

**В. Н. БЕЛЯЦКИЙ, Л. Э. ЗАЙТУЛЛАЕВА,
О. Н. РИНЕЙСКАЯ**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

для студентов фармацевтического факультета
заочной формы обучения

Минск БГМУ 2016

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. Н. БЕЛЯЦКИЙ, Л. Э. ЗАЙТУЛЛАЕВА, О. Н. РИНЕЙСКАЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум
для студентов фармацевтического факультета
заочной формы обучения

3-е издание, переработанное



Минск БГМУ 2016

УДК 543(076.5) (075.8)
ББК 24.4 я73
Б43

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в качестве
практикума 01.12.2016 г., протокол № 3

Рецензенты: канд. фарм. наук, доц. Н. Д. Яранцева; канд. хим. наук, доц.
С. В. Ткачев

Беляцкий, В. Н.

Б43 Аналитическая химия : практикум для студ. фарм. ф-та заочной формы обучения /
В. Н. Беляцкий, Л. Э. Зайтуллаева, О. Н. Ринейская. – 3-е изд., перераб. – Минск :
БГМУ, 2016. – 84 с.

ISBN 978-985-567-618-9.

Содержит методические рекомендации для подготовки к лабораторным занятиям по аналитической
химии. В третьем издании (1-е вышло в 2014 году) переработаны указания к лабораторным занятиям.

Предназначен для студентов 2–4-го курсов фармацевтического факультета заочной формы обучения.

УДК 543(076.5) (075.8)
ББК 24.4 я73

Учебное издание

Беляцкий Владимир Николаевич
Зайтуллаева Любовь Энверовна
Ринейская Ольга Николаевна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

для студентов фармацевтического факультета заочной формы обучения

3-е издание, переработанное

Ответственная за выпуск О. Н. Ринейская
Компьютерная верстка Н. М. Федорцовой

Подписано в печать 02.12.16. Формат 60×84/8. Бумага офсетная.

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 9,76. Уч.-изд. л. 4,28. Тираж 72 экз. Заказ 749.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования

«Белорусский государственный медицинский университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,

распространителя печатных изданий № 1/187 от 18.02.2014.

Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.

ISBN 978-985-567-618-9

© Беляцкий В. Н., Зайтуллаева Л. Э., Ринейская О. Н., 2016
© УО «Белорусский государственный медицинский
университет», 2016

УЧЕБНО-УЧЕТНАЯ КАРТА

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

Учеб. неделя	Тема лабораторного занятия	Дата занятия	Оценка	Подпись преподавателя	Дата отработки
1.	<p>Введение в практикум. Общие вопросы аналитической химии. Химические методы обнаружения катионов первой – третьей аналитических групп катионов по кислотно-основной классификации.</p> <p><i>Лабораторная работа: Реакции обнаружения катионов первой-третьей аналитических групп по кислотно-основной классификации</i></p>				
2.	<p>Химическое равновесие. Протолитические равновесия. Буферные системы. Химические методы обнаружения катионов четвертой – шестой аналитических групп по кислотно-основной классификации.</p> <p><i>Лабораторная работа: Анализ смеси катионов третьей-шестой аналитических групп по кислотно-основной классификации. Анализ смеси катионов</i></p>				
3.	<p>Равновесия комплексообразования. Химические методы обнаружения анионов.</p> <p><i>Лабораторная работа: Реакции обнаружения анионов. Анализ смеси анионов</i></p>				
4.	<p>Равновесия «осадок – раствор». Анализ смеси неизвестных веществ.</p> <p><i>Лабораторