катионы второй аналитической группы (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}), то их отделяют действием раствора кислоты хлористоводородной в виде смеси осадков хлоридов $AgCl$, Hg_2Cl_2 и $PbCl_2$ белого цвета. Осадок отделяют от раствора и анализируют его согласно схеме разделения катионов по кислотнo-основному методу.

3. Отделение и открытие катионов третьей аналитической группы

Раствор, оставшийся после отделения от анализируемого раствора осадков хлоридов катионов второй аналитической группы, медленно обрабатывают раствором кислоты серной или аммония сульфата (с добавлением этанола для полного осаждения катионов кальция). Выделяются белые осадки сульфатов катионов третьей аналитической группы – кальция $CaSO_4$, стронция $SrSO_4$, бария $BaSO_4$, а также $PbSO_4$ (катионы свинца Pb^{2+} были полностью отделены на предыдущем этапе при обработке раствора кислотой хлористоводородной, поскольку свинца хлорид заметно растворим в воде). Убеждаются в полноте осаждения катионов третьей группы (раствор не должен мутнеть при добавлении небольшого количества кислоты серной). Смесь центрифугируют, отделяют осадки сульфатов, а раствор с катионами IV-VI групп оставляют для дальнейшего анализа.

К осадку сульфатов прибавляют небольшое количество водного 30 % раствора натрия ацетата при нагревании на водяной бане для удаления примесей свинца сульфата, который в этих условиях переходит в раствор. Операцию при необходимости повторяют до отрицательной реакции на катионы свинца (проба с калия дихроматом в отдельной порции раствора). В осадке остаются кальция, стронция и бария сульфаты, которые переводят в карбонаты (растворимые в кислотах) для того, чтобы затем растворить эти карбонаты в кислоте и получить раствор, в котором содержались бы катионы кальция, стронция и бария. В растворе открывают данные катионы.

Для перевода сульфатов в карбонаты к осадку кальция, стронция и бария сульфатов прибавляют небольшое количество насыщенного водного раствора натрия карбоната, смесь перемешивают и нагревают несколько минут на водяной бане. Операцию обработки осадка раствором соды повторяют 2-3 раза до отрицательной реакции на сульфат-ионы в центрифугате. Промывают осадок дистиллированной водой и к промывным водам прибавляют раствор бария хлорида. Если при этом не наблюдается образование мути (бария сульфата), то

обработку осадка раствором соды прекращают, так как отсутствие сульфат-ионов свидетельствует о том, что кальция, стронция и бария сульфаты полностью перешли в карбонаты.

Оставшийся осадок уже кальция, стронция и бария карбонатов обрабатывают раствором 2 М кислоты уксусной при нагревании. Осадок растворяется.

В отдельной пробе полученного раствора обнаруживают ионы Ba^{2+} прибавлением раствора калия дихромата. Если ионы бария обнаружены, то их осаждают раствором $K_2Cr_2O_7$, чтобы они не мешали дальнейшему определению катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} . Осадок бария хромата отделяют от раствора. Затем катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} оставшиеся в растворе снова переводят в карбонаты, чтобы отделить их от избытка $Cr_2O_7^{2-}$. Осадок карбонатов обрабатывают 2 М кислотой уксусной. К полученному раствору прибавляют насыщенный раствор аммония сульфата и нагревают. Выпавший осадок $SrSO_4$ отделяют, а в растворе определяют катионы Ca^{2+} реакцией с аммония оксалатом.

4. Открытие катионов первой аналитической группы

Раствор, оставшийся после отделения катионов второй и третьей аналитических групп, может содержать катионы первой, четвертой, пятой и шестой аналитических групп по кислотно-основной классификации. Поэтому его делят на две части. В одной части открывают катионы первой группы, а во второй – катионы четвертой, пятой и шестой групп.

Для обнаружения катионов первой группы к части раствора добавляют раствор аммиака до щелочной реакции среды. В осадок уходят гидроокиси, основные соли катионов четвертой, пятой и шестой групп, который далее не исследуется. В отдельной порции полученного раствора проводят реакцию с аммония гидрофосфатом $(NH_4)_2HPO_4$ на наличие катиона Li^+ . Если его обнаруживают, то проводят полное осаждение катиона Li^+ , прибавляя к оставшемуся раствору аммония гидрофосфат, поскольку катион Li^+ мешает определению ионов Na^+ . Выпавший осадок отбрасывают, а из раствора удаляют катион аммония. Для удаления NH_4^+ к 10 каплям раствора приливают 5 капель HNO_3 концентрированной, выпаривают до суха. Операцию повторяют 2-3 раза. Сухой остаток растворяют в воде и используют для обнаружения K^+ и Na^+ .

В первой части раствора проверяют наличие катионов K^+ реакцией с натрия гидротартратом $NaHC_4H_4O_6$ (нейтральная среда создается раствором кислоты уксусной, в которой калия гидротартрат нерастворим), а во второй – катионов Na^+ реакцией с калия гексагидроксоантимонатом (V) $K[Sb(OH)_6]$ (нейтральная среда, на холоду).

5. Отделение и открытие катионов четвертой группы

Ко второй части раствора, оставшегося после отделения катионов второй и третьей аналитических групп, прибавляют 3% раствор пероксида водорода и избыток раствора 6 М NaOH. Полученную смесь нагревают при перемешивании. Выпадает осадок пятой и шестой групп, который отделяют и оставляют для дальнейшего исследования. В растворе остаются катионы четвертой группы. Если раствор катионов четвертой группы окрашен в желтый цвет, то можно сделать предположение о наличии в исходном растворе катиона Cr^{3+} .

К раствору катионов четвертой группы прибавляют насыщенный раствор аммония хлорида и нагревают. В осадок выпадают $Al(OH)_3$ и $Sn(OH)_4$, а в растворе остаются хромат-ионы CrO_4^{2-} и аммиачный комплекс цинка $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Осадок растворяют в растворе 2 М HCl. Катионы алюминия Al^{3+} обнаруживают реакцией с ализарином на фильтровальной бумаге. Для связывания мешающих ионов фильтровальную бумагу пропитывают раствором калия

гексацианоферрата (II). Катионы олова (IV) восстанавливают металлическим железом до олова (II) и обнаруживают реакцией с $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$ в щелочной среде.

Раствор, содержащий ионы CrO_4^{2-} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$, обрабатывают раствором натрия карбоната. Выпавший осадок содержит $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, в растворе остаются ионы CrO_4^{2-} . Осадок отделяют, растворяют в 2 М HCl и в полученном растворе определяют катионы Zn^{2+} реакцией с натрия сульфидом. В растворе, оставшемся после отделения осадка $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, открывают ионы CrO_4^{2-} реакцией образования надхромовой кислоты.

6. Разделение и открытие катионов пятой и шестой аналитических групп

Полученный свежевыпавший осадок гидроксидов, гидратированных оксидов и основных солей катионов пятой и шестой аналитических групп обрабатывают при нагревании раствором кислоты азотной (1:1) в присутствии пероксида водорода. В раствор переходят все катионы обеих групп, за исключением сурьмы, которая остается в осадке в форме кислоты метасурьмяной HSbO_3 . Этот осадок отделяют центрифугированием, растворяют в небольшом количестве кислоты хлористоводородной концентрированной и в растворе открывают сурьму (V) реакцией с натрия сульфидом.

Азотнокислый раствор после отделения сурьмы нейтрализуют 1 М раствором Na_2CO_3 до начала помутнения, прибавляют двух-трехкратный объем раствора аммиака концентрированного и нагревают до 40-50°C. При этом катионы шестой аналитической группы переходят в раствор в виде комплексных аммиакатов состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В осадке остаются гидроксиды катионов пятой группы.

Смесь центрифугируют. Центрифугат, содержащий катионы шестой аналитической группы, отделяют от осадка, содержащего катионы пятой аналитической группы. Центрифугат и осадок анализируют отдельно.

Осадок катионов пятой группы промывают 2 М раствором аммиака, водой. К осадку прибавляют насыщенный раствор аммония хлорида, пероксид водорода и нагревают при перемешивании. В раствор переходят катионы Mg^{2+} , где их определяют посредством реакции с 8-оксихинолином, а оставшийся осадок MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ обрабатывают раствором 2 М HNO_3 при нагревании. В раствор переходят ионы Fe^{3+} и Bi^{3+} , а в осадке остается MnO_2 . Осадок обрабатывают кислотой азотной в присутствии пероксида водорода – в раствор переходят ионы марганца Mn^{2+} , которые определяют реакцией с аммония персульфатом $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Оставшийся после отделения осадка MnO_2 раствор делят на две части: в одной открывают ионы Fe^{3+} реакцией с тиоцианат-ионами, а в другой ионы Bi^{3+} реакцией с калия иодидом.

Аммиачный центрифугат, содержащий катионы шестой аналитической группы, нейтрализуют 1 М раствором кислоты серной до слабокислой реакции, и в полученном растворе открывают катионы шестой аналитической группы.

Для отделения катионов Cu^{2+} и Hg^{2+} к сернокислому раствору прибавляют при перемешивании стеклянной палочкой кристаллический натрия тиосульфат. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2-3 мин. Выпадает осадок сульфидов меди (I), ртути (II) и элементарной серы. В растворе остаются катионы Ni^{2+} , Co^{2+} и Cd^{2+} . Обращают внимание на цвет образующегося осадка.

Если образуется осадок чисто желтого цвета (элементарная сера), то делают вывод об отсутствии в исходном растворе катионов Cu^{2+} и Hg^{2+} . Если при действии кристаллического

натрия тиосульфата образуется осадок черного или темно-серого цвета, то предполагают наличие в нем сульфидов Cu_2S , HgS и элементарной серы. Осадок обрабатывают раствором кислоты азотной при нагревании: Cu_2S растворяется, ионы Cu^+ окисляются кислотой азотной до Cu^{2+} , а в осадке остается HgS и S . В растворе определяют катионы Cu^{2+} реакцией с раствором аммиака. Если после обработки кислотой азотной осадок стал желтым (элементарная сера), то его отбрасывают и делают вывод об отсутствии ионов Hg^{2+} . Если осадок черного цвета, то его обрабатывают смесью кислот азотной и хлористоводородной концентрированных (в соотношении 1:3). В полученном растворе открывают ионы Hg^{2+} реакцией с калия иодидом.

Сернокислый центрифугат, оставшийся после отделения меди (II) и ртути (II) действием натрия тиосульфата, делят на три части. В одной из них определяют ионы Co^{2+} реакцией с 1-нитрозо-2-нафтолом. В другой части определяют Ni^{2+} реакцией с диметилглиоксимом. В третьей части определяют Cd^{2+} реакцией с натрия сульфидом при pH 0,5.

Анализ раствора с осадком

Если анализируемый объект представляет собой раствор с осадком, то вначале эту смесь центрифугируют, отделяют осадок от раствора и обе фазы анализируют отдельно.

Наличие осадка свидетельствует о возможности присутствия в нем хлоридов катионов второй аналитической группы, сульфатов катионов третьей и второй аналитических групп, продуктов гидролиза соединений олова, сурьмы, висмута.

Раствор, отделенный от осадка, анализируют, как описано выше.

Осадок испытывают на растворимость в разбавленных растворах кислот уксусной, хлористоводородной, азотной. Если он полностью растворяется в какой-то из этих кислот, то раствор, полученный после растворения осадка, либо присоединяют к центрифугату и анализируют далее вместе, либо анализируют отдельно на присутствие тех или иных катионов.

Если осадок не растворяется в указанных разбавленных кислотах, то испытывают его растворимость в других растворителях – в более концентрированной (1:1) кислоте азотной, в водном растворе кислоты винной, в водном 30 % растворе аммония ацетата.

В кислоте азотной (1:1) растворяются осадки висмута оксохлорида BiOCl , PbCl_2 , в водном растворе кислоты винной – сурьмы оксохлориды SbOCl и SbO_2Cl , в водном растворе аммония ацетата – осадок свинца сульфата. В пробах полученных растворов открывают соответствующие катионы характерными реакциями на эти катионы.

Если осадок нерастворим во всех вышеперечисленных растворителях, то это указывает на возможное присутствие в нем хлоридов катионов второй аналитической группы, сульфатов второй и третьей аналитических групп.

Систематический анализ осадка. Обрабатывают осадок горячей кислотой азотной и центрифугируют полученную смесь. В центрифугате переходит Bi^{3+} , который открывают в отдельной пробе центрифугата характерной реакцией.

Отделенный от раствора осадок может содержать смесь хлоридов, оксохлоридов и сульфатов AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , SbOCl , SbO_2Cl . Осадок обрабатывают кипящей дистиллированной водой. При этом растворяется PbCl_2 . Катионы свинца Pb^{2+} открывают в пробе раствора реакциями на эти катионы.

Смесь центрифугируют, осадок отделяют, промывают горячей водой до отрицательной реакции на катионы свинца Pb^{2+} (реакция с раствором калия хромата) и прибавляют к нему

раствор аммиака концентрированный. Серебра хлорид (I) растворяется с образованием аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Если в осадке присутствовал ртути хлорид (I), то при обработке аммиаком осадок чернеет вследствие выделения металлической ртути.

Раствор отделяют от осадка центрифугированием и открывают в нем катионы серебра Ag^+ реакциями на этот катион.

Осадок промывают дистиллированной водой и прибавляют к нему раствор кислоты винной при нагревании. В раствор переходит сурьма, которую открывают в пробах раствора реакциями на сурьму.

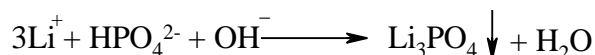
Остаток осадка обрабатывают последовательно порциями горячего 30% раствора натрия ацетата до полного растворения PbSO_4 (отрицательная реакция с раствором калия хромата на катионы свинца Pb^{2+}). В осадке остаются сульфаты катионов третьей аналитической группы, которые переводят в карбонаты обработкой раствором соды, растворяют в кислоте уксусной и в полученном растворе открывают катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

Таблица 10. Систематический ход анализа смеси катионов I-VI аналитических групп

№	Этапы исследования
1.	<p>Предварительные испытания: цвет раствора; pH раствора; обнаружение катиона NH_4^+; обнаружение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+}; определение наличия катионов II-VI аналитических групп действием групповых реагентов.</p>
2.	<p>Выделение и анализ катионов II аналитической группы Действие группового реагента - раствора HCl: $\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{HCl}} \text{AgCl} \downarrow \quad \text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{PbCl}_2 \downarrow \quad \text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ Отделение катионов свинца промыванием осадка горячей водой: $\text{PbCl}_2 \downarrow \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, t} \text{Pb}^{2+}$ Обнаружение катионов Pb^{2+} в центрифугате проводят действием раствора K_2CrO_4: $\text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CrO}_4} \text{PbCrO}_4 \downarrow$ Отделение катионов Ag^+ и обнаружение катионов Hg_2^{2+} действием на осадок раствора аммиака: $\text{AgCl} \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- \quad \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3} [\text{HgNH}_2]\text{Cl} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$</p>

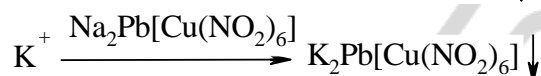
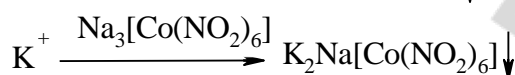
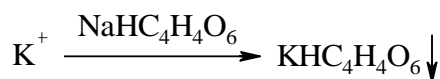
	<p>Обнаружение катионов Ag^+ действием концентрированной азотной кислоты:</p> $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{HNO}_3_{\text{конц}}} \text{AgCl} \downarrow$
3.	<p>Выделение и анализ катионов III аналитической группы</p> <p>Действие группового реагента – раствора H_2SO_4 в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при нагревании:</p> $\text{Ba}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{BaSO}_4 \downarrow$ $\text{Sr}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{SrSO}_4 \downarrow$ $\text{Ca}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, t} \text{CaSO}_4 \downarrow$ $\text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{PbSO}_4 \downarrow$ <p>Промывание осадка водой, содержащей H_2SO_4 Удаление PbSO_4 из осадка действием 30% раствора $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$:</p> $\text{PbSO}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}} [\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ <p>Переосаждение осадков сульфатов катионов III аналитической группы в осадки их карбонатов действием насыщенного раствора Na_2CO_3 при кипячении:</p> $\text{BaSO}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, t} \text{BaCO}_3 \downarrow$ $\text{SrSO}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, t} \text{SrCO}_3 \downarrow$ $\text{CaSO}_4 \downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, t} \text{CaCO}_3 \downarrow$ <p>Промывание осадка водой. Растворение осадка действием раствора CH_3COOH:</p> $\text{BaCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Ba}^{2+}$ $\text{SrCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Sr}^{2+}$ $\text{CaCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Ca}^{2+}$ <p>Открытие катионов Ba^{2+} действием раствора калия хромата:</p> $\text{Ba}^{2+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CrO}_4} \text{BaCrO}_4 \downarrow$ <p>Обнаружение катионов Sr^{2+} действием насыщенного раствора аммония сульфата при нагревании:</p> $\text{Sr}^{2+} \xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ насыщ}} \text{SrSO}_4 \downarrow$ <p>Открытие катионов Ca^{2+} реакцией с оксалатом аммония:</p> $\text{Ca}^{2+} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$
4.	<p>Разделение исследуемого раствора на две части. В одной части открывают катионы первой группы, а во второй – катионы четвертой, пятой и шестой групп.</p> <p>Обнаружение катионов I группы Добавление раствора аммиака до щелочной реакции среды:</p> $\text{Me}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \text{ конц}} \text{гидроокиси, основные соли катионов IV-VI групп}$ <p>(до щелочной реакции среды)</p>

Обнаружение катиона Li^+ реакцией с гидрофосфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$:

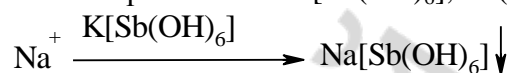


Удаление ионов NH_4^+ из отдельной пробы перед обнаружением ионов K^+ действием раствора HNO_3 при нагревании.

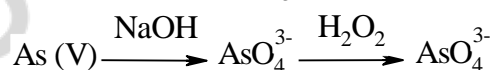
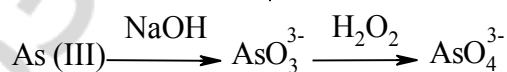
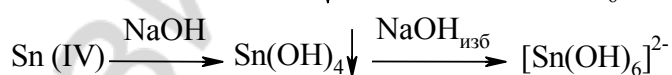
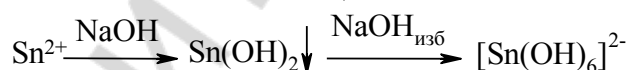
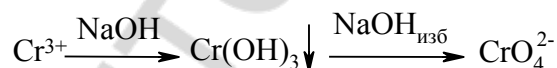
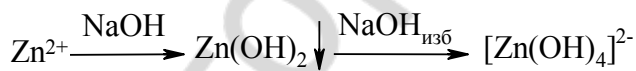
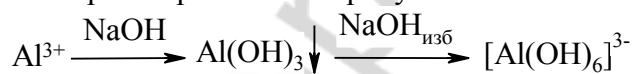
Обнаружение ионов K^+ в растворе реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:



Обнаружение ионов Na^+ реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$:

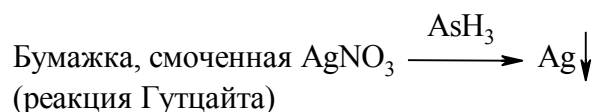
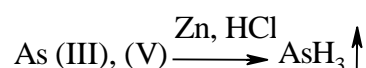


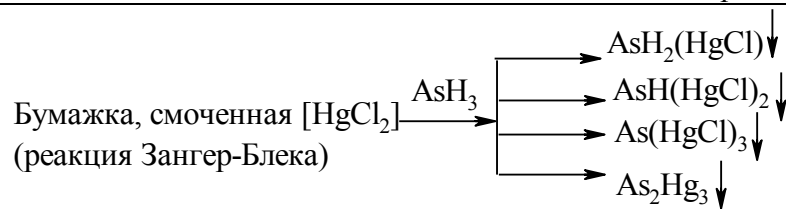
5. Отделение катионов IV группы от катионов V и VI аналитических групп действием избытка 6 М раствора NaOH в присутствии 3%-ного H_2O_2 :



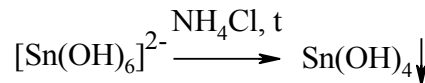
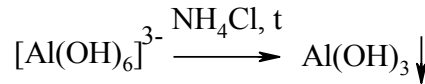
Катионы V, VI аналитических групп образуют осадки: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, BiOCl , SbO_2Cl , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HgO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Обнаружение ионов As (V) действием металлического цинка в среде HCl:

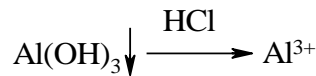




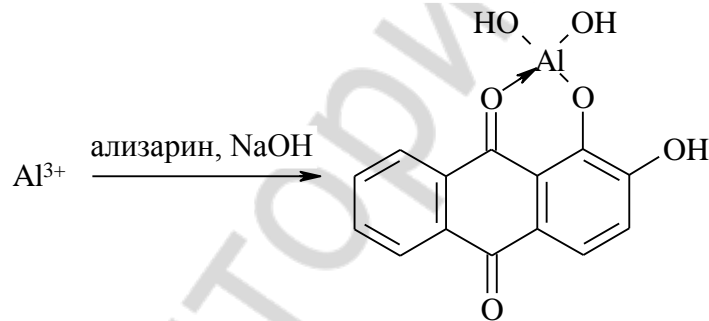
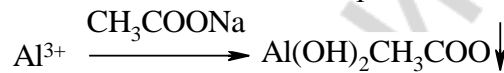
Отделение гидроксоанионов $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ действием кристаллического NH_4Cl при нагревании:



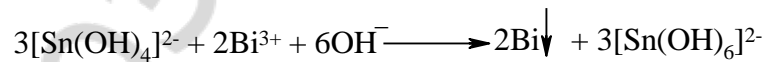
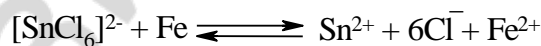
Растворение осадка действием 2 М HCl :



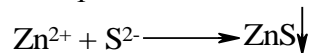
Обнаружение ионов Al^{3+} действием ализарина или натрия ацетата:



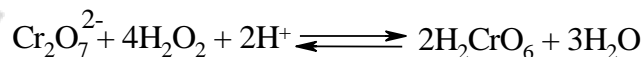
Восстановление олова (IV) металлическим железом до олова (II) и обнаружение реакцией с нитратом висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в щелочной среде:



Обнаружение катионов Zn^{2+} реакцией с Na_2S :

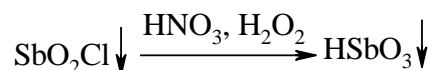


Обнаружение хромат ионов реакцией образования надхромовой кислоты:

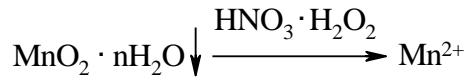


6. Разделение и открытие катионов пятой и шестой аналитических групп

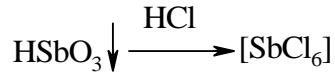
Отделение ионов Sb (V) от других катионов V и VI аналитических групп действием HNO_3 с H_2O_2 :



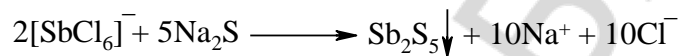
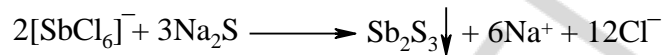
Другие нерастворимые соединения катионов V и VI аналитических групп растворяются с восстановлением следующих катионов:



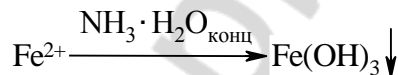
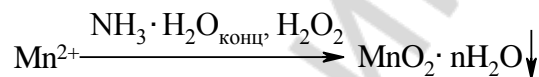
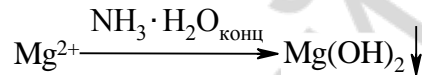
Растворение осадка в растворе HCl:



Обнаружение Sb (V) реакцией с сульфидом натрия Na₂S:

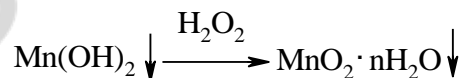
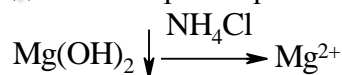


Осаждение катионов V аналитической группы действием раствора концентрированного NH₃·H₂O:

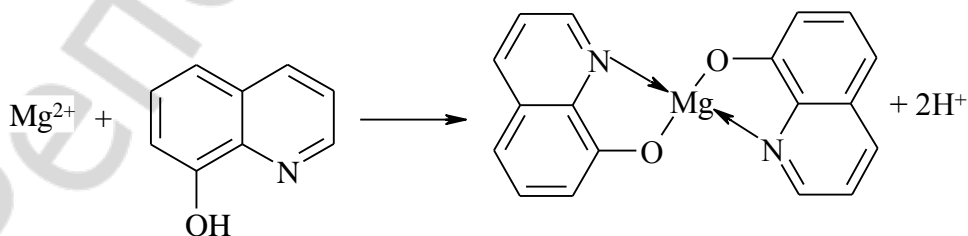


Катионы шестой аналитической группы переходят в раствор в виде комплексных аммиаков состава [Co(NH₃)₆]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺, [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Cd(NH₃)₄]²⁺ и [Hg(NH₃)₄]²⁺.

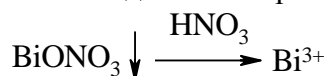
Отделение катионов Mg²⁺ действием раствора NH₄Cl + 3%-ный H₂O₂:



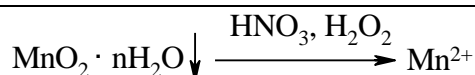
Обнаружение ионов Mg²⁺ действием 8-оксихинолина:



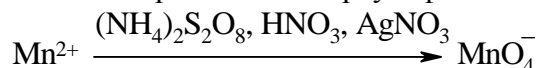
Отделение катионов Bi³⁺ и Fe³⁺ действием раствора HNO₃ на осадок:



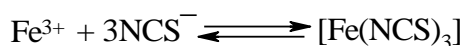
Растворение осадка MnO₂·nH₂O действием раствора HNO₃ в присутствии H₂O₂:



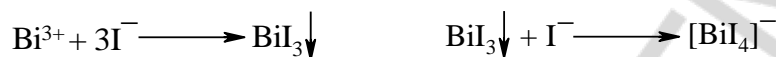
Обнаружение ионов Mn^{2+} реакцией с персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Обнаружение ионов Fe^{3+} реакцией с тиоцианат-ионами:

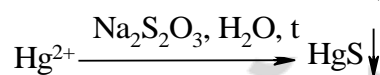
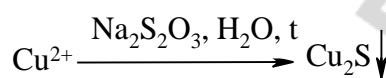


Обнаружение ионов Bi^{3+} действием раствора KI:

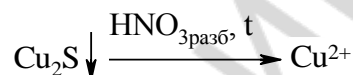


Разрушение аммиаков действием 6 М H_2SO_4 .

Отделение ионов Cu^{2+} и Hg^{2+} от остальных катионов VI аналитической группы:



Отделение $\text{Cu}_2\text{S} \downarrow$ от $\text{HgS} \downarrow$ из осадка действием разбавленной HNO_3 при нагревании:



$\text{HgS} \downarrow$ не растворяется

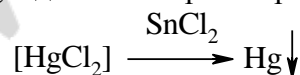
Обнаружение катионов Cu^{2+} реакцией с раствором аммиака:



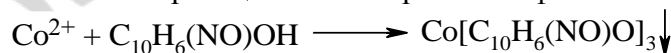
Растворение осадка $\text{HgS} \downarrow$ в смеси концентрированной азотной и хлороводородной кислот:



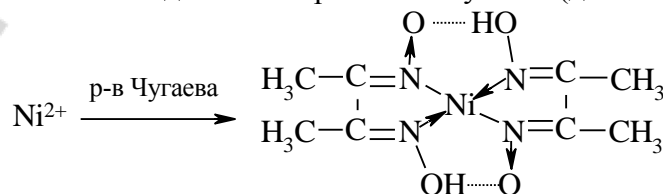
Обнаружение ионов Hg^{2+} действием раствора SnCl_2 :



Обнаружение ионов Co^{2+} реакцией с 1-нитрозо-2-нафтолом:



Обнаружение ионов Ni^{2+} действием реактива Чугаева (диметилглиоксима):



Контроль практических навыков проведения анализа катионов I-VI аналитических групп

Анализируемая проба № __

№	Реагент	Уравнение реакции	Наблюдения

Вывод:

Разделение и обнаружение катионов методом бумажной хроматографии

Разделение проводят в закрытых камерах, так как необходимо избегать испарения растворителя с полоски бумаги. Подвижная фаза: HCl – ацетон.

Приготовление анализируемой смеси. В пробирку вносят по одной капле растворов хлоридов соответствующих солей катионов (анион минеральной кислоты в составе подвижной фазы и анион хроматографируемого соединения должны быть одинаковыми, иначе произойдет размывание зон). Катионы свинца используют в виде азотнокислых солей. Анализируемый раствор может быть осадком.

Подготавливают хроматографическую бумагу шириной 2 см и длиной 20 см.

Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги. На расстоянии 2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. Из капилляра в середину этой линии наносят каплю анализируемого раствора. При этом необходимо прижать капилляр к бумаге, т.е. раствор следует наносить так, чтобы капля не расплывалась (чем меньше диаметр капли, тем более четкой будет хроматограмма). Диаметр пятна обычно составляет 2-3 мм. Пятно обводят карандашом, высушивают. Эту операцию проводят 2-3 раза.

Получение хроматограммы. Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей анализируемого раствора опускают вертикально в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более, чем на 0,5 см. Пятно не должно погружаться в растворитель, а бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Время хроматографирования составляет 1,5-2 часа. Процесс прекращают после того, как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают на ней положение фронта растворителя и тщательно высушивают. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя L . Затем по табличным значениям R_f и экспериментально найденной величине L вычисляют l – высоту подъема зоны каждого катиона из заданной комбинации. Вычисляют величины R_S и α для двух катионов разделяемой смеси по формулам:

$$R_S = \frac{2\Delta l}{[a(A) + a(B)]} =$$

где Δl – расстояние между центрами пятен компонентов A и B ; $a(A)$ и $a(B)$ – диаметры пятен A и B на хроматограмме соответственно.

Оптимальное значение R_S составляет 0,3-0,7.

$$\alpha = \frac{l_B}{l_A} =$$

Если $\alpha = 1$, то компоненты A и B не разделяются.

Обнаружение катионов. Большинство катионов образует невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов-проявителей:

Реагенты для обнаружения катионов

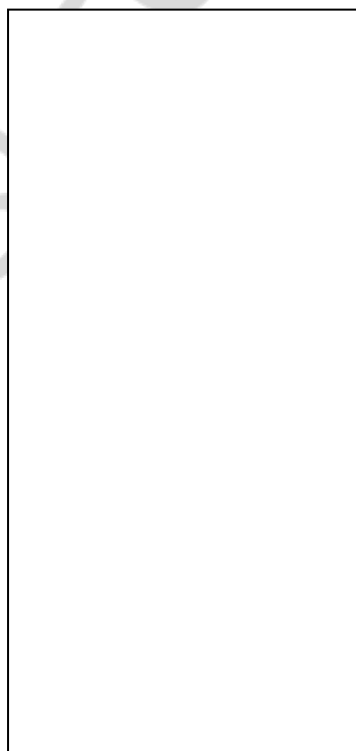
Катион	Реагенты	Цвет зоны
Ni (II)	Диметилглиоксим, пары аммиака	Красный
Mn (II)	Бензидин, 2 М раствор NaOH	Синий
Co (II)	Калия тиоцианат (насыщенный раствор)	Синий
Cu (II)	Калия гексацианоферрат (II)	Буро-красный
Pb (II)	Калия йодид	Желтый
Zn (II)	Дитизон в CCl ₄	Красный
Cd (II)	Натрия сульфид	Желтый
Cr (III)	2 М раствор NaOH, 3% раствор H ₂ O ₂ , бензидин	Синий
Al (III)	Ализарин, пары аммиака	Розовый

Капилляром с реагентом для обнаружения катиона прикасаются только к участку хроматограммы на высоте зоны размещения данного катиона. Проявление характерной окраски подтверждает наличие катиона в исследуемой смеси.

Значение R_f некоторых катионов

Катионы	R_f	Катионы	R_f
Cr (III)	0,02	Pb (II)	0,70
Ni (II)	0,13	Cu (II)	0,77
Al (III)	0,15	Zn (II)	0,94
Mn (II)	0,25	Cd (II)	1,00
Co (II)	0,54	Fe (III)	1,00

Зарисуйте полученную хроматограмму.



Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №8
Тема: КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №1

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Цель занятия: закрепить знания о предмете, задачах и основных понятиях аналитической химии, систематическом и дробном анализе смеси катионов I-VI аналитических групп, химическом равновесии и протолитической теории; выполнить вычисления рН протолитических равновесий, буферных систем.

Литература

[1] С.68-110, 177-242, [2] С.20-92, [6] С. 15-173.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Предмет аналитической химии принцип, метод и методика анализа.
2. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов I аналитической группы.
3. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов II аналитической группы.
4. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов III аналитической группы.
5. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов IV аналитической группы.
6. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов V аналитической группы.
7. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов VI аналитической группы.
8. Систематический ход анализа катионов I-VI аналитических групп.
9. Химическое равновесие. Виды констант химического равновесия.
10. Активность и коэффициент активности. Отклонение от идеальности в растворах сильных электролитов.
11. Ионная сила раствора. Расчет коэффициентов активности по предельному закону Дебая-Хюккеля и по расширенному уравнению Дебая-Хюккеля.
12. Важнейшие теории кислот и оснований.
13. Количественное описание силы кислот и оснований.
14. Автопротолиз растворителя. Константа автопротолиза. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам.
15. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания. Расчет рН растворов сильных кислот и оснований.
16. Растворы слабых кислот и оснований. Расчет рН слабых растворов слабых кислот и оснований. Расчет рН растворов, содержащих анион (сопряженное основание) слабой кислоты или катион (сопряженную кислоту) слабого основания. рН гидролиза солей по теории Аррениуса.
17. рН для смесей кислот. рН в растворах многопротонных протолитов.
18. Буферные растворы. Расчет рН буферных растворов. Расчет состава буферных растворов. Расчет состава буферных растворов при заданном значении рН.

АНАЛИЗ АНИОНОВ

Аналитические реакции на анионы применяют для определения подлинности большой группы лекарственных препаратов, среди которых нитроглицерин (реакция на NO_3^- -ион), морфин гидрохлорид, тетрациклин гидрохлорид, тиофен, оксилидин (реакция на Cl^- -ион) и другие.

Существует несколько различных способов классификации анионов на аналитические группы. Общепринятого разделения анионов на группы не существует.

Наиболее широко применяемая классификация анионов, основанная на их способности образовывать малорастворимые соли бария и серебра. Групповыми реагентами являются растворы BaCl_2 и AgNO_3 .

Классификация анионов, основанная на различии в растворимости солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	Раствор BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
II	Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	Раствор AgNO_3 в разбавленной (2 М) азотной кислоте
III	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- и др.	Отсутствует

Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах

Группа	Анионы	Групповой реагент
I. Анионы-окислители	BrO_3^- , AsO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^-	Раствор KI в сернокислой среде
II. Анионы-восстановители	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	Раствор I_2 в KI
	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^-	Раствор KMnO_4 в сернокислой среде
III. Индифферентные анионы	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-)	Отсутствует

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №9

Тема: РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цель занятия: сформировать знания о классификации комплексных соединений, константах и факторах, характеризующих равновесия комплексообразования, общей характеристике и классификации органических реагентов в реакциях комплексообразования, классификации анионов по образованию малорастворимых солей бария и серебра и по окислительно-восстановительным свойствам анионов; выполнить расчеты, связанные с равновесиями комплексообразования; провести реакции обнаружения первой аналитической группы анионов.

Литература

[1] С. 111-125, С. 303-340, [2] С. 97-117, [6] С. 175-211.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Основные понятия, связанные с комплексными соединениями: комплексная частица, комплексообразователь, лиганд, координационное число, дентатность лиганда. Классификация комплексных соединений. Внешнесферные комплексы. Хелаты. Внутрикмплексные соединения.

2. Виды констант равновесия, используемые для характеристики термодинамической устойчивости комплексов. Кинетическая устойчивость комплексных соединений.

3. Принципы классификации анионов. Общая химико-аналитическая характеристика анионов первой аналитической группы. Состав первой группы, действие группового реагента.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Лекарственные средства, содержащие анионы I аналитической группы, широко применяются в медицинской практике. Натрия сульфат назначают в качестве солевого слабительного. Магния сульфат – слабительное, антиаритмическое средство, спазмолитик миотропный, токолитик (расслабляет мускулатуру матки). Также он оказывает седативное, снотворное, противосудорожное, гипотензивное, желчегонное действие. Кальция сульфат употребляется для наложения гипсовых повязок. Бария сульфат – рентгеноконтрастное средство. Цинка сульфат – антисептическое, вяжущее, иммуномодулирующее средство.

Натрия тиосульфат – детоксицирующее, противопаразитарное средство. Применяют также как антисептическое, инсектицидное средство, антидот при отравлении цианидами. Натрия тетраборат – антисептик, дезинфицирующее средство, инсектицид. Применяется наружно для полосканий, смазывания кожи, спринцеваний. Натрия фторид используется для профилактики кариеса зубов, а также в качестве средства лечения и предупреждения остеопороза различного происхождения [16].

1. Аналитические реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 3-4 капли раствора натрия сульфата и прибавляют каплю раствора кислоты хлористоводородной разбавленной и 2-3 капли бария хлорида. Выпадает белый осадок бария сульфата.

Реакция с растворимыми солями свинца. В пробирку вносят 3-4 капли растворимой соли свинца и прибавляют 2-3 капли раствора сульфата. Выпадает белый кристаллический осадок.

Реакция с бария родизонатом. На листок фильтровальной бумаги помещают 2-3 капли бария сульфата и 2-3 капли раствора натрия родизоната. На бумаге возникает красное пятно бария родизоната. На это пятно наносят 2-3 капли раствора, содержащего сульфат-ионы. Пятно обесцвечивается.

2. Аналитические реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора натрия сульфита и прибавляют 2-3 капли бария хлорида. Выпадает белый кристаллический осадок.

Реакция с растворимыми кислотами. В пробирку вносят 5-6 капель раствора натрия сульфита и столько же капель кислоты хлористоводородной. Постепенно выделяется газообразный диоксид серы с характерным запахом.

Реакция с окислителями. В пробирку прибавляют 2-3 капли раствора кислоты серной и по каплям раствор калия перманганата. Вносят по каплям раствор натрия сульфита, раствор обесцвечивается.

Реакция с фуксином. В пробирку помещают несколько капель раствора фуксина и по каплям прибавляют раствор натрия сульфита. Раствор обесцвечивается из-за образования кислоты фуксинсернистой.

Реакция с натрия нитропруссидом. В пробирку помещают несколько капель раствора натрия сульфита и по каплям прибавляют раствор натрия нитропруссиды. В нейтральной среде появляется красное окрашивание раствора. Ионы цинка усиливают окраску раствора.

3. Аналитические реакции тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Реакции с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора натрия тиосульфата и прибавляют 2-3 капли раствора бария хлорида. Выпадает белый осадок бария тиосульфата.

Реакции с серебра нитратом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора натрия тиосульфата и прибавляют 2-3 капли раствора серебра нитрата. Выделяется белый осадок серебра тиосульфата, который растворяется в избытке тиосульфат-ионов.

Реакции с разбавленными кислотами. В пробирку вносят 3-4 капли раствора натрия тиосульфата и столько же капель раствора кислоты хлористоводородной разбавленной. Раствор мутнеет вследствие выделения элементарной серы, и ощущается характерный запах диоксида серы.

Реакция с калия перманганатом в кислой среде. В пробирку прибавляют 3-4 капли раствора натрия тиосульфата, 2-3 капли кислоты серной и по каплям прибавляют калия перманганат. Раствор калия перманганата обесцвечивается.

Реакция с йодом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора йода разбавленного, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор натрия тиосульфата до обесцвечивания йода.

Реакция с натрия нитропруссидом. В пробирку помещают несколько капель раствора натрия тиосульфата и по каплям прибавляют раствор натрия нитропрусида. Образуется соединение, окрашенное в синий цвет.

4. Аналитические реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора натрия карбоната и прибавляют 2-3 капли раствора бария хлорида. Выпадает белый осадок натрия карбоната.

Реакции с разбавленными кислотами. В пробирку вносят 3-5 капель раствора натрия карбоната и прибавляют столько же капель раствора HCl или H_2SO_4 . В пробирке наблюдается выделение пузырьков газа.

Реакции с растворимыми солями магния. В пробирку вносят 3-5 капель раствора натрия карбоната и прибавляют столько же капель насыщенного раствора магния сульфата. Выпадает белый осадок магния карбоната.

5. Аналитические реакции оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора аммония оксалата и прибавляют столько же капель раствора бария хлорида. Выпадает белый осадок бария оксалата.

Реакция с растворимыми солями кальция. В пробку помещают 3-4 капли аммония оксалата и по каплям прибавляют раствор кальция хлорида. Выпадает белый осадок, растворимый в минеральных кислотах.

Реакция с калия перманганатом в кислой среде. В пробирку вносят 2-3 капли раствора аммония оксалата и 3-5 капель раствора кислоты серной, нагревают смесь до 70-80°C (не выше!) и медленно, по каплям прибавляют раствор калия перманганата разбавленный. Раствор обесцвечивается, наблюдается выделение пузырьков газа.

6. Аналитические реакции борат-иона $B_4O_7^{2-}$

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 3-4 капли раствора буры и прибавляют по каплям раствор бария хлорида до прекращения образования белого осадка бария метабората.

Реакция с куркумином. В пробирку вносят 6 капель раствора буры, 2-3 капли раствора HCl. В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около одной минуты и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно красную или коричневую (цвет комплекса). Бумагу смачивают раствором аммиака, цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

Реакция образования этилового эфира борной кислоты. В фарфоровый тигель помещают 2-3 капли раствора $Na_2B_4O_7$, выпаривают досуха и охлаждают. К сухому остатку добавляют при перемешивании стеклянной палочкой несколько капель H_2SO_4 концентрированной и C_2H_5OH . Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в характерный ярко-зеленый цвет.

7. Аналитические реакции силикат-иона SiO_3^{2-}

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку помещают 2-3 капли раствора натрия силиката и по каплям прибавляют раствор бария хлорида. Выпадает белый студенистый осадок.

Реакция с серебра нитратом. В пробирку помещают 2-3 капли раствора натрия силиката и по каплям прибавляют раствор серебра нитрата. Выпадает желтый осадок.

Реакции с разбавленными кислотами. В пробирку помещают 2-3 капли раствора натрия силиката и по каплям прибавляют раствор кислоты хлороводородной разбавленной. Образуется кислота кремниевая, имеющая вид белого студенистого осадка.

8. Аналитические реакции фторид-иона F^-

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 3-4 капли раствора натрия или калия фторида и прибавляют по каплям раствор бария хлорида до образования белого объемистого осадка.

Реакция с железа тиоцианатом (III). В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (III), прибавляют одну каплю раствора калия тиоцианата. Раствор окрашивается в красный цвет. К полученному раствору прибавляют по каплям раствор калия фторида до обесцвечивания раствора.

9. Аналитические реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 4-6 капель натрия гидроортофосфата и 2-3 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор бария хлорида до прекращения образования белого осадка среднего бария ортофосфата.

Реакция с серебра нитратом. В пробирку вносят 4-5 капель раствора натрия фосфата или гидрофосфата и прибавляют по каплям раствор серебра нитрата до прекращения выделения желтого осадка.

Реакция с магниальной смесью. В пробирку вносят 3-4 капли раствора натрия гидроортофосфата и прибавляют столько же капель раствора магниальной смеси и перемешивают содержимое пробирки. Образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний-фосфата.

Реакция с аммония молибдатом. В пробирку вносят 1-2 капли раствора натрия гидрофосфата и прибавляют 6-7 капель кислоты азотной концентрированной и 9-10 капель раствора аммония молибдата концентрированного. При нагревании раствора до $40-50^\circ C$ он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок аммония фосфоромолибдата. В пробирку добавляют 2-3 капли $SnCl_2$ (восстановитель). Наблюдают образование молибденовой сини.

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 10

Тема: РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цель занятия: сформировать знания о влиянии на комплексообразование в растворах природы комплексообразователя и лигандов, концентрации реагентов, ионной силы, температуры, побочных реакций и стерических факторов; выполнить расчеты, связанные с равновесиями комплексообразования; провести реакции обнаружения анионов второй аналитической группы.

Литература

[1] С. 126-137, 379-404, [2] С. 118-144, [6] С. 212-245.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Равновесия комплексообразования. Влияние природы комплексообразователя и лигандов на устойчивость комплексных соединений. Ряд устойчивости Ирвинга-Уильямса. Теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).
2. Влияние концентрации реагентов. Расчет молярных долей и равновесных концентраций свободных ионов металла и комплексов при ступенчатом комплексообразовании. Функция закомплексованности и образования (среднее лигандное число). Кривая образования комплекса.
3. Влияние ионной силы. Взаимосвязь концентрационной и термодинамической констант образования комплекса.
4. Общая химико-аналитическая характеристика анионов второй аналитической группы по классификации, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра. Аналитические реакции анионов второй аналитической группы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Существует большое число соединений галогенов с другими элементами, из которых для медицины представляют интерес бинарные соединения галогенов, например с водородом – HCl или металлом – KBr, NaCl. Кислота хлористоводородная применялась ранее как лекарственное средство при недостаточной кислотности желудочного сока. Натрия хлорид – регулятор водно-электролитного баланса и кислотно-щелочного равновесия. Применяется как плазмозамещающее, дезинтоксикационное, гидратирующее средство, для растворения других лекарственных средств. Калия хлорид восполняет дефицит калия при гипокалиемии, нормализует кислотно-щелочное равновесие, является антиаритмическим средством, входит в состав плазмозамещающих средств. Лекарственные средства брома обладают способностью концентрировать и усиливать процессы торможения в мозге. Натрия бромид, калия бромид – седативное средство, применяемое при неврастении, неврозах, повышенной раздражительности, бессоннице. Калия йодид применяют как восполняющее дефицит йода, противомикробное, протеолитическое, муколитическое, радиопротективное средство [16].

Групповым реагентом на анионы второй аналитической группы является водный раствор серебра нитрата в кислоте азотной разбавленной. В присутствии катионов серебра анионы этой группы образуют осадки солей серебра, практически нерастворимые в воде и в кислоте азотной разбавленной, за исключением серебра сульфида, который растворяется в кислоте азотной при нагревании. Все анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде.

1. Аналитические реакции хлорид-ионов Cl^-

Реакция с серебра нитратом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора NaCl и прибавляют по каплям раствор серебра нитрата до прекращения образования белого осадка серебра хлорида.

Реакция с свинца ацетатом (II). В пробирку вносят 3-4 капли раствора NaCl и прибавляют по каплям раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ до прекращения образования белого осадка свинца хлорида.

Реакция окисления калия перманганатом (проводят под тягой). В пробирку вносят 5-6 капель раствора NaCl , прибавляют 5-6 капель раствора KMnO_4 концентрированного, 2-3 капли H_2SO_4 концентрированной и нагревают смесь. Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается. Каплю смеси наносят на иодид-крахмальную бумагу. На бумаге возникает синее пятно.

2. Аналитические реакции бромид-ионов Br^-

Реакция с серебра нитратом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора KBr и прибавляют по каплям раствор AgNO_3 до прекращения образования бледно-желтого осадка серебра бромида.

Реакция с свинца ацетатом (II). В пробирку вносят 3-4 капли раствора KBr и прибавляют по каплям раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ до прекращения образования светло-желтого осадка свинца бромида.

Реакция окисления калия перманганатом. В пробирку помещают 3-4 капли раствора KBr , прибавляют 2-3 капли 1 М H_2SO_4 , 1-2 капли калия перманганата и 3-4 капли хлороформа. Смесь встряхивают и наблюдают оранжевую окраску хлороформного слоя, вследствие экстракции образовавшегося Br_2 .

3. Аналитические реакции иодид-ионов I⁻

Реакция с серебра нитратом. В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI, прибавляют 4-5 капель раствора AgNO₃. Выпадает светло-желтый осадок серебра йодида.

Реакция с свинца ацетатом (II). В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI и прибавляют по каплям раствор (CH₃COO)₂Pb. Выпадает желтый осадок свинца йодида.

Реакция окисления калия перманганатом. В пробирку помещают 3-4 капли раствора KI, прибавляют по 2-3 капли растворов H₂SO₄ и KMnO₄ и 3-4 капли хлороформа. Наблюдают фиолетовое окрашивание хлороформного слоя.

Иодкрахмальная реакция. В пробирку вносят 3-4 капли раствора KI, каплю раствора HCl, 2-3 капли раствора NaNO₂ и добавляют каплю свежеприготовленного водного раствора крахмала. Смесь приобретает синюю окраску.

Реакция с натрия нитритом (выполнять под тягой!). К раствору KI прибавляют раствор CH₃COOH до pH 6, затем добавляют несколько капель раствора NaNO₂. Раствор окрашивается в бурый цвет. При нагревании раствора выделяются фиолетовые пары йода, и раствор постепенно обесцвечивается.

4. Аналитические реакции сульфид-ионов S²⁻

Реакция с кадмия хлоридом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора Na₂S и прибавляют по каплям раствор CdCl₂. Выпадает желтый осадок кадмия сульфида.

Реакция окисления калия перманганатом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора Na₂S и прибавляют по каплям раствор KMnO₄ концентрированный. Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается.

Реакция с натрия нитропруссидом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора Na₂S, прибавляют 3-4 капли раствора NaOH или аммиака и каплю раствора Na₂[Fe(CN)₅NO]. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

5. Аналитические реакции тиоцианат-ионов SCN^-

Реакция с меди нитратом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора NH_4SCN и прибавляют по каплям раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Раствор окрашивается в изумрудно-зеленый цвет. Продолжают прибавлять по каплям раствор NH_4SCN до выпадения черного осадка $\text{Cu}(\text{SCN})_2$.

Реакция с железа хлоридом (III). На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора аммония тиоцианата и каплю раствора FeCl_3 . Бумага окрашивается в красный цвет.

Вывод:

РЕПОЗИТОРИЙ БГМУ

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 11
Тема: РАВНОВЕСИЯ «ОСАДОК-РАСТВОР»

Цель занятия: сформировать знания о понятии "произведение растворимости", его видах и связи с ионной и молекулярной растворимостью; выполнить расчеты, связанные с равновесиями "осадок – насыщенный раствор"; провести реакции обнаружения анионов третьей аналитической группы.

Литература

[1] С. 126-137, 379-404, [2] С. 118-144, [6] С. 212-245.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Равновесия в системе "осадок-раствор". Термодинамическое, концентрационное и условное произведение растворимости. Использование произведения растворимости для определения возможности выпадения осадка.

2. Растворимость. Связь ионной растворимости с произведением растворимости. Молекулярная растворимость. Расчёт молекулярной растворимости комплексных соединений и слабых кислот.

3. Общая химико-аналитическая характеристика анионов третьей аналитической группы по классификации, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра. Аналитические реакции анионов третьей аналитической группы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Фармакологическое действие лекарственных средств, содержащих анионы III аналитической группы, разнообразно. Натрия нитрит в фармакопейном анализе описан как реагент. В прошлом его применяли внутрь как сосудорасширяющее средство при стенокардии и при спазмах сосудов мозга. Висмута субнитрат применяется в качестве вяжущего и антисептического средства при желудочно-кишечных заболеваниях. Ацетаты, применяемые в медицине: калия ацетат (умеренное диуретическое действие); свинца ацетат (вяжущее, противовоспалительное действие) [16].

1. Аналитические реакции нитрит-ионов NO_2^-

Реакция с сильной кислотой (выполнять под тягой!). В пробирку вносят 2-3 капли раствора NaNO_2 и прибавляют 2-3 капли H_2SO_4 разбавленной. Выделяются желто-бурые пары оксидов азота.

Реакция с дифениламино. В сухую пробирку вносят 3-4 капли раствора дифениламина в кислоте серной концентрированной и каплю (или кристаллик) натрия нитрита. Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время переходит в бурый и желтый.

Реакция с реактивом Грисса (смесь кислоты сульфаниловой с 1-амино-2-нафтолом). На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора NaNO_2 , прибавляют каплю раствора кислоты сульфаниловой и каплю раствора 1-амино-2-нафтола. Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования соответствующего азокрасителя.

Реакция с антипирином. В пробирку вносят 4-5 капель раствора NaNO_2 , прибавляют 4-5 капель раствора антипирина и каплю раствора H_2SO_4 или HCl . Встряхивают пробирку. Раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет.

Реакция с калия иодидом. В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI , прибавляют 3-4 капли H_2SO_4 разбавленной, каплю свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора NaNO_2 . Смесь окрашивается в синий цвет.

2. Аналитические реакции нитрат-ионов NO_3^-

Реакция восстановления металлической медью в сернокислой среде (выполнять под тягой!). В пробирку вносят 2-3 капли раствора KNO_3 , 2-3 капли кислоты серной концентрированной, кусочек металлической меди и осторожно нагревают пробирку. Выделяются буро-желтые пары диоксида азота.

Реакция восстановления металлическим цинком в щелочной среде (выполнять под тягой!). В пробирку вносят 2-3 капли раствора KNO_3 , 2-3 капли натрия гидроксида концентрированного, кусочек металлического цинка и осторожно нагревают пробирку. Влажной лакмусовой бумажкой обнаруживают выделение аммиака.

Реакция с дифениламино. В сухую пробирку вносят 3-4 капли раствора дифениламина в кислоте серной концентрированной и каплю KNO_3 . Смесь окрашивается в яркосиний цвет, который через некоторое время переходит в бурый и желтый.

Реакция с антипирином. В пробирку вносят 2-3 капли раствора KNO_3 , прибавляют 2-3 капли раствора антипирина и осторожно по каплям прибавляют 10 капель H_2SO_4 концентрированной. Встряхивают пробирку. Раствор окрашивается в ярко-красный цвет.

3. Аналитические реакции ацетат-ионов CH_3COO^-

Реакция с кислотой серной (выполнять под тягой!). В пробирку помещают 3-4 капли CH_3COONa , 3-4 капли кислоты серной и нагревают. Отмечают характерный запах уксуса.

Реакция образования этилацетата (выполнять под тягой!). В пробирку вносят 3-4 капли раствора CH_3COONa концентрированного, прибавляют 4-5 капель кислоты серной концентрированной, 4-5 капель этанола и осторожно нагревают смесь. Ощущается характерный приятный запах этилацетата.

Реакция с железом хлоридом (III). В пробирку вносят 6-7 капель раствора CH_3COONa и прибавляют 2-3 капли раствора FeCl_3 . Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок железа ацетата (III) основного.

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 12
Тема: РАВНОВЕСИЯ «ОСАДОК–РАСТВОР»

Цель занятия: сформировать знания о факторах, влияющих на процессы образования и растворения осадков, общих принципах перевода в раствор осадков малорастворимых электролитов; выполнить расчеты, связанные с равновесиями "осадок – насыщенный раствор"; провести реакции определения анионов в смеси анионов I-III аналитических групп.

Литература

[1] С. 111-137, С. 449-472, [2] С. 145-157, [6] С. 246-273.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Влияние ионной силы на растворимость. Солевой эффект. Влияние общего (одноименного) иона на растворимость. Влияние протолитических реакций и реакций комплексообразования на растворимость.
2. Общие принципы перевода в раствор осадков малорастворимых электролитов.
3. Особенности систематического хода анализа смеси серосодержащих анионов, галогенид-ионов, азотсодержащих анионов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Анализ смеси анионов дробным методом

Ниже кратко охарактеризована схема качественного анализа смеси анионов различных групп в растворах (один из возможных вариантов), которые содержат в качестве катионов только катионы натрия, калия и аммония.

На первом этапе проводят предварительные испытания, в ходе которых определяют pH раствора, устанавливают с помощью групповых реагентов присутствие или отсутствие анионов первой и второй аналитических групп, выясняют наличие анионов-окислителей, анионов-восстановителей, проводят пробу на выделение газов. Затем на втором этапе дробным методом открывают отдельные анионы в небольших пробах анализируемого раствора.

Предварительные испытания

1. Определение pH среды. Определяют значение pH анализируемого раствора обычно с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если $pH < 2$, то в анализируемом растворе отсутствуют анионы неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде, т.е. SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- . В кислой среде ($pH \leq 5$) также не могут сосуществовать анионы-восстановители и анионы-окислители (например, I^- и NO_2^-). В щелочной среде могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

2. Проба на выделение газов. Если $pH > 2$, то для определения наличия в анализируемом растворе неустойчивых (разлагающихся в кислой среде) кислот в пробирку отбирают 4-5 капель этого раствора, прибавляют 4-5 капель кислоты серной разбавленной и осторожно нагревают смесь, не доводя ее до кипения. Если наблюдается выделение:

CO_2 (бесцветный газ без запаха) – раствор содержал ионы CO_3^{2-} ;

SO_2 (бесцветный газ с запахом горящей серы) – раствор содержал ионы SO_3^{2-} ;

H_2S (бесцветный газ с резким характерным запахом) – раствор содержал ионы S^{2-} ;

NO_2 (бурый газ с резким запахом) – раствор содержал ионы NO_2^- .

Помутнение раствора при его подкислении свидетельствует о наличии в нем тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$, разлагающегося с выделением элементарной серы.

3. Проба на присутствие анионов-окислителей NO_2^- , NO_3^- . Наличие в растворе анионов-окислителей устанавливают в отдельной пробе реакцией с калия иодидом в сернокислой среде (рН 1) в присутствии раствора крахмала (или органического экстрагента). Окислители переводят йодид-ионы в I_2 , при образовании которого крахмальный раствор окрашивается в синий цвет (или органический слой экстрагента принимает фиолетовую окраску).

К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли H_2SO_4 разбавленной, 1-2 капли свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора KI . Если раствор окрасился в синий цвет, то это означает, что в нем содержатся анионы-окислители. Если синяя окраска не появляется, то эти анионы в растворе отсутствуют.

4. Проба на присутствие анионов-восстановителей. Наличие в растворе анионов-восстановителей устанавливают в отдельной пробе реакциями с йодом (раствор йода обесцвечивается, поскольку йод в нейтральной или слабокислой среде окисляет анионы-восстановители (S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$) и с раствором калия перманганата в сернокислой среде (раствор калия перманганата обесцвечивается вследствие восстановления анионами-восстановителями S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_2^-).

а) К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 1-2 капли кислоты серной разбавленной, 2-3 капли раствора калия перманганата разбавленного и при необходимости (если раствор не обесцветился) осторожно нагревают смесь. Если раствор обесцвечивается, то в нем присутствуют анионы-восстановители, указанные выше.

б) К 3-4 каплям анализируемого раствора прибавляют каплю кислоты серной разбавленной и 2-3 капли раствора йода. Обесцвечивание раствора указывает на присутствие в нем анионов S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$.

5. Проба на присутствие анионов первой аналитической группы.

В отдельной пробе анализируемого раствора (несколько капель) устанавливают присутствие или отсутствие анионов первой аналитической группы. Бариевые соли этих анионов малорастворимы в воде (рН 7-9), поэтому при добавлении раствора бария хлорида к пробе анализируемого раствора выпадает белый осадок этих солей в нейтральной или слабощелочной среде, если какие-либо анионы этой группы имеются в растворе.

Если осадок не выпадает, то указанные анионы отсутствуют в анализируемом растворе.

В случае выпадения солей бария полученную смесь раствора с осадком подкисляют HCl разбавленной. При этом все соли бария анионов первой аналитической группы растворяются в кислой среде, за исключением бария сульфата, который остается в осадке. Если же осадок полностью растворился при прибавлении HCl , то это означает, что среди анионов первой аналитической группы в растворе отсутствует сульфат-ион.

В пробирку вносят 4-5 капель анализируемого раствора, доводят (при необходимости) значение рН раствора до 7-9, добавляя по каплям раствор $Ba(OH)_2$, и прибавляют 4-5 капель раствора $BaCl_2$. Образование белого осадка указывает на присутствие в растворе анионов первой аналитической группы. К смеси раствора с осадком прибавляют по каплям избыток HCl разбавленной при перемешивании. Если осадок растворился не полностью, то это означает, что в исходном анализируемом растворе присутствует сульфат-ион SO_4^{2-} . Полное растворение осадка указывает на отсутствие сульфат-ионов в растворе.

6. Проба на присутствие анионов второй аналитической группы. В отдельной пробе раствора (несколько капель) устанавливают наличие или отсутствие анионов второй аналитической группы. Если в анализируемом растворе присутствуют анионы этой группы, дающие малорастворимые в азотнокислой среде соли серебра, то при прибавлении раствора AgNO_3 , должен образоваться осадок солей серебра анионов второй аналитической группы. Если осадок не выпадает, то это означает, что анионы второй аналитической группы в анализируемом растворе отсутствуют.

В пробирку вносят 4-5 капель анализируемого раствора, прибавляют 1-2 капли разбавленной HNO_3 и 4-5 капель раствора AgNO_3 . Выпадение осадка указывает на присутствие в растворе анионов второй аналитической группы. В противном случае можно сделать об их отсутствии в растворе.

Дробное обнаружение анионов

С учетом данных, полученных при предварительных испытаниях, делают заключение о возможном присутствии тех или иных анионов в анализируемом растворе, после чего открывают отдельные анионы дробным методом. При дробном обнаружении анионов некоторые из них мешают открытию друг друга. Поэтому мешающие анионы удаляют тем или иным способом.

Все нижеследующие операции проводят с отдельными пробами (несколько капель) исходного анализируемого раствора.

Открытие сульфат-иона SO_4^{2-} . Сульфат-ион обнаруживают в предварительных испытаниях реакцией с бария хлоридом в кислой среде, как описано выше.

Открытие сульфид-иона S^{2-} . К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют HCl разбавленную, над раствором помещают фильтровальную бумагу, обработанную $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Если происходит ее почернение, в растворе присутствуют ионы S^{2-} .

Открытие сульфит-, сульфид- и тиосульфат-ионов (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Если проба на присутствие восстановителей дала положительный результат, а при подкислении анализируемого раствора (проба на выделение газа) образовывался желтый осадок серы, то ионы S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ обнаруживают в отдельной порции раствора.

Для обнаружения ионов S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при совместном присутствии необходимо использовать систематический ход анализа, т. к. эти анионы мешают определению друг друга.

а) Обнаружение и отделение S^{2-} . К капле щелочного исследуемого раствора прибавляют каплю натрия нитропруссид. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие S^{2-} . Если сульфид-ион обнаружен, к 5 каплям раствора прибавляют немного твердого CdCl_2 и взбалтывают. Отделив осадок, проверяют полноту осаждения каплей натрия нитропруссид. Если нужно, добавляют еще CdCl_2 и снова взбалтывают содержимое пробирки. Добившись полноты осаждения, отбрасывают осадок и исследуют центрифугат, содержащий SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и другие анионы.

б) К 2 каплям центрифугата (или первоначального раствора, если сульфид-ион отсутствует) прибавляют 3-4 капли 2 М HCl и нагревают. Образование белой или желтоватой мути (сера) указывает на присутствие тиосульфат-иона.

в) К оставшемуся центрифугату прибавляют до полного осаждения раствор соли стронция, выпавший осадок тщательно промывают, взмучивают с 2-4 каплями воды. К полу-

ченной мутной жидкости прибавляют 2-3 капли 2 М HCl и по каплям раствор иода. Если раствор обесцвечивается, присутствуют ионы SO_3^{2-} .

Открытие карбонат-иона CO_3^{2-} .

а) Если в анализируемом растворе отсутствуют сульфит-ион SO_3^{2-} и тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, то карбонат-ион открывают по выделению CO_2 , который вызывает помутнение баритовой или известковой воды.

б) Если в анализируемом растворе присутствуют анионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, также разлагающиеся в кислой среде с выделением газообразного продукта – SO_2 , вызывающего помутнение баритовой или известковой воды, то карбонат-ион открывают следующим способом.

К пробе анализируемого раствора (5-8 капель) в пробирке прибавляют 5-6 капель 3 % раствора H_2O_2 и слегка нагревают пробирку на водяной бане. Сульфит-ион окисляется до сульфат-иона, а тиосульфат-ион – до тетраионат-иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, которые уже не мешают открытию карбонат-иона.

Открытие оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. В пробирку вносят 10 капель анализируемого раствора, прибавляют по каплям кислоту уксусную разбавленную до pH 4-5 (по универсальной индикаторной бумаге), 10 капель раствора кальция хлорида (избыток) и нагревают пробирку на водяной бане. Выпадает белый осадок кальция оксалата, который отделяют центрифугированием, тщательно промывают 2-3 раза горячей дистиллированной водой, отделяют промывные воды, к осадку (в пробирке) прибавляют 8-10 капель кислоты серной разбавленной и несколько минут нагревают смесь на водяной бане. К горячему (60-70°C) раствору (предварительно его можно отделить от осадка кальция сульфата центрифугированием) прибавляют по каплям и при встряхивании пробирки раствор калия перманганата разбавленный. Если прибавляемый раствор калия перманганата обесцвечивается, то исходный анализируемый раствор содержит оксалат-ионы.

Открытие ортофосфат-иона PO_4^{3-} . К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель 6 М HNO_3 и нагревают до кипения (для удаления восстановителей), затем добавляют 9-10 капель раствора аммония молибдата. Появление желтого кристаллического осадка свидетельствует о наличии PO_4^{3-} .

Открытие тетраборат-иона $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Тетраборат-ион обнаруживают в отдельной пробе анализируемого раствора (4-6 капель) по окрашиванию в зеленый цвет пламени горелки сложными эфирами кислоты борной.

В тигель помещают 2-3 капли раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, выпаривают досуха и охлаждают. К сухому остатку добавляют при перемешивании стеклянной палочкой несколько капель H_2SO_4 концентрированной и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

Открытие фторид-иона F^- . Фторид-ион обнаруживают по обесцвечиванию красного раствора тиоцианатных комплексов железа (III), которые разрушаются в присутствии фторид-ионов с образованием устойчивого бесцветного фторидного комплекса железа (III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Готовят раствор тиоцианатных комплексов железа (III). К раствору FeCl_3 прибавляют каплю раствора KNCS разбавленного и 2-3 капли HCl разбавленной. В пробирку вносят 6-8 капель анализируемого раствора и по каплям при перемешивании прибавляют красный раствор тиоцианатных комплексов железа (III). Если первые прибавляемые капли красного раствора обесцвечиваются, то это указывает на присутствие фторид-ионов в анализируемом растворе.

Открытие тиоцианат-ионов SCN^- .

а) Если в растворе отсутствуют йодид-ионы, то тиоцианат-ионы открывают реакцией с раствором $FeCl_3$ в кислой среде (рН 2-3). Образуются тиоцианатные комплексы железа (III) $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, окрашивающие раствор в красный цвет. В кислой среде анионы кислот, разлагающихся в кислых растворах, не мешают проведению реакции, поскольку они не могут существовать в таких растворах. Для ускорения разложения этих анионов подкисленную (раствором HCl) пробу анализируемого раствора предварительно нагревают непродолжительное время, а затем уже открывают в ней тиоцианат-ионы.

В пробирку вносят 10 капель анализируемого раствора, 5 капель HCl разбавленной, осторожно нагревают (под тягой!) раствор почти до кипения (3-4 мин) и охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют по каплям раствор железа хлорида (III). Если в растворе присутствуют тиоцианат-ионы, то он окрашивается в красный цвет вследствие образования красных тиоцианатных комплексов железа (III).

б) Если в анализируемом растворе присутствуют йодид-ионы, то они мешают обнаружению тиоцианат-ионов реакцией с солями железа (III), так как железо (III) окисляет йодид-ионы до свободного йода, который окрашивает раствор в желто-коричневый цвет, скрадывающий красную окраску тиоцианатных комплексов железа (III).

Для устранения мешающего влияния йодид-ионов к пробе анализируемого раствора прибавляют несколько капель органического экстрагента (например, хлороформа) и при добавлении раствора соли железа энергично встряхивают смесь. Последняя расслаивается. Образовавшийся йод переходит в органическую фазу и окрашивает ее в малиново-фиолетовый цвет. Если в анализируемом растворе присутствуют тиоцианат-ионы, то водная фаза окрашивается в красный цвет тиоцианатных комплексов железа (III). Таким способом одновременно открывают тиоцианат- и йодид-ионы.

В пробирку вносят 6 капель анализируемого раствора, 2-3 капли HCl разбавленной, 3-4 капли хлороформа, 6 капель раствора железа хлорида (III) и энергично встряхивают пробирку. Если в растворе одновременно присутствуют тиоцианат-ионы и йодид-ионы, то водный слой окрашивается в красный цвет, а органический – в малиново-фиолетовый. При отсутствии в растворе тиоцианат-ионов (но йодид-ионы присутствуют) водный слой приобретает бледно-желтую окраску (за счет небольшого количества остаточного йода), а органический – малиново-фиолетовую. При отсутствии в растворе йодид-ионов (но тиоцианат-ионы присутствуют) водный слой окрашивается в красный цвет, а органический – остается бесцветным.

Открытие хлорид-иона Cl^- .

а) Если в растворе отсутствуют тиоцианат-ионы, то хлорид-ион открывают следующим образом. К азотнокислой пробе анализируемого раствора прибавляют раствор $AgNO_3$ до полного выпадения осадка солей серебра различных анионов, имевшихся в растворе, в том числе и осадка хлорида серебра. Осадок смеси солей отделяют и обрабатывают насыщенным водным раствором $(NH_4)_2CO_3$. Серебряные соли остальных анионов остаются в осадке. Бромид серебра, частично растворяющийся в водном аммиаке, в данном случае остается в осадке, так как он практически нерастворим в растворе аммония карбоната коцентрированном. Раствор отделяют от осадка и доказывают присутствие в нем хлорид-иона реакцией с HNO_3 – выпадает белый осадок $AgCl$. Проведению реакции мешают тиоцианат-ион и цианид-ион, так как выпадающие осадки $AgSCN$ и $AgCN$ также растворяются в растворе аммония карбоната с образованием комплексов $[Ag(NH_3)_2]^+$.

В пробирку вносят 5-10 капель анализируемого раствора, прибавляют 0,5 мл кислоты азотной разбавленной и медленно, по каплям добавляют раствор $AgNO_3$ до прекращения образования осадка солей серебра. Смесь центрифугируют. Центрифугат отделяют от осадка и

к осадку прибавляют 10-12 капель насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Смесь тщательно перемешивают, центрифугируют, отделяют центрифугат и прибавляют к нему по каплям HNO_3 концентрированную. Если наблюдается образование белого осадка AgCl , то это свидетельствует о присутствии хлорид-ионов в исходном анализируемом растворе.

Открытие нитрит-иона NO_2^- . На стеклянную пластинку наносят 2 капли анализируемого раствора, прибавляют каплю раствора кислоты сульфаниловой и каплю раствора 1-амино-2-нафтола. Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования соответствующего азокрасителя (реакция с реактивом Грисса).

Если нитрит-ион открыт, то его обычно удаляют (разрушают), поскольку он мешает открытию нитрат-иона NO_3^- . Для удаления и нитрит-иона небольшое количество анализируемого раствора нагревают с солью аммония; при этом нитрит-ионы разрушаются.

В пробирку вносят 5 капель анализируемого раствора, прибавляют кристаллы NH_4Cl насыщенного раствора (часть кристаллов прибавленной соли аммония не должна раствориться) и осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков газа – азота.

Для того чтобы убедиться в полноте протекания реакции, в пробирку прибавляют каплю раствора йодида калия и каплю крахмала. Если раствор не окрашивается в синий цвет, то это означает, что нитрит-ион в растворе отсутствует, т.е. содержащийся в растворе нитрит прореагировал с катионами аммония полностью.

Раствор после удаления нитрит-ионов используют для открытия нитрат-ионов.

Открытие нитрат-иона NO_3^- . В пробе, полученной после удаления нитрит-ионов, открывают нитрат-ион реакцией с дифениламином. В сухую пробирку вносят 3-4 капли раствора дифениламина в кислоте серной концентрированной и каплю анализируемого раствора. Смесь окрашивается в ярко-синий цвет.

Открытие ацетат-иона CH_3COO^- . Ацетат-ион CH_3COO^- открывают в отдельной пробе раствора реакцией образования уксусноэтилового эфира, обладающего характерным приятным запахом. При отсутствии мешающих анионов ацетат-ион открывают также реакцией с FeCl_3 .

В пробирку вносят 6-8 капель анализируемого раствора, 4-5 капель H_2SO_4 концентрированной, 6-8 капель этанола и 1-2 капли раствора AgNO_3 (катализатор). Осторожно нагревают смесь на водяной бане. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира.

Систематический ход анализа

В отличие от систематического анализа смеси катионов, общепринятая и детально отработанная схема систематического анализа смеси анионов в растворе не существует.

Последовательность операций при систематическом анализе смеси анионов в растворе в общих чертах заключается в следующем. Вначале проводятся предварительные испытания точно такие же как и при дробном определении анионов, затем дробным методом в отдельных пробах анализируемого раствора открывают некоторые анионы, после чего осуществляют разделение анионов с использованием групповых реагентов с последующим открытием каждого аниона в разделенных осадках и растворах.

Контроль практических навыков проведения анализа анионов I-III аналитических групп

Анализируемая проба № __

№	Реагент	Уравнение реакции	Наблюдения

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №13

Тема: ОТБОР ПРОБЫ И ПОДГОТОВКА ЕЕ К АНАЛИЗУ

Цель занятия: сформировать знания о правилах отбора и усреднения проб при проведении химического анализа, особенностях отбора проб газообразных, жидких и твердых веществ, основных методах разложения проб в процессе проведения пробоподготовки; провести идентификацию неизвестного неорганического вещества (соли или смеси солей).

Литература

[1] С.137-143, 53-65, [2] С.145-157, [6] С. 274-293.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Проба. Виды проб.
2. Отбор пробы и ее усреднение. Причины погрешностей при отборе проб.
3. Разложение пробы. Разложение проб путем растворения, сплавления и озоления. Нежелательные процессы, происходящие при разложении пробы.
4. Общая характеристика аналитических групп катионов и анионов.
5. Предварительные испытания при анализе неизвестного вещества.
6. Схема анализа неизвестного вещества (смеси веществ на примере смеси солей).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕИЗВЕСТНОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Полученное для анализа вещество делят на три части: одну часть используют для обнаружения катионов, вторую - для обнаружения анионов, а третью - для проведения предварительных испытаний и проверки результатов анализа.

1. Предварительные наблюдения и испытания. Имеют целью на основании визуальных наблюдений и выполнении некоторых дробных реакций обнаружения катионов и анионов сделать.

1.1. Органолептический анализ. Определяют цвет, запах анализируемого вещества, его однородность при рассматривании под лупой или под микроскопом и делают соответствующие выводы.

Так, характерная окраска исследуемого образца может быть обусловлена как наличием окрашенных солей катионов хрома, железа, кобальта, никеля, меди, так и продуктов их взаимодействия (например, роданида железа). Белая же окраска образца свидетельствует об отсутствии этих катионов.

1.2. Окрашивание пламени газовой горелки позволяет обнаружить некоторые катионы. Несколько крупинок анализируемого вещества, смоченного каплей HCl концентрированной, вносят при помощи нихромовой проволоки (или прокаленного графитового стержня) в бесцветное пламя газовой горелки и наблюдают окрашивание пламени. При наличии летучих солей натрия, калия, кальция, стронция, бария, висмута, свинца, мышьяка, сурьмы пламя горелки окрашивается в характерные цвета.

1.3. Действие разбавленной серной кислоты. К небольшому (0,01 г) количеству исследуемого вещества прибавляют несколько капель кислоты серной разбавленной. При наличии карбонат-иона происходит энергичное вспенивание за счет выделения CO₂, сопровождающееся шипением. При наличии хлорид-, сульфит-, тиосульфат- или ацетат-ионов вы-

деляются бесцветные газы, имеющие характерный запах. При наличии нитрат-иона выделяется бурый газ с резким запахом.

1.4. Действие кислоты серной концентрированной. К 0,01 г вещества добавляют несколько капель кислоты. При этом определяются не только перечисленные выше анионы, но также нитрат-, хлорид-, бромид-, йодид-анионы, о выделении которых можно судить по характерному цвету и запаху.

На основании предварительных испытаний делают предположения о составе анализируемой смеси, которые дополняют и уточняют в ходе последующего анализа.

2. Перевод вещества в растворенное состояние. Для подбора растворителя берут 0,01 г вещества и 0,5-1,0 мл растворителя. Подбор растворителя начинают с проверки растворимости исследуемого вещества в дистиллированной воде. Если исследуемое вещество не растворимо в воде, пробуют растворимость его в разбавленных, а затем в концентрированных кислотах – уксусной, азотной, хлористоводородной. Далее проверяют растворимость вещества в растворах едких щелочей, карбонатов и аммиака.

К следующему растворителю переходят, если вещество не растворяется в предыдущем. Вначале пробуют растворить исследуемое вещество при комнатной температуре, затем при нагревании.

По ходу подбора растворителя делают соответствующие выводы о возможном составе образца. Так, полная растворимость в воде свидетельствует об отсутствии карбонатов, сульфатов, фосфатов катионов II-VI аналитических групп. Растворимость в щелочах свидетельствует о наличии катиона IV группы либо свинца; растворимость в растворе аммиака - катиона VI группы либо цинка.

2.1. Растворение в воде. Анализируемое вещество может растворяться в воде полностью или частично. При полной растворимости можно воздержаться от испытаний другими растворителями. Пробу на частичную растворимость проводят следующим образом. Небольшое количество (2-3 мг) вещества встряхивают в пробирке с 1-2 мл воды и центрифугируют. Две-три капли центрифугата выпаривают досуха на предметном стекле. Наличие налета на стекле указывает на частичную растворимость вещества в воде. При частичной растворимости вещества в воде водный раствор необходимо отделить от осадка, а для осадка подобрать подходящий растворитель.

2.2. Растворение в разбавленных кислотах (уксусной, азотной, хлористоводородной). Испытание на растворимость в кислотах проводят, если соль полностью не растворяется в воде. Для этого используют 2-3 мг сухой соли. Следует учитывать, что сульфаты катионов III группы и свинца не растворяются в указанных выше кислотах. Для их перевода в раствор прибегают к обработке насыщенным раствором натрия или калия карбоната.

2.3. Обработка насыщенным раствором натрия или калия карбоната. Сульфаты катионов III аналитической группы и свинца переводят в раствор путем многократной обработки насыщенным раствором натрия карбоната при нагревании и последующем растворении осадка в 2 М кислоте уксусной.

После перевода образца в раствор приступают к обнаружению катиона (если анализируемая соль двойная - присутствуют два катиона).

3. Обнаружение катиона. Растворяют 0,2-0,3 г вещества в 10 мл выбранного растворителя. Если вещество растворено в дистиллированной воде, проверяют pH раствора, обращая внимание на окраску раствора и делают соответствующие выводы о природе соли.

3.1. Предварительные испытания. Присутствие отдельных катионов (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) определяют дробным методом, используя специфические и характерные реакции.

3.2. Обнаружение катиона по систематическому ходу анализа. По систематическому ходу анализа определяют катионы, учитывая обнаруженные в предварительных испытаниях группы катионов, и дробным методом те катионы, присутствие которых доказано действием групповых реагентов. К ним также относятся катионы I аналитической группы - K^+ и Na^+ . Во избежание ошибок в ходе анализа необходимо добиваться полного разделения групп и отделения отдельных катионов.

4. Обнаружение аниона. В зависимости от присутствующего катиона выбирают соответствующую схему анализа.

4.1. Присутствует только катион первой группы. В этом случае 0,2-0,3 г анализируемой смеси растворяют в 10 мл дистиллированной воды. В полученном растворе определяют анион, используя ранее изученную схему анализа смеси анионов.

4.2. Присутствует катион II-VI групп. В этом случае катион отделяют от аниона способом "содовой вытяжки" или методом ионообменной хроматографии. Предварительно испытывают анализируемую соль на содержание карбонат-иона.

Отделение катиона способом "содовой вытяжки" проводят следующим образом.

К 0,2-0,3 г сухой соли в тигле прибавляют 1 г натрия карбоната, приливают 5 мл дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин, прибавляя воду по мере ее испарения. После этого содержимое тигля переносят в центрифужную пробирку и отделяют раствор ("содовую вытяжку") от осадка. В осадке остаются катионы "тяжелых" металлов, а в раствор переходят анионы.

Большую часть "содовой вытяжки" нейтрализуют 2 М кислотой уксусной для удаления избытка натрия карбоната. Нейтрализацию раствора проводят осторожно, хорошо перемешивая жидкость после прибавления каждой капли кислоты, тщательно избегая избытка ее, так как некоторые анионы (например, нитрит-ионы) могут быть потеряны.

Нейтрализованную кислотой уксусной "содовую вытяжку" используют для обнаружения анионов.

Контроль практических навыков проведения анализа неизвестного неорганического вещества

Анализируемая проба №__

№	Реагент	Уравнение реакции	Наблюдения

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №14

Тема: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Цель занятия: сформировать знания об основных понятиях, связанных с окислительно-восстановительными реакциями, способах количественной оценки окислительно-восстановительной способности веществ; выполнить расчеты, связанные с окислительно-восстановительными равновесиями.

Литература

[1] С. 111-137, С. 449-472, [2] С. 145-157, [6] С. 246-273.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика окислительно-восстановительных равновесий. Электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал полуреакции. ЭДС реакции. Уравнение Нернста. Формальный электродный потенциал.
2. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.
3. Влияние различных факторов (температура, посторонние ионы, рН, побочные реакции) на протекание окислительно-восстановительных реакций.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №15

Тема: КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №2

РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ.

РАВНОВЕСИЯ "ОСАДОК – НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР".

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Цель занятия: закрепить знания о равновесиях комплексообразования, равновесиях "осадок-раствор", факторах, влияющих на процессы выпадения и растворения осадков, окислительно-восстановительных равновесиях; выполнить вычисления растворимости и выпадения осадков, электродных потенциалов; уметь применять значения электродных потенциалов для расчета окислительно-восстановительных равновесий.

Литература

[1] С. 111-144, 303-340, 379-404, 449-472, [2] С. 20-92, [6] С. 174-273.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятие о комплексном соединении. Лигандное число, внешняя и внутренняя сфера. Номенклатура комплексных соединений.
2. Классификация комплексных соединений. Моно- и полиядерные комплексы. Хелатные соединения.
3. Равновесия в растворах комплексных соединений.
4. Влияние различных факторов на комплексообразование в растворах. Условная константа образования комплекса, ее связь с соответствующей реальной константой. Характер влияния рН на величину условной константы образования комплексов.

5. . Природа комплексообразователя и лигандов. Ряд устойчивости Ирвинга – Уильямса.
6. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).
7. Применение органических реагентов в аналитической химии.
8. Произведение растворимости. Растворимость.
9. Влияние различных факторов на растворимость.
10. Общая характеристика окислительно-восстановительных реакций.
11. Количественная оценка окислительно-восстановительной способности веществ. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Константа равновесия.
12. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций.
13. Основные принципы аналитической классификации анионов. Групповые реагенты в классификации анионов по способности образовывать малорастворимые соединения и по способности проявлять окислительно-восстановительные свойства.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ – это совокупность экспериментальных методов, которые позволяют определять в образце анализируемого материала количественное содержание (концентрацию) отдельных составных частей или примесей.

Целью количественного анализа является определение количественных соотношений химических соединений, ионов и элементов, входящих в состав исследуемых веществ.

Классификация методов количественного анализа

1. Химические методы основаны на использовании различных типов химических реакций, количественно протекающих в растворах, расплавах, твердых телах или газах. Их делят на:

- гравиметрические (весовые), которые заключаются в точном измерении массы анализируемого компонента в исследуемом веществе;
- титриметрические (объемные), в которых количественный состав исследуемой пробы определяют путем точного измерения объема раствора реагента известной концентрации (титранта), взаимодействующего в эквивалентных количествах с определяемым веществом.

2. Физические методы основаны на измерении величин физических параметров анализируемых веществ или их растворов, являющихся функцией их количественного состава. Например, методы, основанные на измерении величин показателя преломления (рефрактометрия), оптического вращения (поляриметрия), интенсивности флуоресценции (флуориметрия) и др. **Физико-химические методы** основаны на измерении величин физических параметров анализируемой системы, появляющихся или изменяющихся в результате проведения химических реакций.

Физические и физико-химические методы количественного анализа называют **инструментальными**.

РАСЧЕТЫ В МЕТОДАХ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Масса навески исследуемого вещества

Масса полученной гравиметрической формы при взвешивании на аналитических весах не должна превышать относительную ошибку метода ($\pm 0,2\%$). Учитывая особенности аналитической обработки осадков, в гравиметрии определены пригодные для работы массы навесок: для кристаллических осадков – 0,5, для аморфных – 0,1 г. Т.о. расчетная формула массы навески имеет вид:

- *при осаждении кристаллических осадков*

$$m_n = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{\omega}$$

- *при осаждении аморфных осадков*

$$m_n = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{\omega}$$

где m_n – масса навески анализируемого вещества, г;

F – гравиметрический (аналитический) фактор, который равен отношению молярной массы определяемого соединения к молярной массе гравиметрической формы;

ω – содержание исследуемого вещества, %;

0,1 и 0,5 – массы гравиметрической формы, г.

Объем раствора осадителя

$$V_{\text{ос}} = \frac{1,5 \cdot m_n \cdot F \cdot 100}{\rho \cdot C}$$

где $V_{\text{ос}}$ – объем раствора осадителя, мл;

1,5 – практически найденный коэффициент избытка осадителя относительно теоретически рассчитанного;

C – концентрация раствора осадителя, %;

ρ – плотность раствора осадителя, г/см³;

F – гравиметрический фактор;

m_n – масса навески исследуемого вещества, г.

Содержание анализируемого вещества

➤ *по методу осаждения*

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_n}$$

где ω – содержание анализируемого вещества, %;

$m_{\text{гр.ф.}}$ – масса гравиметрической формы, г;

F – гравиметрический фактор;

m_n – масса навески анализируемого вещества, г;

➤ *по методу прямой отгонки*

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot 100}{m_n}$$

где ω – содержание анализируемого вещества, %;

m_n – масса навески анализируемого вещества, г;

$m_{\text{гр.ф.}}$ – масса гравиметрической формы, которую определяют по увеличению массы поглотительного прибора, г;

➤ *по методу косвенной отгонки*

$$\omega, \% = \frac{(m_n - m_{\text{гр.ф.}}) \cdot 100}{m_n}$$

где ω – содержание анализируемого вещества, %;

m_n – масса навески исследуемого вещества, г;

$m_{\text{гр.ф.}}$ – масса высушенного или прокаленного анализируемого вещества после удаления летучих компонентов, г;

➤ по методу выделения

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot 100}{m_{\text{н}}}$$

где ω – содержание анализируемого вещества, %;

$m_{\text{н}}$ – масса навески соединения, в состав которого входит анализируемое вещество, г;

$m_{\text{гр.ф.}}$ – масса гравиметрической формы анализируемого вещества, г.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №16

Тема: ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Методы гравиметрии применяются в количественном анализе различных лекарственных средств. Косвенные методы отгонки широко используются для определения летучих веществ (чаще в субстанциях), а также для определения сухого остатка в настойках и экстрактах. Гравиметрическое определение потери массы при высушивании лекарственных средств – универсальный фармакопейный метод, применяемый при контроле качества. Методы отгонки в сочетании с экстракцией применяют в количественном анализе органических лекарственных средств. На основе методов осаждения разработаны гравиметрические способы и методики определения большинства катионов металлов, анионов, а также ряда органических веществ. Гравиметрические методы используют при контроле качества лекарственных средств и лекарственного растительного сырья для определения таких показателей, как содержание общей золы – зольного остатка после сжигания и прокаливания анализируемого образца, сульфатной золы, а также золы, нерастворимой в хлористоводородной кислоте [8].

Цель занятия: сформировать знания об общих принципах и понятиях гравиметрического метода анализа, видах гравиметрических определений; выполнить вычисления содержания анализируемого вещества по методу осаждения, прямой отгонки, косвенной отгонки и выделения; провести определение сульфатной золы в лекарственном препарате и вспомогательных веществ в таблетированной лекарственной форме.

Литература

[1] С.17-51, 406-428, [2] С.145-157, [7] С.8-71.

Вопросы для подготовки к занятию

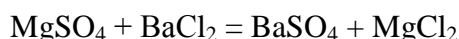
1. Общая характеристика гравиметрии. Виды гравиметрических определений. Осаждаемая и гравиметрическая формы.
2. Основные этапы методики гравиметрического определения методом осаждения. Требования, которым должна отвечать гравиметрическая и осажденная форма. Условия образования кристаллических и аморфных осадков. Основные процессы, приводящие к загрязнению осадка. Их причины и способы устранения.
3. Методы прямой и косвенной отгонки.
4. Методы выделения в гравиметрическом анализе.
5. Весы и техника взвешивания. Оборудование и техника выполнения основных операций.
6. Практическое применение гравиметрии. Гравиметрия в фармацевтическом анализе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1. Определение содержания кристаллогидратов магния сульфата $MgSO_4 \cdot nH_2O$ в образце

Предварительные расчёты

Расчет массы навески образца магния сульфата. Бария сульфат является кристаллическим осадком, высокого удельного веса. Его оптимальная масса при гравиметрических определениях составляет примерно 0,2-0,5 г. В основе гравиметрического определения лежит реакция:



Массу навески рассчитывают следующим образом:

$$M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = \qquad \qquad \qquad M(BaSO_4) =$$

$$n(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = n(BaSO_4) =$$

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = n(MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) =$$

Расчет объема 0,25 М $BaCl_2$ (осадителя):

$$n(BaCl_2) = n(BaSO_4) =$$

$$V(BaCl_2) =$$

С учётом 1,5-кратного избытка объём раствора $BaCl_2$ составит

Взятие навески образца $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. На аналитических весах взвешивают навеску образца $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ массой около 0,5 г. Полученную навеску помещают в коническую колбу и добавляют 100-150 мл дистиллированной воды. Результаты измерений заносят в таблицу.

Измеряемая масса	Результат, г
Масса бюкса с навеской m_1	
Масса пустого бюкса m_2	
Масса навески $m_n = m_1 - m_2$	
Масса пустого тигля m_3	
Масса тигля с гравиметрической формой m_4	
Масса гравиметрической формы $m_{гр.ф.} = m_4 - m_3$	

Получение осадка $BaSO_4$. К приготовленному раствору магния сульфата прибавляют 2 мл 1 М HCl . Раствор нагревают до кипения и к горячему раствору при постоянном перемешивании прибавляют по каплям 10 мл 0,25 М $BaCl_2$. Полученный раствор с осадком снова нагревают до кипения. Оставляют на 2 часа для охлаждения и старения осадка.

Отделение осадка $BaSO_4$. Определяют массу фильтра. Результаты измерений заносят в таблицу. Осадок отфильтровывают методом декантации через бумажный фильтр ("синяя лента"). Для этого складывают бумажный фильтр, помещают его в воронку, а воронку – в пустую коническую колбу. Смачивают фильтр водой таким образом, чтобы между стеклом и бумагой не осталось пузырьков воздуха. Осторожно сливают через воронку отстоявшуюся

жидкость над осадком (по стеклянной палочке во избежание расплескивания жидкости). Фильтр нельзя заполнять до краев! Палочку после декантации оставляют в колбе с осадком.

Осадок количественно переносят на фильтр. Для этого наливают в колбу с осадком небольшое количество 1% раствора аммония нитрата, взмучивают осадок и переносят суспензию по палочке на фильтр. Следы осадка с палочки смывают небольшим количеством промывной жидкости. Осадок на фильтре промывают несколько раз небольшим количеством промывной жидкости, которой каждый раз дают полностью стечь. Повторяют операцию 2-3 раза.

Фильтр с осадком переносят в предварительно взвешенный тигель и помещают в сушильный шкаф.

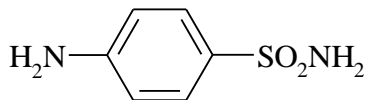
Находят массу полученного бария сульфата. По полученным данным делают расчет на среднее содержание в кристаллогидрате магния сульфата и определяют соотношение $MgSO_4 \cdot nH_2O$.

2. Определение сульфатной золы в лекарственных средствах

В фармацевтическом анализе гравиметрический метод анализа применяют в основном для определения влажности и зольности.

Определение сульфатной золы в лекарственных средствах осуществляется обработкой навески кислотой серной концентрированной при нагревании и дальнейшем удалении обуглившейся части прокаливанием при $500^\circ C$. Остаток после прокалывания представляет собой сульфаты неорганических ионов, содержащихся в лекарственном средстве.

Сульфаниламид (Sulfanilamidum)



n-аминобензолсульфамид

В предварительно прокаленный до постоянной массы и точно взвешенный на аналитических весах фарфоровый тигель помещают около 1 г анализируемого лекарственного средства. Затем тигель вместе с анализируемым образцом снова взвешивают на аналитических весах и по разности определяют точную массу навески, взятой для анализа. Вещество в тигле смачивают 1 мл кислоты серной концентрированной и осторожно нагревают на электро-

плитке (обязательно в вытяжном шкафу!!!) до удаления паров кислоты серной. Затем тигель с полученной обугленной массой прокаливают в муфельной печи при слабом калении (500°C) до постоянной массы, избегая сплавления золы и её спекания со стенками тигля. Как правило, одновременно проводят не менее двух параллельных опытов. Результаты взвешиваний пустого тигля и тигля с остатком после прокаливания записывают в таблицу:

Данные для расчета содержания сульфатной золы

№ тигля	Объект взвешивания	Масса после прокаливания, г			
		I	II	III	IV
	Тигель с остатком				
	Пустой тигель				
	Остаток				
	Тигель с остатком				
	Пустой тигель				
	Остаток				

Массу сульфатной золы определяют как разность масс тигля с остатком и пустого тигля, а расчет массовой доли сульфатной золы в анализируемом образце (при погрешности параллельных результатов менее 0,3%) проводится по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m} =$$

где m_2 – масса исследуемого вещества, г;
 m_1 – масса чистого тигля, г;
 m – масса тигля с сульфатной золой, г.

3. Определение вспомогательных веществ в таблетированных лекарственных средствах

В нормативных документах на таблетированные лекарственные средства обязательно приводится перечень используемых вспомогательных веществ и их количество. Из вспомогательных веществ определяется содержание *талька и аэросила*, оказывающих раздражающее действие на слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта. Методика определения данных вспомогательных веществ гравиметрическим методом унифицирована и изложена в общей фармакопейной статье "Таблетки". Количество талька не должно превышать 3%, а аэросила - 10% от массы таблеток.

Состав: *Анальгина* 0,5 г
 Вспомогательных веществ до получения
 (сахар-рафинад, крахмал таблетки массой
 картофельный, кальция стеарат, *тальк*) 0,55 г

Тальк - $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

Навеску порошка растертых таблеток 1,0 г обрабатывают в сосуде 200 мл теплой воды. Полученную жидкость фильтруют через беззольный фильтр и сосуд тщательно ополаскивают

водой. Остаток на фильтре несколько раз промывают теплой водой порциями по 10 мл до отсутствия видимого остатка после выпаривания капли промывной воды на часовом стекле. Фильтр с остатком высушивают, сжигают, прокаливают и взвешивают с точностью до 0,0001 г.

Если таблетка содержит несгораемые или нерастворимые в теплой воде вещества, навеску таблеток после сжигания и прокаливания обрабатывают при нагревании 30 мл кислоты хлористоводородной разбавленной. Полученный раствор фильтруют и остаток на фильтре промывают горячей водой до отсутствия в промывной воде реакции на хлориды. Фильтр с остатком высушивают, сжигают, прокаливают и взвешивают с точностью до 0,0001 г.

X, г =

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №17

Тема: АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХЕМОМЕТРИКА. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Цель занятия: сформировать знания о методах математической статистики и статистической обработке результатов количественного анализа, правилах отбора и усреднения проб при проведении химического анализа, особенностях отбора проб газообразных, жидких и твердых веществ, основных методах разложения проб в процессе проведения пробоподготовки, методе жидкость-жидкостной экстракции для разделения и концентрирования веществ.

Литература

[1] С.17-51, 406-428, [2] С.145-157, [7] С.8-71.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятие об аналитическом сигнале. Эталонные и безэталонные методы количественного анализа. Стандартные вещества и стандартные образцы. Понятие "неопределённость измерения" и "погрешность измерения". Виды погрешностей.
2. Основные понятия математической статистики, используемые в аналитической химии.
3. Приближённые вычисления и значащие цифры.
4. Пример статистической обработки и представления результатов анализа. Обнаружение грубых погрешностей (промахов).
5. Воспроизводимость (сходимость, повторяемость) и правильность результатов анализа. Основные приёмы, используемые для оценки правильности.
6. Характеристика основных видов мерной посуды, используемых для точного измерения объёма жидкости. Основные правила работы с мерной посудой. Проверка вместимости мерной посуды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ПРОВЕРКА ВМЕСТИМОСТИ МЕРНОЙ ПОСУДЫ

1. Проверка вместимости мерной колбы. Измеряют с помощью аналитических весов массу (m_1) сухой пустой мерной колбы, имеющей номинальную вместимость 25 мл. Затем заполняют колбу до метки дистиллированной водой и снова измеряют её массу (m_2). Перед измерением массы капельки воды, которые находятся на внутренней поверхности колбы выше метки, аккуратно удаляют с помощью кусочка фильтровальной бумаги. По разности между m_2 и m_1 находят массу воды (m), находящейся в колбе. Вместимость колбы при стандартной температуре градуировки рассчитывают по формуле:

$$V = \frac{m}{m_{1000}^{20}} \cdot 1000 =$$

где m – масса воды в мерной колбе, г; m_{1000}^{20} – масса воды, взятой при температуре опыта, которая при 20°C занимает объём точно 25,0 мл, г.

При температуре, отличной от стандартной температуры градуировки, расчет проводят по формуле:

$$V = \frac{m}{\rho_t \cdot V} \cdot 1000$$

где ρ_t – плотность воды при температуре t ; V – объем мерной колбы, мл.

2. Проверка вместимости пипетки и бюретки. Пипетки градуированы на вытекание жидкости при условии, что стенки смочены раствором. Поэтому вначале чистую сухую пипетку заполняют дистиллированной водой, которую сливают. Вновь заполняют пипетку водой. Вначале воду набирают в пипетку немного выше метки. Кончик пипетки осторожно осушают кусочком фильтровальной бумаги. Медленно сливают воду из пипетки в предварительно взвешенный стаканчик, при этом прикасаются кончиком пипетки к стенке наклонно стоящего стаканчика, дают стечь жидкости и выдерживают пипетку в этом же положении в течение 15 секунд. Жидкость из пипетки нельзя выдувать или вытряхивать! Измеряют массу воды, вылитой из пипетки. Не выливая воду из стаканчика, процедуру повторяют ещё два раза. Из трёх значений массы воды рассчитывают среднее. С помощью формулы, использованной при проверке вместимости мерной колбы, рассчитывают вместимость пипетки.

$$V = \frac{m}{\frac{m_{1000}}{20}} \cdot 1000 =$$

Аналогично градуировке пипетки градуируют бюретку.

3. Определение объема капли. Из бюретки в стаканчик отсчитывают 20 капель воды, вычисляют разность значений нижнего и верхнего уровней жидкости в бюретке. Общий объем вытекшей воды делят на 20 и получают объем одной капли. Для более точного определения объема одной капли можно отмерить 100 капель воды.

$V =$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №18
Тема: КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №3
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХЕМОМЕТРИКА. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ
РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ.
ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА

Цель занятия: сформировать целостное представление о качественном анализе неорганических веществ на примере анализа неизвестной смеси солей, гравиметрическом методе количественного анализа, пробоотборе и пробоподготовке; статистических методах анализа, неопределенности и погрешности измерений и хемометрике. Закрепить знания по пройденным темам I семестра.

Литература

[1] С. 72-141, 405-426, [2] С. 20-91, 179-192, [8] С. 20-72.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Анализ смеси катионов I-VI аналитических групп.
2. Анализ смеси анионов I-III аналитических групп.
3. Анализ неизвестной смеси солей.
4. Отбор проб. Генеральная, лабораторная и анализируемая пробы. Арбитражная проба. Получение лабораторной пробы.
5. Потери определяемого вещества и загрязнение пробы в процессе ее отбора и хранения.
6. Способы разложения пробы: "мокрые", "сухие". Причины погрешностей при разложении пробы.
7. Общая характеристика гравиметрии.
8. Виды гравиметрических определений. Осаждаемая и гравиметрическая формы.
9. Механизм образования осадка. Пересыщение и его влияние на ход гравиметрического анализа.
10. Основные этапы гравиметрического определения методом осаждения.
11. Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе.
12. Понятие о хемометрике. Приближенные вычисления и значащие цифры.
13. Аналитический сигнал. Расчет концентрации веществ методом градуировочного графика и методом стандартных растворов.
14. Статистическая обработка результатов. Критерий Стьюдента.
15. Доверительные интервалы при разной степени риска.
16. Вариационные ряды. Исключение промахов. Нулевая (статистическая) гипотеза.
17. Воспроизводимость, правильность и точность анализа.
18. Предел обнаружения, предел определения и границы определяемых содержаний.

КРИТЕРИИ ВЫСТАВЛЕНИЯ ЗАЧЕТА ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

К зачету допускаются студенты, выполнившие учебный план по дисциплине. Учебный план считается выполненным, если:

1. сданы отчеты по всем лабораторным работам;
2. отсутствуют пропуски лабораторных занятий;
3. отсутствуют пропуски лекций без уважительных причин. При наличии пропусков лекций без уважительной причины, студент предоставляет лектору написанный от руки материал по теме пропущенной лекции.

На зачете студент получает задание, содержащее одну расчетную задачу, аналогичную решаемой в семестре, и одно задание на определяемый ион, на который необходимо написать уравнение аналитической реакции и указать аналитический эффект. При наличии нескольких аналитических реакций на заданный ион, предпочтение отдается фармакопейным реакциям. В случае неправильного ответа студент имеет право получить задание повторно, но не более 2-х раз. При невыполнении 3-х заданий зачет не выставляется.

Для подготовки к зачету студентам предоставляется набор типовых расчетных задач по всем пройденным разделам аналитической химии.

II СЕМЕСТР

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Титриметрические (объемные) методы количественного анализа основаны на точном измерении объема раствора реагента, вступающего в химическую реакцию с исследуемым веществом. Концентрация титранта должна быть точно известной.

Классификация титриметрических методов анализа по типам химических реакций:

- **методы кислотно-основного титрования** (основаны на использовании реакции нейтрализации);
- **методы осадительного титрования** (основаны на способности исследуемого вещества при взаимодействии с титрантом образовывать малорастворимые соединения);
- **методы комплексометрического титрования** (основаны на образовании слабоионизированных комплексов титранта с исследуемым веществом);
- **методы окислительно-восстановительного титрования** (основаны на окислительно-восстановительных реакциях, происходящих между определяемым веществом и титрантом).

Классификация титриметрических методов по способу титрования:

- **прямое титрование** (к определенному объему раствора определяемого вещества прибавляют по каплям титрант в присутствии индикатора до достижения конечной точки титрования);
- **обратное титрование** (к раствору исследуемого вещества прибавляют точно измеренный избыток вспомогательного титранта, который взаимодействует с веществом, и после завершения реакции остаток не прореагировавшего титранта определяют прямым титрованием вторым титрантом);
- **заместительное титрование** (к раствору исследуемого вещества прибавляют вспомогательный реагент, с которым он образует соединение нового состава (заместитель) в количестве, эквивалентном исследуемому веществу). Концентрацию заместителя определяют прямым титрованием;
- **косвенное титрование** (определяемое вещество стехиометрически взаимодействует с другим веществом, способным взаимодействовать с титрантом; само вещество с титрантом не реагирует).

РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Способ отдельных навесок

1. Согласно молярной массе эквивалента:

- масса навески химически чистых веществ $m_{н.х.ч.}$, которые используют для стандартизации титрантов:

$$m_{н.х.ч.} = \frac{C_M \cdot V_T \cdot E_M}{1000}$$

где V_T – объем титрованного раствора (20 мл);

E_M – молярная масса эквивалента исследуемого вещества, г/моль.

- масса навески исследуемого вещества (m_H):

$$m_H = \frac{C_M \cdot V_T \cdot E_M \cdot 100}{1000\omega}$$

где V_T – объем титрованного раствора (20 мл);

ω – массовая доля определяемого вещества в образце;

- молярность титранта (C_M):

$$C_M = \frac{m_{H.X.Ч.} \cdot 1000}{E_M \cdot V_T}$$

где V_T – объем титрованного раствора, который пошел на титрование навески $m_{H.X.Ч.}$, мл;

- массовая доля определяемого вещества:

$$\omega, \% = \frac{C_M \cdot V_T \cdot E_M \cdot 100}{1000 \cdot m_H} \quad (\text{прямое и заместительное титрование})$$

$$\omega, \% = \frac{(C_{M1} \cdot V_{T1} - C_{M2} \cdot V_{T2}) \cdot E_M \cdot 100}{1000 \cdot m_H} \quad (\text{обратное титрование})$$

где C_{M1} и C_{M2} – молярность титранта 1 и 2 соответственно, моль/л;

V_{T1} и V_{T2} – объем растворов титранта 1 и 2 соответственно, мл.

2. По величине титра титранта по определяемому веществу:

Титр титранта по определяемому веществу $T_{T/o}$ – выраженная в граммах масса исследуемого вещества, которая эквивалентна 1 мл титранта теоретической молярности (г/мл).

$$T_{T/o} = \frac{C_M \cdot E_M}{1000}$$

- массовая доля определяемого вещества в исследуемом растворе:

$$\omega, \% = \frac{T_{T/o} \cdot K \cdot V_T \cdot 100}{m_H} \quad (\text{прямое и заместительное титрование})$$

$$\omega, \% = \frac{T_{1(T/o)} \cdot (K_1 \cdot V_{T1} - K_2 \cdot V_{T2}) \cdot 100}{m_H} \quad (\text{обратное титрование})$$

где $T_{T/o}$ – титр титранта по определяемому веществу в прямом и заместительном титровании, г/мл;

$T_{1(T/o)}$ – титр титранта 1 по определяемому веществу, который непосредственно взаимодействует с определяемым веществом (в обратном титровании), г/мл;

K, K_1, K_2 – поправочные коэффициенты к молярности:

$$K = \frac{C_{M\text{практ}}}{C_{M\text{теор}}} = \frac{V_{\text{практ}}}{V_{\text{теор}}}$$

Способ пипетирования

1. Согласно молярной массе эквивалента:

➤ масса навески химически чистых веществ ($m_{\text{н.х.ч.}}$), которые используют для стандартизации титрантов:

$$m_{\text{н.х.ч.}} = \frac{C_{\text{М}} \cdot V_{\text{Т}} \cdot E_{\text{М}} \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}}$$

где $V_{\text{Т}}$ – объем титрованного раствора (20 мл);

$V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, в которой растворена навеска х.ч. вещества, мл;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, которую используют для отмеривания аликвоты раствора, мл;

➤ масса навески определяемого вещества ($m_{\text{н}}$):

$$m_{\text{н}} = \frac{C_{\text{М}} \cdot V_{\text{Т}} \cdot E_{\text{М}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{п}} \cdot \omega}$$

где $V_{\text{Т}}$ – объем титрованного раствора (20 мл);

$V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, в которой растворена навеска вещества, мл;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, которую используют для отмеривания аликвоты раствора, мл;

➤ молярность титранта:

$$C_{\text{М}} = \frac{m_{\text{н.х.ч.}} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000}{E_{\text{М}} \cdot V_{\text{м.к.}}}$$

➤ массовая доля определяемого вещества в исследуемом образце ($\omega, \%$):

$$\omega, \% = \frac{C_{\text{М}} \cdot V_{\text{Т}} \cdot E_{\text{М}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{прямое и заместительное титрование})$$

$$\omega, \% = \frac{(C_{\text{М1}} \cdot V_{\text{Т1}} - C_{\text{М2}} \cdot V_{\text{Т2}}) \cdot E_{\text{М}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{обратное титрование})$$

где $V_{\text{Т1}}$ – объем добавленного в избытке титрованного раствора 1, мл;

$V_{\text{Т2}}$ – объем титрованного раствора 2, израсходованный на титрование, мл.

2. По величине титра титранта по определяемому веществу:

$$\omega, \% = \frac{T_{\text{Т/о}} \cdot K \cdot V_{\text{Т}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{прямое и заместительное титрование})$$

$$\omega, \% = \frac{T_{\text{1(Т/о)}} \cdot (K_1 \cdot V_{\text{Т1}} - K_2 \cdot V_{\text{Т2}}) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{обратное титрование})$$

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №1

Тема: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кислотно-основное титрование широко используется в анализе лекарственных средств. Метод позволяет определить: сильные кислоты и основания; слабые кислоты и основания (K не менее $5 \cdot 10^{-7}$); гидролизующиеся соли, образованные слабым основанием ($K_b \leq 5 \cdot 10^{-7}$) или слабой кислотой ($K_a \leq 5 \cdot 10^{-7}$); органические соединения с достаточно кислотными или основными свойствами. В фармацевтическом анализе ацидиметрически, например, определяют натрия гидрокарбонат, натрия тетраборат, аммония хлорид, уротропин, некоторые алкалоиды; алкалиметрически – ацетилсалициловую кислоту, фенацетин, сульфаниламиды, барбитураты и др. Данным методом можно определить не только индивидуальные вещества, но и смеси различных по силе кислот или оснований, смеси гидролизующихся солей, а также смеси солей и кислот (оснований) [8, 9].

Цель занятия: сформировать знания об основных понятиях титриметрических методов анализа, общей характеристике кислотно-основного титрования, приготовить растворы титрантов кислотно-основного титрования и провести их стандартизацию; определить концентрации кислот и оснований методами прямого и соли аммония методом обратного титрования.

Литература

[1] С. 243-259, [2] С. 195-206, 230-241, [8] С.74-89, 108-115.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Основные понятия, связанные с титриметрическими методами анализа. Способы обнаружения конечной точки титрования. Классификация титриметрических методов анализа.
2. Сущность кислотно-основного титрования. Ацидиметрия и алкалиметрия.
3. Стандартные растворы и стандартные вещества в титриметрических методах анализа. Требования, предъявляемые к первичным стандартным веществам.
4. Титранты, используемые в методе кислотно-основного титрования.
5. Понятие об индикаторах. Классификация индикаторов.
6. Кислотно-основные индикаторы. Причины изменения окраски. Протолитические равновесия в растворах метилового оранжевого, фенолфталеина и сульфопфталеиновых индикаторов.
7. Интервал перехода окраски кислотно-основных индикаторов и его связь с pK_a индикатора. Факторы, влияющие на интервал перехода окраски. Показатель титрования. Смешанные, контрастные и универсальные индикаторы.
8. Расчёты, связанные с приготовлением растворов в титриметрических методах анализа. Характеристика способов описания количественного состава растворов.
9. Расчёты, связанные с титрованием. Эквивалент, фактор эквивалентности, эквивалентное число, молярная масса эквивалента. Вывод основных расчётных формул, используемых в титриметрии.
10. Способ обратного титрования соли аммония.
11. Определение азота в органических соединениях методом Кьельдаля.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ ТИТРАНТОВ.
ТИТРОВАНИЕ СОЛЕЙ АММОНИЯ

1. Приготовление и стандартизация растворов титрантов

Приготовление 0,1 М HCl из фиксанала

Используя фиксанал, готовят раствор HCl с концентрацией растворённого вещества 0,1М. Для приготовления раствора без поправочного коэффициента необходимо содержимое ампулы количественно перенести в литровую мерную колбу и разбавить дистиллированной водой до метки. Перед употреблением стандарт-титра снимают надпись с ампулы и промывают наружную поверхность её дистиллированной водой. В мерную колбу емкостью 1000 мл вставляют воронку диаметром 9-10 см. Затем в воронку вставляют боек с утолщением. При перенесении содержимого в колбу ампула поворачивается дном вниз и слегка ударяется углублением об острие бойка, затем, не переворачивая ампулы, вторым бойком пробивается верхнее (или боковое) углубление ампулы и дают полностью выйти содержимому. Не изменяя положения ампулы, последнюю тщательно промывают изнутри дистиллированной водой в количестве 5-6 кратного объема ампулы. После растворения содержимого ампулы, объем жидкости доводят до метки и тщательно перемешивают раствор путем 5-6 кратного полного переворачивания мерной колбы.

Стандартизация 0,1 М HCl с помощью первичного стандартного вещества – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

На аналитических весах взвешивают стаканчик из термостойкого стекла. На технических электронных весах отвешивают в предварительно взвешенный стаканчик около 4,75 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M = 381,37$ г/моль). Массу навески уточняют на аналитических весах. Растворяют вещество в 40-50 мл горячей дистиллированной воды и количественно с помощью воронки переносят в мерную колбу объемом 250 мл. После охлаждения до комнатной температуры доводят объем раствора до метки по нижнему мениску дистиллированной водой. Рассчитывают точную концентрацию натрия тетрабората по формуле:

$$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_1}{381,37 \cdot 0,1} =$$

где m_n – масса навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, измеренная на аналитических весах, 0,1 л – объем мерной колбы.

В 3 конические колбы для титрования отмеривают пипеткой по 10,00 мл раствора натрия тетрабората, добавляют в каждую по 2 капли 1% раствора метилового оранжевого и титруют приготовленным раствором HCl до перехода желтой окраски раствора в красную. Натрия тетраборат и кислота хлористоводородная реагируют в молярном соотношении 1 : 2.



Молярная концентрация HCl в растворе равна:

$$C_{\text{HCl}} = 2 \cdot \frac{C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{HCl}}} =$$

где $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – молярная концентрация натрия тетрабората; $V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – объем раствора натрия тетрабората, взятого на титрование, мл; $V(\text{HCl})$ – среднее значение объема раствора HCl, израсходованного на титрование, мл.

Поправочный коэффициент для раствора титранта равен

$K =$

Приготовление и стандартизация 0,1 М КОН

На технических электронных весах отвешивают в предварительно взвешенный стаканчик около 0,40 г NaOH, растворяют и количественно переносят в мерную колбу на 100 мл. В 3 конические колбы отмеривают пипеткой по 10,00 мл полученного раствора, добавляют в каждую колбу по 5 капель 1% раствора фенолфталеина (рН 8,2-10,0) и титруют приготовленным и стандартизированным ранее раствором HCl до обесцвечивания.

Аналогично проводят титрование в присутствии метилового оранжевого (рН 3,1-4,4). Сравнивают между собой средние объемы титранта в обоих случаях. Делают вывод о причинах, объясняющих близость обеих цифр. Для расчета берут среднее значение, полученное для одного из индикаторов.

Молярную концентрацию NaOH в растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} =$$

где $C(\text{HCl}) = 0,1\text{M}$; $V(\text{HCl})$ – среднее значение объема раствора HCl, израсходованного на титрование, мл.

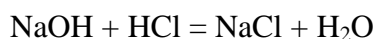
Поправочный коэффициент для раствора титранта равен

$K =$

2. Определение аммония хлорида методом обратного титрования

Готовят 0,1 М раствор NH_4Cl . Масса навески анализируемого вещества равна $53,5 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,54$ г. Навеску аммония хлорида растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 мл, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

В три колбы для титрования пипеткой отмеряют по 10 мл полученного раствора. Прибавляют по 20 мл 0,1 М раствора NaOH, нагревают до кипения и кипятят до полного удаления аммиака (полноту удаления определяют при помощи индикаторной бумаги). После охлаждения добавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 М HCl до оранжевого окрашивания.



Массовую долю рассчитывают по формуле:

$$\omega, \% \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{(V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}) \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}}$$

$\omega, \% \text{NH}_4\text{Cl} =$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №2

Тема: КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Метод кислотно-основного титрования в неводных растворителях применяется для количественного определения веществ, представляющих собой кислоты, основания или соли, титрование которых в воде затруднено или невозможно из-за слабых кислотно-основных средств или малой растворимости.

В неводных растворителях резко изменяются кислотно-основные свойства различных веществ. В зависимости от растворителя одно и то же вещество может быть кислотой, основанием или вообще не проявлять кислотно-основных свойств. Применение различных растворителей позволяет управлять кислотно-основными свойствами веществ.

Как кислоты можно титровать: карбоновые кислоты, фенолы, барбитураты, сульфамиды, аминокислоты и другие.

Как основания можно титровать: амины, азотсодержащие гетероциклические соединения, амиды, четвертичные аммониевые основания и другие.

Оптимальные условия титрования для слабых кислот достигаются в основных неводных растворителях, таких как пиридин, диметилформамид; для слабых оснований – в кислотных неводных растворителях, таких как уксусная кислота и уксусный ангидрид [8, 9].

Цель занятия: сформировать знания об основных понятиях метода кислотно-основного титрования в неводных средах, принципах построения кривых титрования, факторах, влияющих на величину скачка кривой, выборе индикатора; выполнить построение кривых титрования сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований; провести анализ смеси натрия карбоната и гидрокарбоната методом кислотно-основного титрования с двумя индикаторами.

Литература

[1] С. 295-304, [2] С. 219-229, [8] С. 99-108.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятие о кривой кислотно-основного титрования, степени оттитрованности, скачке титрования.
2. Основные типы кривых кислотно-основного титрования. Принципы их построения. Кривые титрования многоосновных кислот, многокислотных оснований, смесей кислот или смесей оснований.
3. Индикаторные погрешности титрования: причины их возникновения и способы расчета.
4. Понятие кислотно-основного титрования в неводных средах.
5. Критерии выбора растворителя для кислотно-основного титрования в неводных растворах. Константа титрования.
6. Принцип и методика титрования в неводных средах.
7. Определение оснований методом кислотно-основного титрования в неводных средах.
8. Определение кислот методом кислотно-основного титрования в неводных средах.
9. Анализ смеси карбоната и гидрокарбоната.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

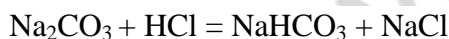
АНАЛИЗ СМЕСИ НАТРИЯ ГИДРОКАРБОНАТА И КАРБОНАТА

Готовят раствор смеси натрия гидрокарбоната и карбоната с приблизительной концентрацией растворённого вещества 0,1 М. Если главным компонентом анализируемого образца является $M(\text{NaHCO}_3) = 84$ г/моль, а $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль, то для приготовления 100,0 мл раствора следует взять навеску массой приблизительно 1 г.

Точную навеску анализируемого образца растворяют в свежeproкипячённой (для удаления CO_2) воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, доводят объём раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

В 3 колбы для титрования пипеткой отмеривают по 10,00 мл полученного раствора карбоната и гидрокарбоната, прибавляют в каждую колбу по 3-5 капель раствора фенолфталеина. Содержимое первой колбы титруют 0,1 М HCl до почти полного обесцвечивания раствора, затем прибавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и продолжают титрование до появления оранжевого оттенка в окраске раствора. Аналогичным образом поступают с содержимым оставшихся двух колб.

Учитывая, что переход окраски фенолфталеина происходит при рН 9 и протекает в соответствии с реакцией:

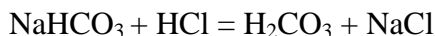


Массовую долю Na_2CO_3 в смеси $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ рассчитывают по формуле:

$$\omega, \% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{Ф}} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{М.К.}} \cdot 100}{m_{\text{Н}} \cdot V_{\text{П}}}$$

$$\omega, \% \text{Na}_2\text{CO}_3 =$$

Титрование с метиловым оранжевым заканчивается при рН 4. При этом NaHCO_3 , как присутствовавший в исходной смеси, так и образовавшийся в результате титрования с фенолфталеином, будет реагировать с HCl по уравнению



Массовую долю NaHCO_3 в исходной смеси рассчитывают по формуле:

$$\omega, \% \text{NaHCO}_3 = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{МО}} - 2V_{\text{Ф}}) \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{NaHCO}_3} \cdot V_{\text{М.К.}} \cdot 100}{m_{\text{Н}} \cdot V_{\text{П}}}$$

$$\omega, \% \text{NaHCO}_3 =$$

где $V_{\text{Ф}}$ и $V_{\text{МО}}$ - объёмы раствора HCl (мл), израсходованные при титровании, соответственно, с фенолфталеином и метиловым оранжевым (берут средние значения для трёх определений); $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$ г/моль; $M(\text{NaHCO}_3) = 84,01$ г/моль; $V_{\text{м.к.}} = 100,0$ мл; $V_{\text{II}} = 10,00$ мл.

В данной расчетной формуле количество титранта, пошедшего на титрование с фенолфталеином берется в удвоенном количестве, поскольку на превращение образовавшегося гидрокарбоната в кислоту угольную требуется точно такой же объем титранта (NaOH), какой был израсходован на первой стадии – образование гидрокарбоната из карбоната.

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №3

Тема: КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексонометрическое титрование как частный случай комплексонометрического титрования основано на реакции комплексообразования катионов металлов с комплексонами – аминокполикарбонными кислотами и их солями.

Титрант динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты образует с катионами многовалентных металлов устойчивые и хорошо растворимые в воде комплексоны в стехиометрическом соотношении 1:1 и используется для количественного определения алюминия, висмута, кальция, свинца, магния, цинка в лекарственных средствах и фармацевтических субстанциях [8, 11].

Цель занятия: сформировать знания об общей характеристике и классификации методов комплексонометрического титрования, основных физико-химических свойствах этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), способах обнаружения конечной точки титрования, общей характеристике и принципах действия металлоиндикаторов; выполнить построение кривых комплексонометрического титрования; стандартизовать раствор натрия эдетата; провести определение солей кальция и магния при их совместном присутствии.

Литература

[1] С. 341-377, [2] С. 246-258, [8] С. 192-213.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятие о комплексонах. Свойства этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее взаимодействие с катионами металлов.
2. Кривая комплексонометрического титрования.
3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Металлоиндикаторы. Понятие об индикаторных погрешностях. Титранты и стандартные вещества.
4. Меркуриметрическое титрование. Способы обнаружения конечной точки титрования. Титранты и стандартные вещества.
5. Применение комплексонометрического титрования в фармацевтическом анализе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА СУЛЬФАТА

(Zinci sulfas)

1. Стандартизация 0,01 М натрия эдетата

В 3 колбы для титрования помещают по 10,00 мл 0,01 М $MgSO_4$, добавляют в каждую колбу по 10 мл аммиачного буферного раствора, около 0,1 г индикаторной смеси эриохрома чёрного Т и титруют приготовленным раствором натрия эдетата до перехода фиолетовой окраски в ярко-синюю.

Расчёт молярной концентрации натрия эдетата в стандартизируемом растворе проводят по формуле:

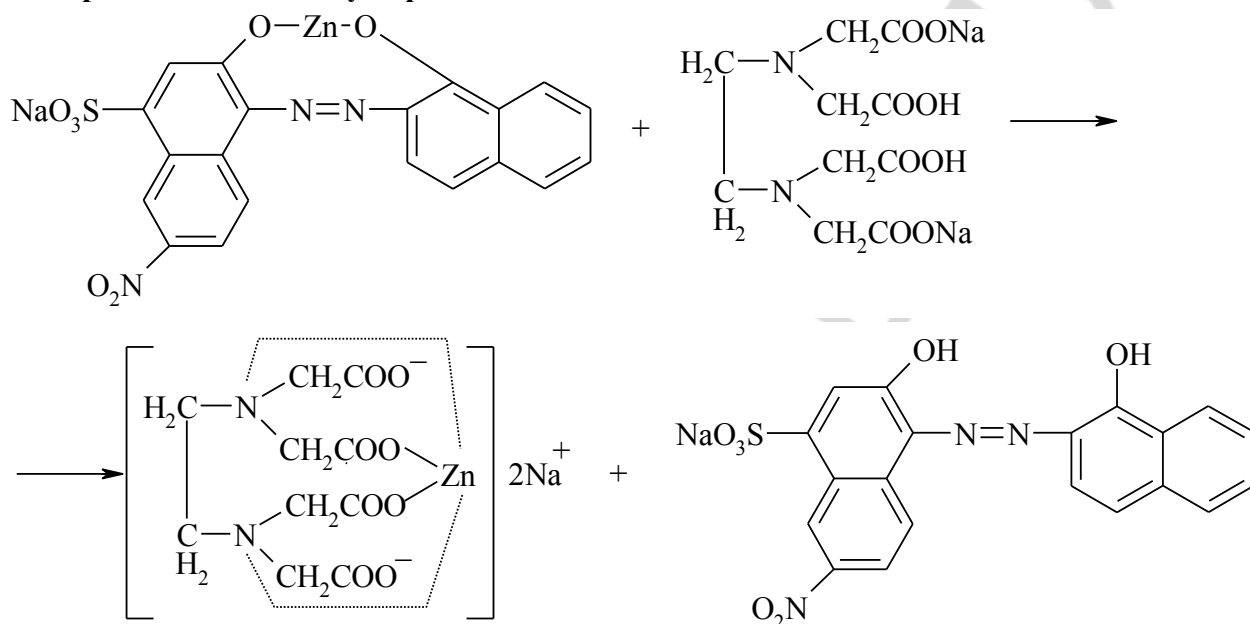
$$C_{\text{ЭДТА}} = \frac{C_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_{\text{ЭДТА}}} =$$

где $C(\text{MgSO}_4) = 0,01 \text{ M}$, $V(\text{ЭДТА}) = 10,00 \text{ мл}$, $V(\text{MgSO}_4)$ - объем титранта, израсходованный на титрование.

Поправочный коэффициент для раствора титранта равен

$K =$

2. Определение цинка сульфата



2,0 мл испытуемого образца помещают в коническую колбу, прибавляют 5 мл воды, 2 мл аммиачного буферного раствора (pH 10,0) и титруют 0,01 М раствором натрия эдетата до перехода окраски от фиолетовой до синей, используя индикаторную смесь эриохрома чёрного Т.

$T_{\text{ЭДТА/ZnSO}_4} =$

$m_{\text{ZnSO}_4} =$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №4
Тема: ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Осадительное титрование – группа титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования малорастворимых соединений, выделяющихся из раствора в виде осадка. Осадительные методы имеют ограниченное значение. Ограничения связаны, главным образом, с неколичественным или нестехиометрическим протеканием реакций. Аргентометрия – наиболее распространенный в аналитической практике метод осадительного титрования. Аргентометрия применяется для анализа таких лекарственных средств, как NaCl, NaBr, KBr, NaI, KI, спиртовых растворов йода, эфедрина гидрохлорида, галогенпроизводных органических веществ (после перевода галогена в ионогенное состояние, например, нагреванием со щелочью) – бромизовала, бромкамфоры. На практике часто приходится сталкиваться с необходимостью определения одних галогенидов в присутствии других. Метод Кольтгофа позволяет, например, определить йодиды в присутствии хлоридов и бромидов. Аргентометрически анализируют также барбитураты – производные диоксопиримидина [8, 9].

Цель занятия: сформировать знания об общей характеристике и классификации методов осадительного титрования, способах обнаружения конечной точки титрования, принципе действия адсорбционных индикаторов, факторах, влияющих на величину скачка титрования, и способах обнаружения конечной точки титрования в осадительном титровании; выполнить построение кривых осадительного титрования; провести количественное определение галогенидов методами Мора, Фольгарда, Фаянса и Кольтгофа.

Литература

[1] С. 430-448, [2] С. 259-271, [8] С. 176-191.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Основы аргентометрического титрования. Титранты и стандартные вещества.
2. Способы обнаружения конечной точки титрования (метод Мора, метод Фольгарда и метод Фаянса). Принцип действия адсорбционных индикаторов.
3. Основы меркурометрического титрования. Титранты и стандартные вещества. Способы обнаружения конечной точки титрования.
4. Применение осадительного титрования в фармацевтическом анализе.

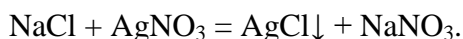
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ ЙОДИДА (Kalii iodidum)

1. Стандартизация раствора 0,01 М AgNO₃

Точную навеску NaCl, взятую на аналитических весах, массой 0,0585 г растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

В три колбы для титрования вносят по 10,00 мл приготовленного раствора NaCl, прибавляют 3-4 капли раствора K₂CrO₄ и титруют раствором AgNO₃ до появления красноватого осадка Ag₂CrO₄.



Расчёт молярной концентрации AgNO_3 в стандартизируемом растворе проводят по формуле:

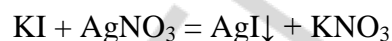
$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{m_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{п}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{м.к.}}} =$$

Поправочный коэффициент для раствора титранта равен

$$K =$$



2. Определение массовой доли калия йодида в образце по методу Фаянса



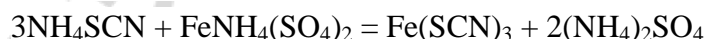
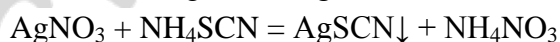
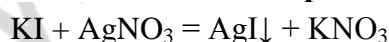
Точную навеску образца калия йодида массой 0,15 г растворяют в мерной колбе на 100 мл, раствор доводят до метки дистиллированной водой. К аликвоте раствора 10,0 мл прибавляют 1 мл 30% раствора кислоты уксусной, 3-4 капли 0,1% раствора натрия эозината (эозина) и титруют раствором AgNO_3 до розовой окраски раствора.

Проводят расчёт результатов анализа.

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{KI}} =$$

$$\omega, \% \text{ KI} =$$

3. Определение массовой доли калия йодида в образце по методу Фольгарда

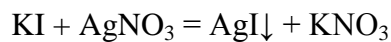
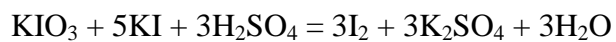


К 10 мл анализируемого раствора калия йодида ($C \approx 0,01$ моль/л) прибавляют 20 мл раствора AgNO_3 , подкисляют HNO_3 до pH 1-2, прибавляют 2-3 капли раствора железа (III) аммония сульфата – $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и титруют стандартным раствором NH_4SCN . После того, как все ионы Ag^+ вступят в реакцию с SCN^- , начинается образование тиоцианатных комплексов железа и раствор окрашивается в темно-красный цвет. Массовую долю калия йодида рассчитывают по формуле:

$$\omega, \% = \frac{(C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}}) \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{KI}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m_{\text{H}} \cdot V_{\text{п}}}$$

$$\omega, \% =$$

4. Определение массовой доли калия йодида по методу Кольтгофа (метод прямого титрования серебра нитратом в присутствии йод-крахмального индикатора)



К 10 мл анализируемого раствора калия йодида прибавляют 1 каплю раствора KIO_3 (0,1 моль/л), раствор крахмала (2 мл) и по каплям кислоты серной разбавленной до появления синего окрашивания. Титруют раствором AgNO_3 до исчезновения синего окрашивания.

$\omega, \% =$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №5

Тема: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ, ЙОДАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Йодометрическое титрование – титриметрический метод анализа, основанный на определении количества йода, затраченного для полного протекания реакции с веществом, обладающим восстановительными свойствами, или выделившегося в результате реакции KI с веществом, обладающим окислительными свойствами. Прямым йодометрическим титрованием определяют сильные восстановители. В фармацевтическом анализе метод используется, например, для количественного определения аскорбиновой кислоты, метамизол-натрия (анальгина) и др. Фармакопейным методом является определение воды методом Карла Фишера. Обратное йодометрическое титрование применяется для определения альдегидов (формальдегид, хлоралгидрат, глюкоза и др.); веществ, вступающих в йодоформную реакцию (ацетон); гидразидов (противотуберкулезное лекарственное средство изониазид); семикарбазидов (фурацилин); тиоэфиров (метионин); пенициллина, антипирина, кофеина и др. Заместительное титрование используется для определения различных окислителей (веществ, содержащих активный хлор; Cu^{2+} ; Fe^{3+} ; MnO_4^- ; H_2O_2 ; органических пероксидов) и избытка титранта-окислителя, например, в броматометрическом, дихроматометрическом, цериметрическом титровании. Йодометрическое титрование используется также для косвенного определения органических веществ, взаимодействующих с ионами Cu^{2+} (никотиновая кислота) [8, 9].

Цель занятия: сформировать знания о методах окислительно-восстановительного титрования, требованиях к используемым реакциям, способах обнаружения конечной точки титрования, общей характеристике и принципах действия индикаторов, титрантах и стандартных веществах, условиях выполнения йодометрического, йодатометрического титрования; выполнить построение кривых окислительно-восстановительного титрования; провести стандартизацию раствора натрия тиосульфата, количественное определение кислоты аскорбиновой и меди (II) сульфата.

Литература

[1] С. 473-502, [2] С. 272-285, [8] С. 134-141.

Вопросы для подготовки к занятию

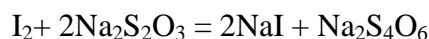
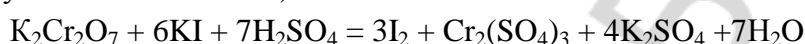
1. Общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования.
2. Кривые окислительно-восстановительного титрования. Скачок кривой титрования и факторы, влияющие на его величину.
3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы, систематические индикаторные погрешности.
4. Йодометрическое титрование. Принцип метода, титранты и стандартные вещества. Обнаружение конечной точки титрования.
5. Практическое применение йодометрического титрования: определение воды методом Карла Фишера, определение активного хлора.
6. Йодатометрическое титрование. Условия проведения. Титранты и стандартные вещества. Особенности обнаружения конечной точки титрования.
7. Применение йодатометрического титрования в фармацевтическом анализе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ (*Acidum ascorbinicum*) И МЕДИ (II) СУЛЬФАТА (*Cupri sulfas*)

1. Стандартизация раствора 0,1 М Na₂S₂O₃

В 3 конические колбы для титрования вносят по 5,00 мл 0,0167 М раствора K₂Cr₂O₇, прибавляют 10 мл 20% р-ра H₂SO₄ и 5 мл 10% раствора KI. Колбы прикрывают часовым стеклом и оставляют стоять 3-5 минут в тёмном месте во избежание образования дополнительного количества I₂ в результате фотохимического разложения KI. Затем оттитровывают выделившийся иод стандартизируемым раствором Na₂S₂O₃. Вначале титрование проводят без добавления индикатора. Когда окраска раствора станет светло-жёлтой, к нему добавляют около 0,5 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания йодкрахмального комплекса (окраска раствора при этом будет бледно-зелёной, что вызвано присутствием ионов Cr³⁺).



Расчет проводят по формуле:

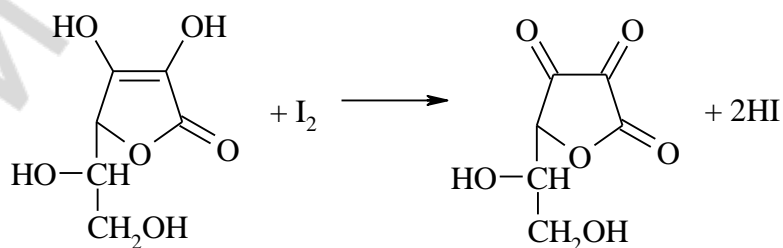
$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} =$$

Поправочный коэффициент для раствора титранта равен

$K =$

2. Йодометрическое определение аскорбиновой кислоты

В основе определения лежит реакция окисления эндиольной группировки аскорбиновой кислоты:



$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,1 \text{ г/моль}$$

Навеску аскорбиновой кислоты 0,150 г растворяют в смеси 10 мл кислоты серной разбавленной и 80 мл воды дистиллированной. Добавляют 1 мл раствора крахмала и титруют 0,05 М раствором йода до появления стойкого сине-фиолетового окрашивания.

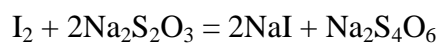
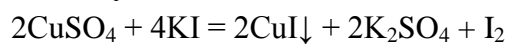
$$T_{\text{I}_2/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} =$$

$$\omega, \% = \frac{C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} \cdot 100}{m_{\text{H}}}$$

$$\omega, \% =$$

3. Йодометрическое определение меди (II) сульфата

В основе определения лежат следующие окислительно-восстановительные реакции:



$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,68 \text{ г/моль}$$

Навеску меди сульфата 0,5 г растворяют в 25 мл воды, прибавляют 2 мл кислоты серной разбавленной, 1,5 г калия йодида и выделившийся йод титруют раствором натрия тиосульфата (индикатор – крахмал).

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4} =$$

$$\omega, \% = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{m_{\text{H}}}$$

$$\omega, \% =$$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №6

Тема: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. ХЛОРИДОМЕТРИЧЕСКОЕ, НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Хлориодометрическое титрование – метод определения восстановителей с применением титранта – раствора монохлорида йода (I). Метод фармакопейный, используется для определения ряда органических лекарственных средств – сульфамидных производных, барбитуратов, тиобарбитуратов, новокаина, риванола, других органических соединений. При прямом титровании можно определить ртуть (I), олово (II), мышьяк (III), сурьму (III), железо (II), йодиды, сульфиты, тиоцианаты, аскорбиновую кислоту, гидразин и его производные, гидрохинон, метионин, тиокарбамид и его производные и т.д. Методами обратного и заместительного титрования определяют железо (II), ртуть (I), сульфиты, фенол, резорцин, салицилаты и др.

Нитритометрическое титрование является фармакопейным методом определения первичных ароматических аминов, например сульфаниламидов или производных *n*-аминобензойной кислоты (бензокаина, прокаина). Нитритометрическому определению может предшествовать гидролиз определяемого вещества или восстановление нитрогруппы.

Дихроматометрическое титрование – метод определения веществ, основанный на реакции окисления дихромат-ионами. Метод фармакопейный. Прямым дихроматометрическим титрованием можно определять ряд восстановителей: железо (II) (включая определение ферроцианидов), сульфиты, йодиды, арсениты, аскорбиновую кислоту, метанол, суммы окисляющихся веществ и т.д. Методом обратного титрования определяют некоторые окислители или восстановители, которые медленно реагируют с раствором дихромата калия [8, 9].

Цель занятия: сформировать знания о методах хлориодометрического, нитритометрического, дихроматометрического титрования, общей характеристике титрантов и стандартных веществ, условиях выполнения титрования, его практическом применении; провести стандартизацию раствора натрия нитрита и количественное определение новокаина и парацетамола методом нитритометрического титрования.

Литература

[1] С. 503-517, [2] С. 286-296, [8] С. 160-169.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Окислительно-восстановительное титрование. Общие принципы и понятия.
2. Хлориодометрическое титрование. Условия проведения. Титранты и стандартные вещества. Особенности обнаружения конечной точки титрования.
3. "Йодное число". Принцип его определения методом хлориодометрического титрования.
4. Нитритометрическое титрование. Стандартные растворы и индикаторы данного метода количественного определения. Его использование для определения ароматических аминов.
5. Дихроматометрическое титрование. Принцип метода. Условия проведения титрования. Титранты и стандартные вещества. Обнаружение конечной точки титрования.

6. Применение хлоридометрического, нитритометрического, дихроматометрического титрования в фармацевтическом анализе. Определение этанола, добавляемого в качестве стабилизатора к хлороформу.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОКАИНА ГИДРОХЛОРИДА (Solutio Procaini hydrochloride pro injectionibus 2%) И ПАРАЦЕТАМОЛА (Tab. Paracetamoli 0,5)

1. Стандартизация 0,01 М NaNO₂

В 3 конические колбы для титрования помещают точную навеску кислоты сульфаниловой, взятую на аналитических весах (0,02 г), прибавляют 60 мл воды, 10 мл 2 М HCl, 0,1 г KBr, 4 капли раствора тропеолина 00 и 2 капли раствора метиленового синего и медленно титруют раствором NaNO₂ до перехода окраски раствора от красно-фиолетовой к голубой.

Молярную концентрацию NaNO₂ рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{NaNO}_2} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}} \cdot V_{\text{NaNO}_2} \cdot 10^{-3}} =$$

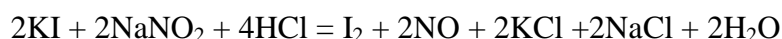
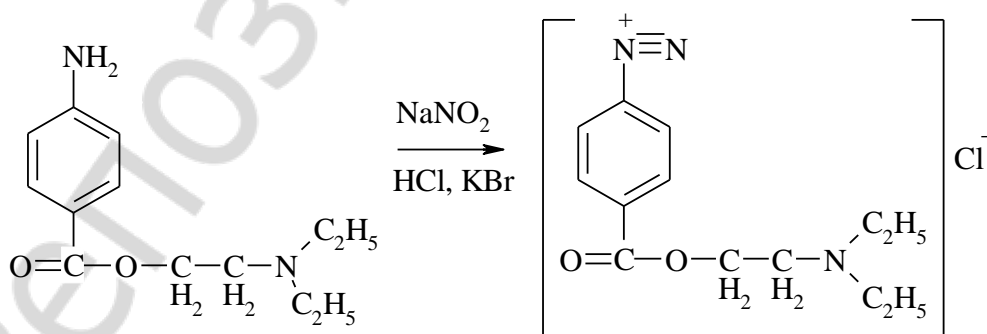
$$M(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) = 173,19 \text{ г/моль}$$

Поправочный коэффициент для раствора титранта равен

$$K =$$

2. Определение прокаина гидрохлорида

Прокаина гидрохлорид является лекарственным средством местноанестезирующего действия.



$$M(\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}) = 272,78 \text{ г/моль}$$

В каждую из 3 конических колб для титрования помещают 5 мл раствора прокаина гидрохлорида, добавляют 10 мл 2 М HCl, воды до общего объема 80 мл, 1 г KBr, 4 капли

раствора тропеолина 00 и 2 капли раствора метиленового синего и медленно титруют раствором NaNO_2 до перехода окраски раствора от красно-фиолетовой к голубой.



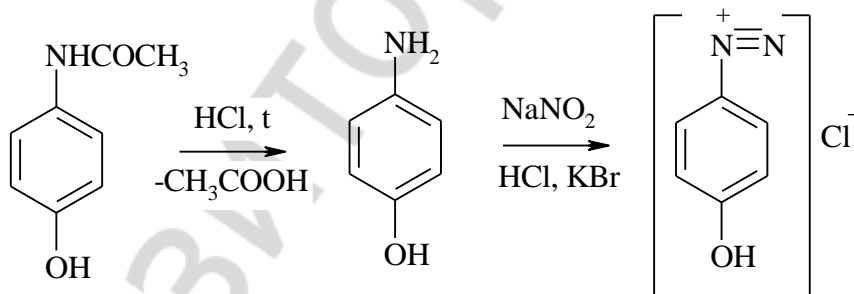
При отсутствии вышеуказанных внутренних индикаторов можно воспользоваться внешним индикатором. Внешним индикатором при нитритометрическом титровании служит полоска фильтровальной бумаги, пропитанная растворами KI и крахмала и затем высушенная (йодидкрахмальная бумага). Каплю титруемого раствора наносят на йодидкрахмальную бумагу с помощью стеклянной

палочки. Титрование можно считать законченным, если капля титруемого раствора, взятая через 1 мин после добавления очередной порции титранта, вызывает (немедленно) синее окрашивание бумаги. Такое окрашивание свидетельствует о появлении в титруемом растворе избытка NaNO_2 , который окисляет KI :

$$T_{\text{NaNO}_2/\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}} =$$

$$\omega, \% =$$

3. Определение парацетамола



$$M(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2) = 151,17 \text{ г/моль}$$



0,25 г (точная навеска) порошка растертых таблеток помещают в коническую колбу емкостью 50 мл, приливают 10 мл кислоты хлороводородной разбавленной и кипятят с обратным холодильником в течении 30 минут. Промывают холодильник 30 мл воды. Содержимое колбы количественно переносят в стакан для диазотирования, промывая колбу 30 мл воды. Прибавляют 1 г калия бромид и титруют 0,1 М раствором

натрия нитрита, добавляя его в начале со скоростью 2 мл в минуту, а в конце титрования (за 0,5 мл до эквивалентного количества) по 0,05 мл за 1 минуту. Температура должна быть 18-20°C.

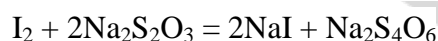
Внутренние индикаторы: тропеолин 00 (переход окраски от красной до желтой); смесь тропеолина 00 и метиленового синего (переход окраски от красно-фиолетовой к голубой).

Расчетная формула для количественного определения лекарственного средства в твердой лекарственной форме (таблетка):

$$X, \text{ г} = \frac{T_{\text{NaNO}_2/\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2} \cdot K \cdot V_{\text{NaNO}_2} \cdot m_{\text{ср.табл}}}{m_{\text{н}}} =$$

$$T_{\text{NaNO}_2/\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2} = \frac{C_{\text{М}} \cdot E_{\text{М}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 1 \cdot 151,17}{1000} = 0,01512 \text{ г/мл}$$

4. Дихроматометрическое определение этанола в хлороформе



В склянку с притертой пробкой емкостью 500 мл помещают 25 мл 0,0167 М раствора калия дихромата, 25 мл азотной кислоты концентрированной и охлаждают в ледяной бане. К охлажденной смеси прибавляют 1 мл хлороформа и оставляют на 5 минут, периодически перемешивая. Затем добавляют 100 мл воды, 5 мл раствора калия йодида, оставляют на 5 минут в темном месте и выделившийся йод титруют 0,1 М раствором натрия тиосульфата (индикатор – крахмал).

Параллельно проводят контрольный опыт.

$$V_{\text{опыт}} = \quad \quad \quad V_{\text{контроль}} =$$

$$\omega, \% =$$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №7

Тема: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. БРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ, ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОЕ, ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Броматометрическое титрование – метод определения восстановителей путем титрования стандартным раствором калия бромата. Прямое броматометрическое титрование в фармацевтическом анализе может быть использовано, например, для определения веществ, в молекуле которых содержится остаток гидразина. Методом обратной броматометрии определяют лекарственные средства, способные вступать в реакцию электрофильного замещения – реакцию бромирования (фенолы, ароматические амины).

Перманганатометрическое титрование – метод, основанный на использовании калия перманганата в качестве титранта для определения соединений, которые обладают восстановительными свойствами. Перманганатометрия не находит широкого применения в фармацевтическом анализе. Это связано с небольшим числом возможных определяемых веществ и с неустойчивостью раствора титранта. Основными объектами, анализируемыми перманганатометрически, среди лекарственных средств являются растворы пероксида водорода.

Цериметрическое титрование – титриметрический метод анализа, основанный на применении в качестве титранта соли церия (IV). Цериметрию можно использовать для определения значительного числа лекарственных средств (перекись водорода, аскорбиновая кислота, токоферол, викасол, аминазин, нифедипин и др.) [8, 9].

Цель занятия: сформировать знания об общей характеристике, титрантах и стандартных веществах, условиях выполнения и практическом применении броматометрического, перманганатометрического и цериметрического титрования; провести стандартизацию растворов калия перманганата, калия бромата и количественное определение пероксида водорода, тимола.

Литература

[1] С.517-528 [2] С.297-313, [8] С. 124-134, 150-159, [15] С. 433-434.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Броматометрическое титрование. Принцип метода. Условия проведения титрования. Титранты и стандартные вещества. Обнаружение конечной точки титрования.
2. Перманганатометрическое титрование. Принцип метода. Условия проведения титрования. Титранты и стандартные вещества. Обнаружение конечной точки титрования.
3. Цериметрическое титрование. Принцип метода. Условия проведения титрования. Титранты и стандартные вещества. Обнаружение конечной точки титрования.
4. Кислоты, которые используются для создания кислой среды в окислительно-восстановительном титровании. Принцип их выбора.
5. Применение броматометрического, перманганатометрического и цериметрического титрования в фармацевтическом анализе.
6. "Химическое потребление кислорода". Объясните принцип определения данного показателя методом дихроматометрического титрования.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА (Solutio Hydrogenii peroxydi dilute 3%), БРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЗОРЦИНА (Resorcinum)

1. Стандартизация 0,01 М KMnO_4

В 3 колбы для титрования вносят по 10,00 мл 0,025 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, прибавляют в каждую колбу по 10 мл 20 % H_2SO_4 , нагревают до температуры примерно 70°C и медленно титруют раствором калия перманганата до слабо-розового окрашивания, устойчивого в течение не менее 15 секунд.



Молярную концентрацию KMnO_4 рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 V_{\text{KMnO}_4}} =$$

где $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,02500$ моль/л, $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10,00$ мл.

Поправочный коэффициент для раствора титранта равен

$K =$

2. Перманганатометрическое определение пероксида водорода



$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,01 \text{ г/моль}$$



В мерную колбу вместимостью 100,0 мл помещают 5,00 мл анализируемого раствора, доводят до метки и перемешивают. В колбу для титрования отмеривают 10,00 мл приготовленного раствора, прибавляют 10 мл 20 % раствора H_2SO_4 и титруют KMnO_4 до слабо-розового окрашивания, устойчивого не менее 15 сек.

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} =$$

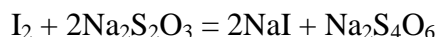
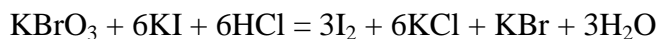
$C(\text{г/л}) =$

3. Стандартизация 0,0167 М KBrO_3

Стандартизацию проводят йодометрическим методом по способу замещения.

20 мл приготовленного раствора калия бромата пипеткой переносят в колбу с притертой пробкой, прибавляют 100 мл воды дистиллированной, 5 мл кислоты хлористоводородной разбавленной, 10 мл раствора калия йодида. Закрывают пробкой, взбалтывают и оставляют на 5 минут в защищенном от света месте для завершения реакции. Выделившийся йод тит-

руют стандартным раствором натрия тиосульфата до светло-желтой окраски, затем прибавляют 2-3 мл раствора крахмала и синий раствор титруют до обесцвечивания. Титрование повторяют до получения воспроизводимых результатов.



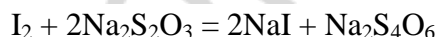
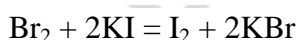
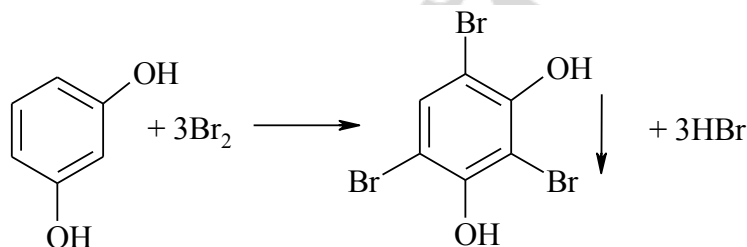
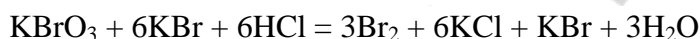
Вычисляют молярную концентрацию раствора калия бромата и поправочный коэффициент молярности (K).

$$C \text{ KBrO}_3 =$$

Поправочный коэффициент для раствора титранта равен

$$K =$$

4. Броматометрическое определение резорцина



$$M(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = 110,11 \text{ г/моль}$$



0,500 г испытуемого образца растворяют в воде и доводят до объема 250,0 мл этим же растворителем. 25,0 мл полученного раствора помещают в колбу со шлифом, прибавляют 1,0 г калия бромида, 50 мл 0,0167 М раствора калия бромата, 15 мл хлороформа, 15 мл кислоты хлористоводородной, закрывают пробкой, встряхивают и выдерживают в защищенном от света месте в течение 15 мин при периодическом встряхивании. Прибавляют 10 мл рас-

твора 100 г/л калия йодида, тщательно встряхивают, выдерживают в течение 5 мин и титруют 0,1 М раствором натрия тиосульфата, используя в качестве индикатора 1 мл раствора крахмала.

$$T \text{ KBrO}_3/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 =$$

$$\omega, \% =$$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №8
Тема: КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №4
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Цель занятия: закрепить знания о методах кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического, окислительно-восстановительного титрования, индикаторных ошибках титриметрических методов, построении кривых титрования.

Литература

[1] С. 243-302, 341-377, 429-447, 473-528, [2] С. 195-312.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Методы кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического, окислительно-восстановительного титрования. Титранты и титруемые вещества.
2. Способы титрования – прямое, реверсивное, обратное титрование, титрование заместителя.
3. Кривые титрования методов кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического, окислительно-восстановительного титрования.
4. Индикаторные ошибки кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического, окислительно-восстановительного титрования.
5. Расчеты при обработке результатов прямого, обратного и заместительного титрования. Учет разбавления раствора и объема аликвоты.
6. Определение активного хлора, йодного числа, химического потребления кислорода.
7. Индикаторы методов кислотно-основного титрования, рН перехода, учет индикаторных ошибок.
8. Индикаторы осадительного титрования в методах Мора, Фольгарда, Фаянса. Погрешности определения точки эквивалентности при использовании адсорбционных индикаторов.
9. Способы обнаружения конечной точки титрования в комплексонометрическом анализе. Металлоиндикаторы. Мурексид и эриохром черный Т (кислотный хром темно-синий) при определении жесткости воды.
10. Методы окислительно-восстановительного титрования. Йодометрическое, хлориодометрическое, йодатометрическое, нитритометрическое, броматометрическое, перманганатометрическое, дихроматометрическое и цериметрическое титрование. Титранты, стандартные вещества.
11. Первичные и вторичные стандартные вещества в йодометрическом титровании. Йодо- и йодиметрическое титрование. Условия протекания реакции натрия тиосульфата с йодом.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Инструментальные методы анализа основаны на измерении с помощью приборов определенных физических свойств системы как функции количества определяемого компонента в анализируемой пробе. По сравнению с классическими методами они имеют ряд преимуществ:

- значительно большую чувствительность;
- селективность;
- экспрессность;
- объективность;
- возможность автоматизации и компьютеризации процесса анализа.

Инструментальные методы анализа можно разделить на следующие группы:

1. оптические методы;
2. электрохимические методы;
3. хроматографические методы.

Оптические методы анализа в зависимости от характера взаимодействия вещества с электромагнитным излучением разделяются на:

- абсорбционные (основанные на измерении поглощения веществом светового излучения): атомно-абсорбционный анализ (спектрофотометрия пламени), молекулярно-абсорбционный анализ (колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия);
- эмиссионные (основаны на измерении интенсивности света, излучаемого веществом): флуориметрия, эмиссионный спектральный анализ и пламенная фотометрия.

Методы, основанные на взаимодействии светового излучения с суспензиями:

- турбидиметрия (основана на измерении интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией);
- нефелометрия (основана на измерении интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией).

Методы, основанные на явлении поляризации молекул под действием светового излучения:

- рефрактометрия (основана на измерении показателя преломления);
- поляриметрия (основана на измерении угла вращения плоскости поляризации поляризованного луча света, прошедшего через оптически активную среду);
- интерферометрия (основана на измерении сдвига интерференции световых лучей при прохождении их через кюветы с раствором вещества).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы анализа находят широкое применение в фармацевтическом анализе, как на стадии промежуточного операционного контроля, так и на стадии анализа готовых лекарственных средств.

Например, одним из методов оценки качества субстанций является ИК-спектроскопия. Метод является весьма чувствительным к наличию примесей в анализируемой пробе. Позволяет проводить анализ, как для жидких, так и для твердых веществ. Оптические методы анализа могут использоваться как для качественного анализа субстанций, так и для количественного определения действующего компонента в лекарственных средствах.

Методы атомной спектроскопии позволяют определять примеси определенных химических элементов в анализируемой пробе. Атомно-абсорбционная спектроскопия используется, в первую очередь, для определения микроскопических примесей тяжелых металлов, методы атомно-эмиссионной спектроскопии нашли свое применение в определении содержания, в первую очередь, щелочных и щелочноземельных металлов.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №9

Тема: ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Цель занятия: сформировать знания об общей характеристике и классификации инструментальных методов анализа, способах расчёта концентрации в инструментальных методах анализа; провести фотометрическое определение железа (III), основанное на реакции получения тиоцианатных комплексов.

Литература

[2] С. 314-340, [3] С. 234-264, [8] С. 104-166.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятия "спектрометрические методы анализа" и "спектр".
2. Классификация оптических методов анализа по характеру взаимодействия вещества с электромагнитным излучением.
3. Оптическая плотность. Молярный и удельный коэффициенты светопоглощения, связь между указанными коэффициентами. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
4. Монохроматическое и немонахроматическое излучение. Отклонения от основного закона светопоглощения. Влияние процессов ассоциации, ионизации, комплексообразования, гидролиза, таутомерии и т.д.
5. Классификация методов анализа, основанных на взаимодействии светового излучения с суспензиями.
6. Методы анализа, основанные на явлении поляризации молекул под действием светового излучения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) В ВИДЕ ТИОЦИАНАТ-
НОГО КОМПЛЕКСА

Максимальное поглощение тиоцианатных комплексов железа (III) наблюдается в интервале длин волн 470 - 485 нм, величина полуширины полосы поглощения составляет примерно 140 нм (410-550 нм), для координационных чисел по SCN^- от 1 до 6, что позволяет не учитывать влияние среднего лигандного числа в зависимости от концентрации ионов Fe^{3+} . Оптимальным светофильтром для измерения оптической плотности для данного случая является светофильтр с максимумом пропускания при 490 нм (490 ± 10 нм).

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50,00 мл последовательно вносят 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 и 3,00 мл стандартного раствора железа с концентрацией Fe(III) 100,0 мкг/мл. В каждую колбу прибавляют по 5 мл 10% раствора KSCN , доводят объём раствора водой до метки и перемешивают. Затем измеряют оптическую плотность (A) каждого раствора на фотоэлектроколориметре при светофильтре с максимумом пропускания 490 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Полученные результаты представляют в виде таблицы:

Данные для получения градуировочной зависимости

V , мл	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
$C_{\text{Fe}^{3+}}$, мкг/мл	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
A						

По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают уравнение зависимости $C = f(A)$ (обратное уравнение градуировочного графика). Расчёт уравнения и графическую интерпретацию полученных данных проводят с помощью электронных таблиц Excel или аналогичной компьютерной программы.

Уравнение градуировочного графика:

Определение массы железа (III) в пробе

Полученную пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, прибавляют 5 мл 10% раствора KSCN , доводят водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора в условиях, описанных выше. По рассчитанному обратному уравнению градуировочного графика определяют концентрацию Fe(III) в растворе (C_x , мкг/мл), а затем по формуле $m = C \cdot 50,0$ - массу Fe(III) в анализируемой пробе.

$C_x =$

$m =$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №10

Тема: АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Цель занятия: изучить основные принципы абсорбционных спектроскопических методов анализа; ознакомиться с аппаратурой, используемой для данного метода анализа; провести количественное определение раствора цианокобаламина и раствора фурацилина.

Литература

[2] С. 314-340, [3] С. 234-264, [8] С. 104-166.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Классификация абсорбционных методов анализа.
2. Принцип метода спектрофотометрии пламени. Факторы, влияющие на точность и воспроизводимость данного метода анализа.
3. Качественный и количественный анализ методом спектрофотометрии пламени. Аппаратура метода.
4. Колориметрия. Метод сравнения, стандартных серий, колориметрического титрования.
5. Фотоколориметрия. Однолучевая и двухлучевая схема фотоэлектроколориметров. Выбор светофильтров. Определение оптимальных условий выполнения фотометрической реакции.
6. Спектрофотометрия. Принцип метода, основные понятия, аппаратура, преимущества.
7. Основные методы определения концентрации растворов с помощью абсорбционной спектрофотометрии.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНОКОБАЛАМИНА

(Solutio Cyanocobalaminii pro injectionibus 0,02%)

И НИТРОФУРАЛА (Solutio Furacilini 0,02%)

1. Определение раствора цианокобаламина

Содержимое ампулы раствора цианокобаламина для инъекций количественно переносят в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводят водой до метки. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны 361 нм с толщиной слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют воду. Содержание цианокобаламина в миллиграммах в 1 мл препарата рассчитывают, используя удельный показатель поглощения, который равен 207:

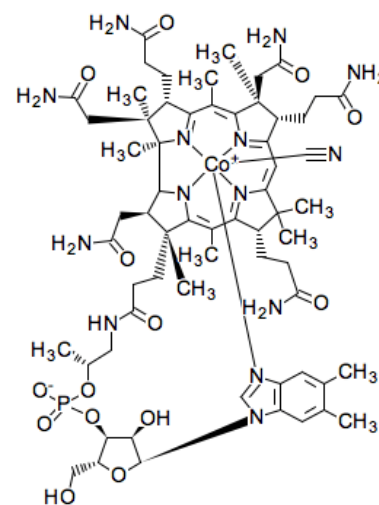
$$C_x, \text{ мг/мл} = \frac{A \cdot 10 \cdot V_1}{207 \cdot V} =$$

где A – оптическая плотность испытуемого раствора;

207 – удельный показатель поглощения чистого цианокобаламина безводного при длине волны 361 нм;

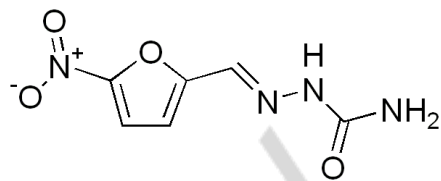
V – объем пробы, взятый для разведения, мл;

V_1 – конечный объем раствора, мл.



2. Определение нитрофура

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 1 мл стандартного раствора с содержанием лекарственного средства 0,15 мг/мл, 10 мл 0,1 М раствора NaOH и доводят до метки водой. Раствор выдерживают 20 мин, фотометрируют в кювете с $l = 1$ см со всеми светофильтрами и выбирают светофильтр, соответствующий максимальному поглощению. К 1 мл исследуемого раствора в мерной колбе вместимостью 50 мл прибавляют 10 мл 0,1 М раствора NaOH, перемешивают и доводят водой до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора (A) в такой же кювете с выбранным светофильтром. Концентрацию в растворе C_x (в мг/мл) вычисляют по формуле:



$$A_x =$$

$$A_{ст} =$$

$$C_x, \text{ мг/мл} = \frac{A_x \cdot C_{ст}}{A_{ст}} =$$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №11
Тема: ЭМИССИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Цель занятия: сформировать знания об общих принципах эмиссионной спектроскопии, использовании явлений флуоресценции для определения качественного и количественного состава веществ; провести флуориметрическое определение рибофлавина (витамина В₂).

Литература

[2] С. 341-352, [5] С. 265-278, [8] С. 237-248.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Флуориметрия. Закон Стокса. Стоксовое смещение, квантовый выход, энергетический выход. Флуоресценция и факторы, влияющие на ее интенсивность.
2. Качественный и количественный флуоресцентный анализ.
3. Принцип работы флуориметра. Методика измерения интенсивности флуоресценции.
4. Титрование с использованием люминесцентных индикаторов, люминесцентная хроматография.
5. Экстракционно-люминесцентный метод анализа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ, ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОЕ И РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

1. Флуориметрическое определение рибофлавина (Riboflavinum)

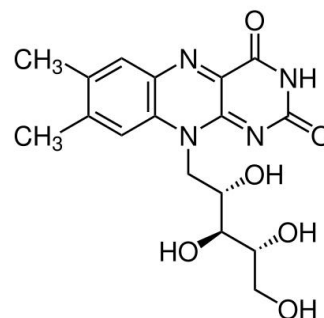
Выбор светофильтра. Первичный светофильтр должен пропускать ту часть спектра, которую поглощает определяемое вещество. Нейтральный раствор рибофлавина окрашен в желтый цвет и поглощает синюю часть спектра, поэтому в работе используют первичный светофильтр синего цвета. Вторичный светофильтр должен пропускать ту часть спектра, которую испускает определяемое вещество в результате флуоресценции.

Нейтральный раствор рибофлавина в воде флуоресцирует желто-зеленым светом, поэтому в работе используют вторичные светофильтры желто-зеленого цвета.

Работу выполняют на флуориметре (типа ЭФ-3-МА) с ртутной кварцевой лампой в качестве источника возбуждения УФ-света, снабженной несколькими светофильтрами. Цвета фильтров и области пропускания равны соответственно: синий – 400-489 нм, фиолетовый – 310-400 нм, голубой – 400-600 нм, желто-зеленый – 510-575 нм.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100,00 мл вносят 5,00 мл стандартного раствора рибофлавина, добавляют до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. Последовательно разбавляют полученный раствор в 10, 100, 1000 раз соответственно. Рассчитывают концентрацию полученного раствора и результаты заносят в таблицу:



Данные для получения градуировочной зависимости

V, мл	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
C _{рф} , мкг/мл	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
I						

По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают уравнение зависимости C от I.

Определение рибофлавина (витамина B₂) в пробе

Полученную пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Измеряют интенсивность флуоресценции полученного раствора в условиях, описанных выше. По рассчитанному обратному уравнению градуировочного графика определяют концентрацию рибофлавина в растворе (C_{рф}, мкг/мл) и с учетом разбавления рассчитывают массу анализируемого вещества в пробе.

Уравнение градуировочного графика:

$$C_{\text{рф}}, \text{ мкг/мл} =$$

$$m_{\text{рф}} =$$

2. Поляриметрическое определение раствора глюкозы (Glucosi solution pro injectionibus)

Объем лекарственного средства, эквивалентный 5 г глюкозы безводной переносят в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 0,2 мл раствора аммиака разбавленного и доводят водой до метки. Полученный раствор выдерживают в течение 30 минут и измеряют угол оптического вращения в поляриметрической трубке длиной 2 дм. Полученное значение угла вращения (α), в градусах, умноженное на 0,9477, соответствует количеству глюкозы безводной (C₆H₁₂O₆), в граммах, в объеме, взятом для количественного определения.

Рассчитывают содержание C₆H₁₂O₆ в 1 мл, в миллиграммах.

$$X, \text{ г} =$$

3. Рефрактометрическое определение раствора глюкозы (Glucosi solution pro injectionibus)

На призму рефрактометра наносят несколько капель воды и по шкале находят показатель преломления. Вытирают призму досуха, наносят на нее несколько капель испытуемого раствора и находят показатель преломления, который определяют 3-4 раза. Для расчета берут среднее значение из всех определений.

Содержание глюкозы рассчитывают по формуле:

$$X, \text{ г} = \frac{n - n_0}{0,00142 \cdot 100} =$$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №12
Тема: КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №5
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Цель занятия: сформировать целостное представление о классификации и общей характеристике физико-химических методов анализа, характеристике спектра электромагнитного излучения и использовании излучения различных длин волн в физико-химических методах анализа, аналитических возможностях абсорбционных и эмиссионных методов, обработке результатов спектроскопических исследований.

Литература

[5] С. 234-278, [8] С. 217-248.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Классификации спектроскопических методов. Спектры атомов и молекул; их особенности. Представление о полной энергии молекул как суммы электронной, колебательной и вращательной.
2. Основные законы поглощения электромагнитного излучения (Бугера) и закон излучения (Ломакина-Шейбе). Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого соединения. Молярный и удельный коэффициенты поглощения. Количественные характеристики светопоглощения: оптическая плотность и пропускание. Экспоненциальная и логарифмическая формы основного закона светопоглощения.
3. Схема атомно-эмиссионного спектрометра. Назначение и роль отдельных блоков эмиссионного спектрометра.
4. Атомизаторы: пламя, электрическая дуга, электрическая искра, индуктивно-связанная плазма. Рабочие характеристики атомизаторов, их преимущества и недостатки.
5. Спектральные помехи в методе АЭС: самопоглощение, фоновое излучение, наложение атомных спектральных линий. Способы их элиминирования.
6. Физико-химические помехи в методе АЭС. Влияние температуры атомизатора на полноту испарения и атомизации. Процессы ионизации и их влияние на интенсивность спектральных линий. Способы элиминирования физико-химических помех.
7. Регистрация спектров излучения: фотоэлектрическая и фотохимическая.
8. Метрологические характеристики и аналитические возможности АЭС: диапазон определяемых содержаний, чувствительность, селективность, воспроизводимость. Качественный атомно-эмиссионный анализ.
9. Методы количественного атомно-эмиссионного анализа. Метод градуировочного графика, метод добавок, метод внутреннего стандарта.
10. Схема атомно-абсорбционного спектрометра. Назначение и роль отдельных блоков спектрометра.
11. Источники излучения в методе ААС. Лампы с полым катодом: устройство, принцип работы, достоинства и недостатки.
12. Атомизаторы в методе ААС. Пламена, электротермические атомизаторы.
13. Основы аналитики атомной абсорбции. Взаимосвязь интенсивности излучения с концентрацией вещества.

14. Спектральные помехи в методе ААС. Излучение фона и способы его элиминирования. Поглощение фона и способы его коррекции: дейтериевая коррекция и коррекция на основе эффекта Зеемана.

15. Физико-химические помехи в ААС. Неполнота атомизации и ионизация. Способы устранения физико-химических помех.

16. Аналитические возможности ААС. Диапазон определяемых содержаний, чувствительность, нижний предел обнаружения, селективность. Сравнительная характеристика аналитических возможностей АЭС и ААС.

17. Метод холодного пара. Устройство прибора. Подготовка пробы. Методика проведения анализа. Применение. Аналитические характеристики метода.

18. Метод генерации гидридов. Устройство прибора. Подготовка пробы. Методика проведения анализа. Применение. Аналитические характеристики метода.

19. Взаимосвязь строения вещества и его светопоглощения. Хромофорные группы, ауксохромные группы, батохромное и гипсохромное, гипохромное и гиперхромное смещения.

20. Колориметрия. Поглощенный и дополнительный цвета видимого спектра. Методы визуальной колориметрии (метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок, метод разбавления) и ее использование в анализе различных объектов.

21. Фотоэлектродиметрия. Используемые приборы. Аналитические возможности и области применения фотоэлектродиметрии.

22. Спектрофотометрия. Аналитические возможности, используемые приборы, монохроматоры, источники излучения.

23. Метрологические характеристики спектрофотометрии (чувствительность, нижний предел обнаружения, линейность, воспроизводимость, селективность) и ее практическое использование.

24. Качественный и количественный молекулярно-абсорбционный анализ. Метод градуировочного графика, метод добавок, метод ограничивающих растворов, метод внутреннего стандарта. Фотометрическое титрование.

25. Люминесцентный анализ. Классификация видов люминесценции. Механизм спонтанной люминесценции. Энергетические переходы в молекулах (диаграмма Яблонского). Флуоресценция и фосфоресценция.

26. Устройство приборов для люминесцентного анализа. Закон Стокса-Ломеля. Закон Вавилова. Правило зеркальной симметрии Левшина. Тушение люминесценции.

27. Количественный флуоресцентный анализ, возможности и области применения.

28. ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия и их сравнительная характеристика.

29. Нефелометрия и турбидиметрия. Устройство приборов. Количественный анализ. Недостатки и достоинства методов. Турбидиметрическое титрование. Применение.

30. Рефрактометрия. Показатель преломления. Факторы, влияющие на показатель преломления. Виды и устройство рефрактометров. Качественный и количественный анализ.

31. Поляриметрия. Поляризованный свет. Удельное вращение. Факторы, влияющие на вращение света веществом. Устройство поляриметра. Право- и левовращающие вещества. Качественный и количественный анализ.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографические методы анализа нашли широкое применение в фармацевтическом анализе, так как имеют ряд преимуществ: возможность проводить одновременно разделение, идентификацию и количественное определение веществ, что является неоспоримым преимуществом в анализе лекарственных средств. К недостаткам хроматографических методов можно отнести дорогостоящее оборудование и трудоемкую пробоподготовку.

Методы газовой хроматографии используются для идентификации и количественного анализа летучих веществ. Преимуществом газовой хроматографии является сравнительно небольшая стоимость оборудования, возможность анализа малых объемов пробы, высокая селективность и точность. Возможности газовой хроматографии расширились за счет использования масс-спектрометра в качестве детектора. К недостаткам газовой хроматографии можно отнести требования к летучести и к термической устойчивости определяемых веществ.

Методы тонкослойной хроматографии (ТСХ) используются для качественного анализа растительного сырья и лекарственных средств. В отличие от остальных хроматографических методов методы планарной хроматографии не требуют дорогостоящего инструментального исполнения, но возможность количественного анализа в данном методе несколько ограничена.

Методы высокоэффективной жидкостной хроматографии становятся наиболее востребованными, так как имеют ряд преимуществ. Отпадают требования к летучести и термоустойчивости, существует возможность выбора способа детектирования.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №13

Тема: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Цели занятия: сформировать знания об общей характеристике и сущности хроматографических методов анализа, принципах хроматографического разделения; провести разделение и идентификацию смеси аминокислот методом бумажной хроматографии; выполнить расчеты, связанные с хроматографическими методами анализа.

Литература

[2] С. 353-365, [3] С. 13-62, [7] С. 167-212.

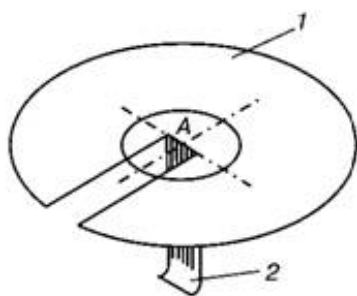
Вопросы для подготовки к занятию

1. Хроматография. Принцип метода. Классификация хроматографических методов.
2. Хроматографические параметры: основные характеристики внешней хроматограммы, характеристики удерживания и разделения веществ, используемых для качественного и количественного определения веществ.
3. Теории хроматографического разделения. Теория хроматографических тарелок. Кинетическая теория (теория Ван-Деемтера).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
РАЗДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

На диске хроматографической бумаги ($d = 12$ см) размечают карандашом сектора. Наносят по 2 мкл образцов стандартных растворов аминокислот (0,6% раствор глутаминовой кислоты и 0,5% раствор лейцина) и смесь неизвестных аминокислот на расстоянии 1 см от центра хроматографического диска. Высушивают бумажный диск с образцами на воздухе.

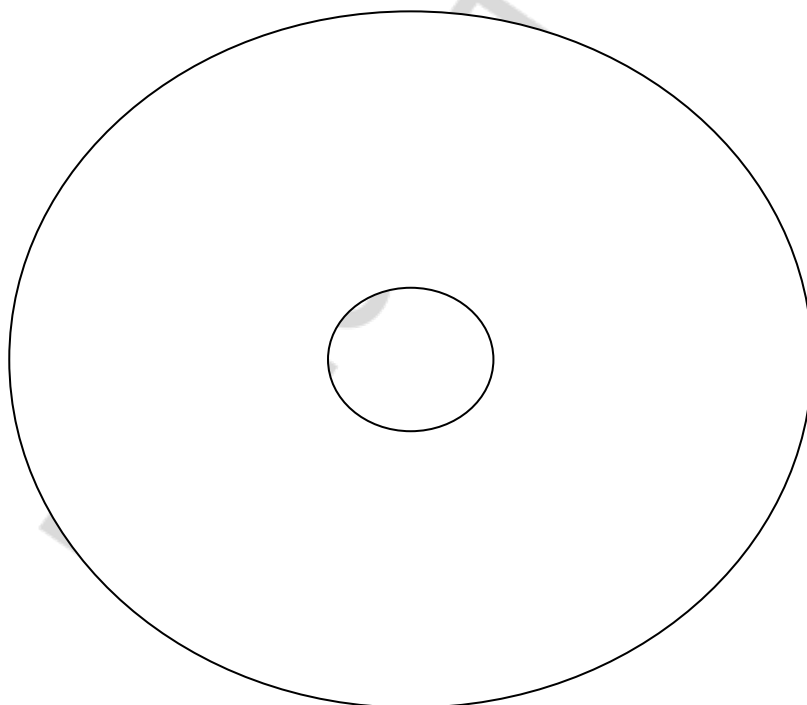
Для того чтобы поступал растворитель, из круга вырезают "фитиль" - полоску шириной 2-3 мм и укорачивают ее до длины 3 см. Помещают диск в хроматографическую камеру (чашку Петри) так, чтобы ножка была погружена в органический растворитель (бутанол : уксусная кислота : вода, 5 : 1 : 4). Когда фронт растворителя пройдет 5-6 см, извлекают хроматограмму из камеры и тщательно обводят карандашом образовавшийся фронт растворителя.



- 1 – диск хроматографической бумаги;
- 2 - "фитиль" для подачи растворителя;
- A – место нанесения капель.

Диск высушивают в сушильном шкафу при 60-80°C. Опрыскивают раствором нингидрина (с помощью пульверизатора) и высушивают до проявления пятен аминокислот.

Рассчитать значение R_f для каждой аминокислоты, вклеить полученную хроматограмму или зарисовать её.



$$R_{f \text{ Glu}} =$$

$$R_{f \text{ Leu}} =$$

$$R_{f 1} =$$

$$R_{f 2} =$$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №14

Тема: ГАЗОВАЯ (ГАЗОЖИДКОСТНАЯ) ХРОМАТОГРАФИЯ

Цель занятия: сформировать знания о характеристике и сущности газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии (ГЖХ), принципах хроматографического разделения и причинах размывания хроматографических пиков, теориях хроматографического разделения - хроматографических тарелок и кинетической теории (уравнение Ван-Деемтера); выполнить расчеты, связанные с результатами газохроматографических методов анализа; провести хроматографическое определение смеси "ацетон-гексан-бензол".

Литература

[8] С. 280-283.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Сущность метода газожидкостной хроматографии.
2. Схема газожидкостного хроматографа.
3. Параметры удерживания. Время удерживания, время выхода, исправленное время удерживания, относительное время удерживания, объем удерживания. Коэффициенты удерживания и емкости.
4. Параметры разделения. Эффективность колонки. Степень разделения. Коэффициент разделение и число теоретических тарелок. Высота, эквивалентная теоретической тарелке.
5. Влияние температуры на разделение компонентов смеси.
6. Методы обработки хроматограмм.
7. Метод расчета количественного состава смеси по данным хроматографического анализа.
8. Использование ГЖХ в фармакопейном анализе при контроле качества субстанций и лекарственных форм.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

АНАЛИЗ СМЕСИ "АЦЕТОН-ГЕКСАН-БЕНЗОЛ" МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сначала хроматографируют эталонные вещества с использованием хроматографического шприца на 1 мкл (10^{-6} л). В испаритель хроматографа вводят 0,5 мкл ацетона и получают хроматограмму, на которой находится один пик ацетона. Определяют расстояние удерживания $l(A)$ и интенсивность пика ацетона. Аналогично получают данные для гексана $l(G)$ и бензола $l(B)$. Полученные данные заносят в таблицу.

Затем в тех же условиях хроматографируют полученную задачу, содержащую два или три вещества путем ввода в испаритель хроматографа 1 мкл смеси. По расстоянию удерживания $l(i)$ судят о природе веществ, находящихся в смеси. Используя метод одного стандарта для каждого из компонентов смеси, рассчитывают их содержание в смеси. Полученные результаты заносят в таблицу.

Расчет степени разделения веществ

Для двух пар веществ "ацетон-гексан" и "гексан-бензол" рассчитывают степень разделения веществ по формуле:

$$R_s(A/\Gamma) = \frac{\Delta\ell \cdot 2}{a(A) + a(\Gamma)} =$$

$$R_s(\Gamma/B) = \frac{\Delta\ell \cdot 2}{a(\Gamma) + a(B)} =$$

где $a(A)$, $a(\Gamma)$, $a(B)$ – ширина пиков у основания компонентов, мм.

Расчет эффективности колонки

На основании времен выхода каждого из компонентов (в секунду) и ширины пика у основания рассчитывают число теоретических тарелок (т.т.) колонки (n) и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ) (H) по формулам:

$$n = 5,545(\ell / a_{1/2})^2$$

$$H = L / n$$

где $a_{1/2}$ – ширина пика компонента на середине его высоты, мм;

L – длина хроматографической колонки, мм.

Данные заносят в таблицу:

Эталон	Расстояние удерживания, мм	Анализируемая смесь	Расстояние удерживания $\ell(i)$, мм	Ширина пика на середине высоты $a_{1/2}(i)$, мм	Степень разделения веществ	Число т.т. $n(i)$	ВЭТТ, $H(i)$, Мм
Ацетон		Пик 1			$R_s(A/\Gamma)$		
Гексан		Пик 2			$R_s(\Gamma/B)$		
Бензол		Пик 3					

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №15

Тема: ЖИДКОСТНАЯ КОЛОНОЧНАЯ И ЖИДКОСТНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Цель занятия: сформировать знания о характеристике и сущности жидкостной хроматографии, основных принципах высокоэффективной жидкостной хроматографии, устройстве и принципе работы жидкостного хроматографа, основных закономерностях, лежащих в основе методов жидкостной хроматографии: адсорбционной, ионообменной, эксклюзионной; выполнить расчеты, связанные с результатами методов тонкослойной хроматографии.

Литература

[2] С. 378-389, [8] С. 249-264.

Вопросы для подготовки к занятию

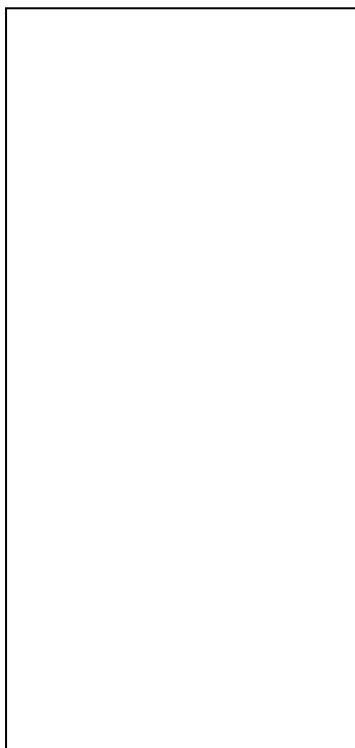
1. Общая характеристика метода жидкостной тонкослойной хроматографии. Принцип и основные понятия.
2. Материалы и растворители, применяемые в тонкослойной хроматографии.
3. Техника эксперимента в тонкослойной хроматографии. Основные этапы получения хроматограммы. Подготовка хроматографической камеры и пластин. Нанесение растворов анализируемых веществ. Проявление хроматограмм и вычисление хроматографических констант.
4. Способ идентификации веществ на хроматограмме с применением стандартных веществ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ХИМИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Сироп шиповника (5 мл) перемешивают с 5 мл ацетона. Отделяют ацетоновый (верхний) слой и затем упаривают его на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 3 капли 70% спирта этилового. Полученный раствор (0,01 мл) наносят микропипеткой на линию старта пластинки "Силуфол". Рядом наносят 0,1% раствор аскорбиновой кислоты стандартного образца. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, которая предварительно насыщается смесью растворителей: н-бутанол : уксусная кислота : вода (4:1:2). Хроматографируют восходящим способом. Когда фронт растворителей пройдет около 10 см, пластинку вынимают из камеры и сушат на воздухе в течение 5 минут. На светлом флуоресцирующем фоне на уровне фиолетового пятна стандарта обнаруживается пятно фиолетового цвета с величиной R_f около 0,5. Хроматограмму проявляют раствором 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия. На розовом фоне аскорбиновая кислота обнаруживается в виде белого пятна с величиной R_f около 0,5.

Зарисуйте полученную хроматограмму.



Вывод:

РЕПОЗИТОРИЙ БГМУ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа не получили такого широкого распространения, как оптические и хроматографические методы анализа. Применение электрохимических методов в количественном анализе основано на использовании зависимостей величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разность электрических потенциалов, ток, количество электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе, участвующего в данном электрохимическом процессе.

В фармацевтическом анализе наиболее часто используются методы потенциометрии и полярографии. Например, при помощи стеклянного ионселективного электрода проводят потенциометрическое титрование различных кислот и оснований, а также проводят определение рН различных растворов. Полярографические методы анализа используются для определения салициловой кислоты, норсульфазола, витамина В₁, алкалоидов, фолиевой кислоты, келлина в порошке и таблетках, никотинамида, пиридоксина гидрохлорида, препаратов мышьяка, гликозидов сердечного действия, а также различных примесей в лекарственных средствах.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №16

Тема: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Цель занятия: сформировать знания об общей характеристике и сущности электрохимических методов анализа, устройстве и принципах работы электродов, используемых при потенциометрическом определении величины рН; выполнить расчеты, связанные с электрохимическими методами анализа; провести потенциометрическое определение рН водных растворов сильных и слабых кислот и оснований.

Литература

[2] С. 378-389, [8] С. 249-264.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Виды и классификации электрохимических методов анализа.
2. Сущность методов без протекания электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки.
3. Основные принципы методов с протеканием электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки в отсутствие тока и под действием тока.
4. Потенциометрический метод анализа. Принцип работы, классификация и основные характеристики ионселективных электродов. Обнаружение конечной точки титрования с использованием кривой титрования, ее производных и методом Грана.
5. Виды кондуктометрии, область их применения. Понятие удельной и эквивалентной электропроводности раствора, связь между ними.
6. Факторы, влияющие на электропроводность.
7. Кондуктометрическое титрование смесей. Виды кривых кондуктометрического титрования.
8. Высокочастотное кондуктометрическое титрование.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ
КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КИСЛОТ

1. Определение ионов водорода в растворе методом прямой потенциометрии основано на измерении электродвижущей силы гальванического элемента, в котором индикаторным электродом является стеклянный электрод, а электродов сравнения – хлоридсеребряный электрод. ЭДС такой цепи описывается уравнением:

$$E = K - 0,059 \text{ рН}$$

где постоянная K зависит от материала мембраны и природы электрода сравнения.

Для выполнения работы из стандарт-титров (фиксаналов) готовят по стандартной процедуре, описанной ранее, 0,1 М растворы HCl , H_2SO_4 , а также используют заранее приготовленные 0,1 М растворы H_3PO_4 , CH_3COOH , HCOOH , CH_3COONa .

Измеряют ЭДС приготовленных растворов, тщательно промывая стакан (электрохимическую ячейку) и электроды дистиллированной водой перед заполнением ячейки каждым раствором. После установления показаний результаты определения записывают в таблицу:

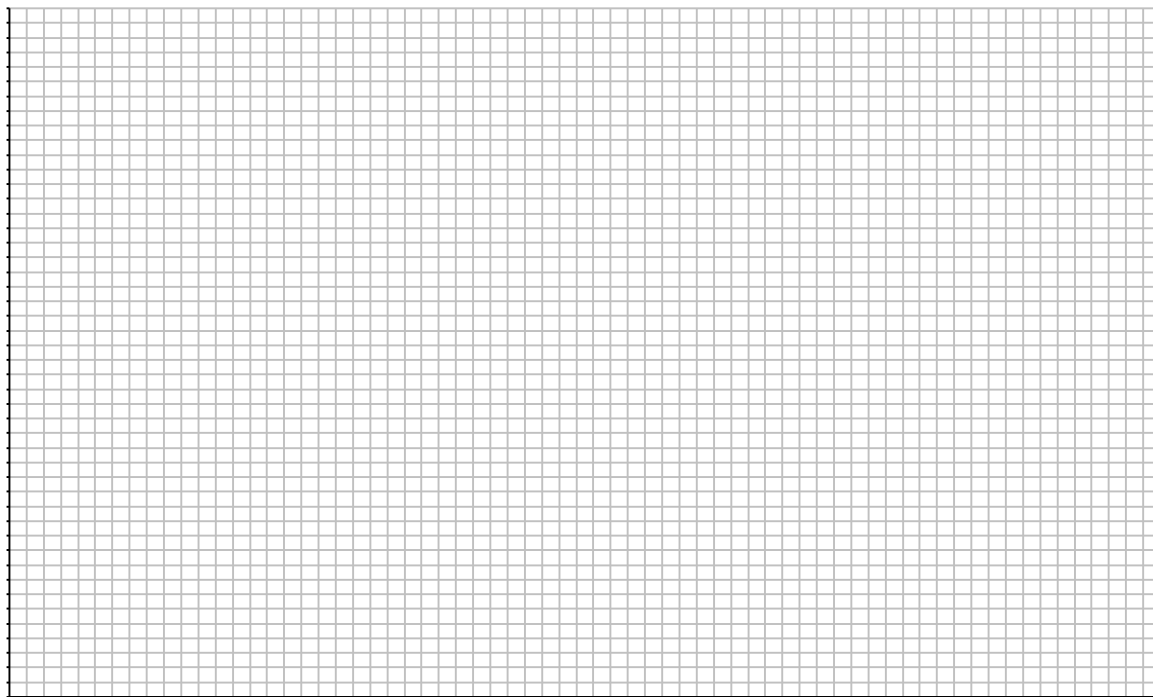
№ п/п	Раствор	рН
	HCl	
	H_2SO_4	
	H_3PO_4	
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOOH}$	
	CH_3COONa	
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	
	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	NaOH	

2. Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии методом калибровочного графика

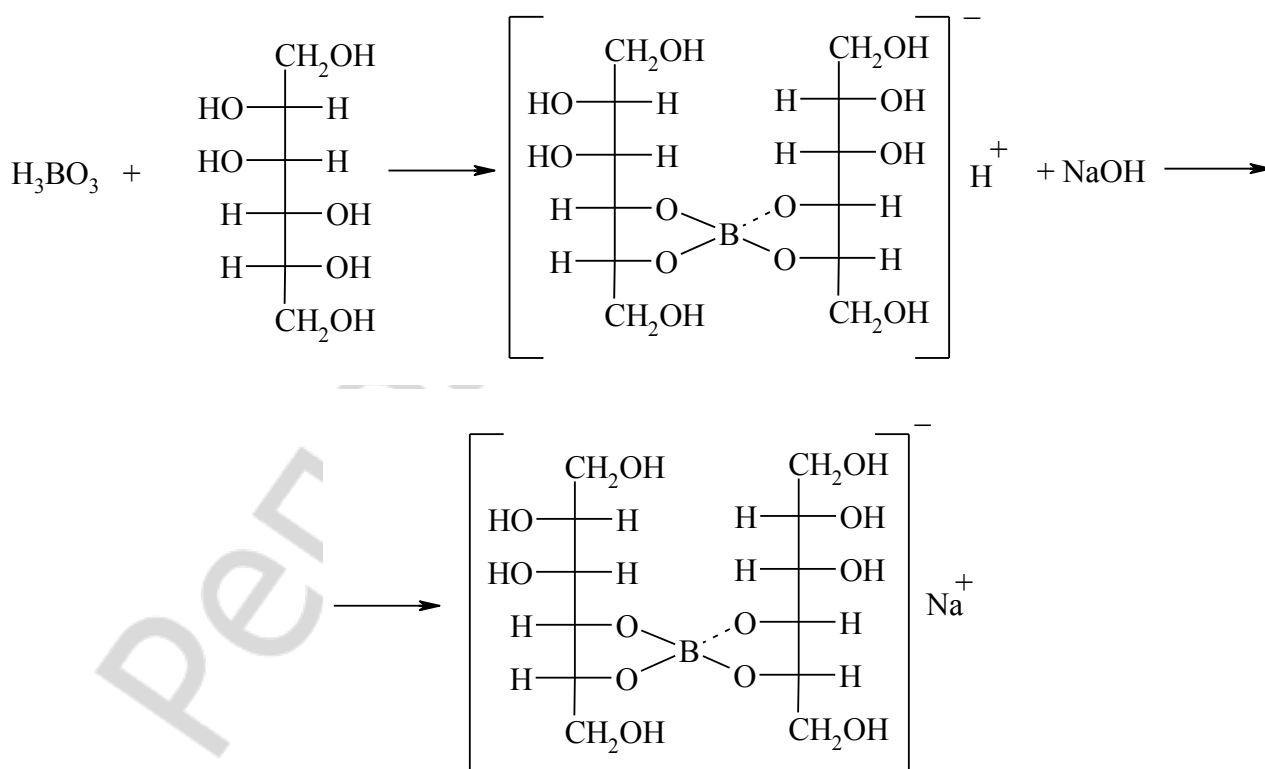
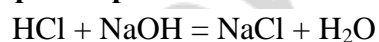
Готовят серию 100 мл эталонных растворов HCl , имеющих следующие концентрации: 0,001 М, 0,01 М, 0,1 М, 1 М. Концентрация и ионная сила не должны сильно отличаться от концентрации и ионной силы анализируемого раствора, в этом случае уменьшаются ошибки определения. Ионную силу всех растворов поддерживают постоянной путем введения индифферентного электролита NaCl , концентрация которого во всех растворах должна быть одинаковой путем введения 0,9 г NaCl на каждые 100 мл раствора.

Измеряют рН эталонных растворов, тщательно промывая стакан (электрохимическую ячейку) и электроды дистиллированной водой перед заполнением ячейки каждым раствором и строят калибровочный график в координатах ЭДС – $\lg C_{\text{HCl}}$. Получают раствор HCl неизвестной концентрации и по калибровочному графику определяют концентрацию раствора с неизвестной концентрацией кислоты.

Концентрация исследуемого раствора:



3. Потенциометрическое титрование смеси хлористоводородной и борной кислот при их совместном присутствии в растворе



Подготовить рН-метр к работе в соответствии с техническим описанием прибора.

В подготовленный стакан для титрования помещают магнитную мешалку, вносят аликвоту (10 мл) анализируемого раствора и разбавляют небольшим количеством воды с учетом правила погружения стеклянного рН-электрода. Стакан с титруемым раствором устанавли-

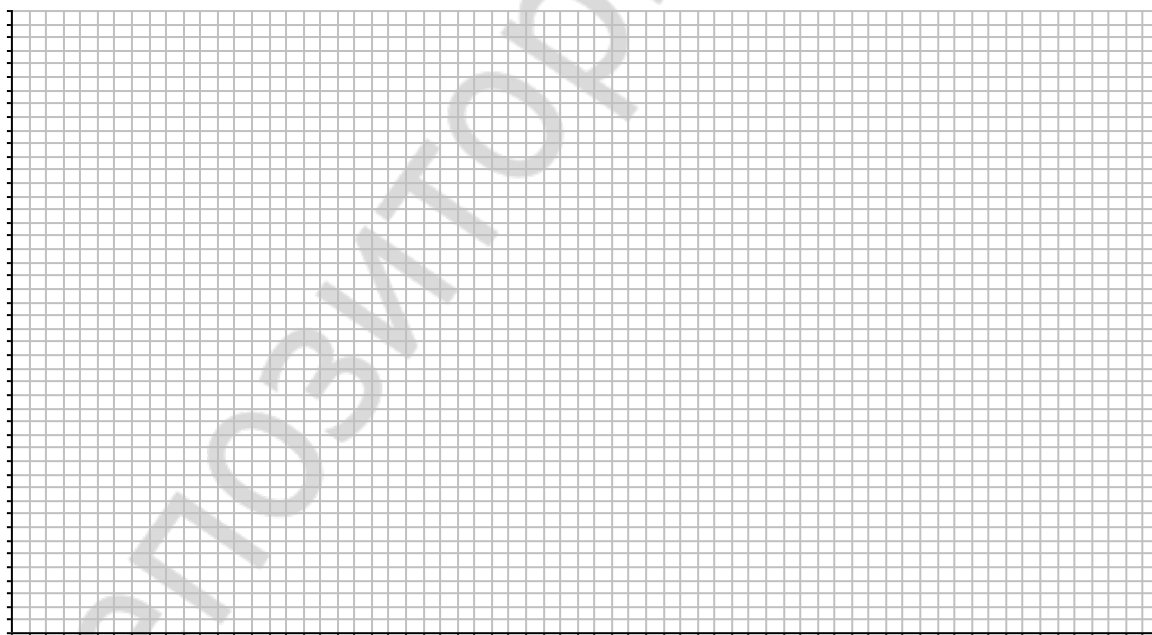
вают на мешалку и погружают электрод в раствор, перемещая его с помощью держателя на штативе. Устанавливают бюретку в положение, удобное для титрования и включают магнитную мешалку.

Проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант равномерными порциями по 1 мл и измеряя рН после каждой партии титранта. Результаты заносят в таблицу:

V_{NaOH} , мл														
рН														
ΔpH														
$\Delta\text{pH}/\Delta V$														

По первому максимальному значению ΔpH обнаруживают первый скачок, соответствующий титрованию HCl , после очередной порции титранта после скачка титрования к раствору добавляют 1 г маннита. Записывают значение рН при данном объеме щелочи и продолжают титрование порциями по 1 мл NaOH до обнаружения второго резкого изменения рН (второго максимального ΔpH), соответствующего скачку титрования маннитоборной кислоты.

Выполняют точное титрование новой аликвоты раствора при тех же условиях, прибавляя титрант в области конечных точек титрования порциями по 0,1 мл. Результаты заносят в таблицу, выполняя дополнительные расчеты $\Delta\text{pH}/\Delta V$. Объемы первой и второй точек эквивалентности находят из дифференциальных кривых.



Используя найденные объемы щелочи, израсходованные на титрование HCl и H_3BO_3 , рассчитывают их содержание в полученном растворе (г/л).

$$X, \text{ г/л (HCl)} =$$

$$X, \text{ г/л (H}_3\text{BO}_3) =$$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №17

Тема: КОНДУКТОМЕТРИЯ. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ. КУЛОНОМЕТРИЯ

Цель занятия: сформировать знания об основных принципах кулонометрического, кондуктометрического и вольтамперометрического методов анализа.

Литература

[2] С. 378-389, [8] С. 249-264.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Кулонометрический метод анализа. Общая характеристика. Прямая кулонометрия. Практическое применение. Кулонометрическое титрование. Практическое применение.
2. Вольтамперометрический метод анализа. Полярография и собственно амперометрия. Условия, необходимые для вольтамперометрических измерений.
3. Полярографическая кривая. Полярографическая волна. Потенциал полуволны. Уравнение Ильковича. Применение полярографии в фармацевтическом анализе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Тема: ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРОТАВЕРИНА ГИДРОХЛОРИДА (Tab. Drotaverini hydrochloridi 0,04)

Взвешивают 10 таблеток дротаверина гидрохлорида 40 мг. Растирают таблетки и берут навеску эквивалентную средней массе одной таблетки. Навеску растворяют в мерной колбе на 500 мл в кислоте хлористоводородной 0,01 М и доводят объем растворителя до метки. Из полученного раствора отбирают 3 пробы по 25 мл, помещают в мерные колбы на 50 мл. Доводят раствор до метки 0,01 М HCl.

Параллельно готовят стандартный раствор с концентрацией 40 мг/л.

Измеряют значение потенциала в стандартном растворе и в трех пробах.

Рассчитывают содержание дротаверина гидрохлорида в таблетированной лекарственной форме:

$$E_{ст} = E^0 + 0,059 \lg [C_{ст}]$$

$$E_{ст} - E_x = 0,059 \lg \frac{[C_{ст}]}{[C_x]}$$

$$10^{\frac{E_{ст} - E_x}{0,059}} = \frac{[C_{ст}]}{[C_x]}$$

$$E_x = E^0 + 0,059 \lg [C_x]$$

$$\frac{E_{ст} - E_x}{0,059} = \lg \frac{[C_{ст}]}{[C_x]}$$

$$[C_x] = \frac{[C_{ст}]}{10^{\frac{E_{ст} - E_x}{0,059}}}$$

Вывод:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №18
Тема: КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №6
ХРОМАТОГРАФИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
ИТОГОВОЕ ЗАНЯТИЕ

Цель занятия: закрепить знания об общей характеристике и классификации хроматографических методов анализа, аналитических возможностях и применении в фармацевтическом анализе различных вариантов хроматографии, электрохимических методов анализа, проведении количественных расчетов на основе данных хроматографических методов анализа и электрохимических методов исследований. Сформировать знания об основных принципах радиохимических методов анализа; закрепить навыки выполнения экспериментальных работ по аналитической химии, изученных в ходе выполнения лабораторных работ в течение года.

Литература

[1] С. 111-144, 303-340, 379-404, 449-472, [2] С. 20-92, [4] С. 174-273, [9] С. 360-366, [11] С. 1167-1175.

Вопросы для подготовки к контрольной работе №6

1. Общая характеристика и теоретические основы хроматографических методов анализа. Принцип метода. Классификация хроматографических методов по типам подвижных фаз и по механизму взаимодействия сорбат-сорбент.

2. Хроматографические параметры удерживания и разделения. Приемы количественного определения в хроматографии (методы внутреннего стандарта, внешнего стандарта, внутренней нормализации).

3. Общая характеристика газовой хроматографии. Теории хроматографического разделения – теоретических тарелок и кинетическая теория (Ван-Деемтера).

4. Общая характеристика газовой хроматографии. Устройство и принцип работы газового хроматографа. Особенности газотвердофазной и газожидкостной хроматографии. Характеристика подвижных, неподвижных фаз и носителей. Аналитическое применение метода.

5. Жидкостная плоскостная хроматография. Бумажная и тонкослойная хроматография. Характеристика подвижных и неподвижных фаз. Анализ плоскостной хроматограммы. Практическое применение бумажной и тонкослойной хроматографии.

6. Ионообменная хроматография. Характеристика подвижных и неподвижных фаз. Ионообменное равновесие.

7. Общая характеристика жидкостной колоночной хроматографии. Полярность сорбата и неподвижной фазы, нормальная и обращенно-фазовая хроматография. Классификация методов жидкостной хроматографии по механизму разделения веществ. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Устройство и принцип работы жидкостного хроматографа. Практическое применение в фармацевтическом анализе.

8. Эксклюзионная хроматография. Механизм разделения. Характеристика используемых растворителей и носителей. Практическое применение в фармацевтическом анализе.

9. Понятие о комбинированных методах анализа. Масс-спектрометрия, типы масс-спектрометров. Хромато-масс-спектрометрия.

10. Общая характеристика и классификация электрохимических методов анализа. Характеристика электродов и принцип работы электрохимической ячейки. Поляризация электродов.

11. Кондуктометрический метод анализа. Теоретические основы. Измерение аналитического сигнала. Кондуктометрическое титрование. Понятие о высокочастотной кондуктометрии.

12. Потенциометрический метод анализа. Принцип работы, классификация и основные характеристики ионселективных электродов. Обнаружение конечной точки титрования с использованием кривой титрования, ее производных и методом Грана.

13. Кулонометрический метод анализа. Общая характеристика. Прямая кулонометрия. Практическое применение. Кулонометрическое титрование. Практическое применение.

14. Вольтамперометрический метод анализа. Полярография и собственно амперометрия. Условия, необходимые для вольтамперометрических измерений.

15. Полярографическая кривая. Полярографическая волна. Потенциал полуволны. Уравнение Ильковича. Применение полярографии в фармацевтическом анализе.

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общее обоснование использования радионуклидов в химическом анализе. Преимущества радиохимических аналитических методик.

2. Методы анализа, основанные только на использовании радионуклидов и комбинированные радиоаналитические и аналитические методики. Чувствительность радионуклидных методов анализа.

3. Выбор радиоактивного изотопа, радиоактивного соединения для конкретного анализа. Требования к химической, радиохимической и радионуклидной чистоте используемых для анализа.

4. Методы разделения, используемые при радиоаналитических определениях: осаждение и кристаллизация, экстракция, дистилляция, хроматография и др.

5. Метод изотопного разбавления. Метод изотопного обмена. Метод радиоактивных реагентов.

6. Радиометрическое титрование. Способы определения точки эквивалентности. Радиометрическое титрование с использованием реакций комплексообразования.

ПЕРЕЧЕНЬ ПРАКТИЧЕСКИХ НАВЫКОВ

1. Идентификация смеси 2 веществ, которая может состоять из следующих веществ: NH_4NO_3 , NH_4SCN , NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. Приготовление раствора HCl из фиксаля.

3. Приготовление и стандартизация раствора щелочи.

4. Определение гидроксида калия методом ацидиметрии.

5. Ацидиметрическое определение смеси NaOH и NaHCO_3 или смеси Na_2CO_3 и NaHCO_3 с использованием метилового оранжевого и фенолфталеина.

6. Определение хлорида аммония методом обратного титрования.

7. Приготовление и стандартизация раствора натрия эдетата.
8. Комплексометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии.
9. Приготовление и стандартизация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
10. Йодометрическое определение аскорбиновой кислоты и меди (II) сульфата.
11. Нитритометрическое определение новокаина и парацетамола.
12. Перманганатометрическое определение пероксида водорода.
13. Дихроматометрическое определение железа в соли Мора.
14. Фотометрическое определение Fe (III) в виде роданида.
15. Хроматографическое разделение аминокислот.
16. Потенциометрическое титрование смеси борной и хлористоводородной кислот.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. *Жебентяев, А. И.* Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. 2 изд. стер. Минск : Новое знание ; М. : ИНФРА-М, 2011. 542 с.
2. *Жебентяев, А. И.* Аналитическая химия : практикум / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. Минск : Новое знание ; М. : ИНФРА-М, 2013. 429 с.
3. *Жебентяев, А. И.* Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев. Минск : Новое знание ; М. : ИНФРА-М, 2013. 206 с.
4. *Жебентяев, А. И.* Тесты по аналитической химии : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / А. И. Жебентяев, С. Г. Дуксина, Н. Д. Яранцева. Витебск : ВГМУ, 2008. 176 с.
5. *Жерносек, А. К.* Аналитическая химия для будущих провизоров : учеб. пособие / А. К. Жерносек, И. Е. Талуть ; под ред. А. И. Жебентяева. Витебск : ВГМУ, 2003. 360 с.

Дополнительная

6. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия : практикум / Ю. Я. Харитонов, В. Ю. Григорьева. М. : ГЕОТАР-Медиа, 2009. 296 с.
7. *Харитонов, Ю. Я.* Примеры и задачи по аналитической химии : учеб. пособие / Ю. Я. Харитонов, В. Ю. Григорьева. М. : ГЕОТАР – Медиа, 2009. 304 с.
8. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа : практикум / Ю. Я. Харитонов, Д. Н. Джабаров, В. Ю. Григорьева. М. : ГЕОТАР – Медиа, 2012. 368 с.
9. *Методы химического анализа* : учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. 2-е изд. М. : Высш. шк., 2002. 494 с.
10. *Кристиан Г.* Аналитическая химия : В 2 т. Т. 2 / Г. Кристиан ; пер. с англ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 504 с.
11. *Государственная фармакопея Республики Беларусь* : В 3 т. Т.1. Общие методы контроля качества лекарственных средств / Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении ; под общ. ред. Г.В. Годовальникова. М. : Минский государственный ПТК полиграфии, 2006.
12. *Государственная фармакопея Республики Беларусь* : В 3 т. Т.2. Контроль качества лекарственных веществ и лекарственного растительного сырья / Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении ; под общ. ред. А. А. Шерякова. Молодечно : «Типография «Победа», 2008.
13. *Трифонова, А. Н.* Аналитическая химия : лабораторный практикум / А. Н. Трифонова, И. В. Мельситова. Минск : Высш. шк., 2013. 160 с.
14. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии : учеб. пособие / Ю. Ю. Лурье. М. : Химия, 1989. 454 с.
15. *Пилипенко, А. Т.* Аналитическая химия / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. М. : Химия, 1990. 480 с.
16. *Машковский, М. Д.* Лекарственные средства / М.Д. Машковский ; под ред. С. Д. Южакова. 15-е изд., перераб., испр. и доп. М. : Издательство Новая Волна, 2005. 1200 с.

Учебное издание

Лазарчук Оксана Александровна
Зайтуллаева Любовь Энверовна
Юрениа Александр Викторович и др.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

2-е издание, переработанное

Ответственная за выпуск О. Н. Ринейская
Компьютерная верстка А. В. Янушкевич

Подписано в печать 15.06.16. Формат 60×84/8. Бумага офсетная.

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 16,27. Уч.-изд. л. 6,35. Тираж 121 экз. Заказ 511.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный медицинский университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/187 от 18.02.14.

ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.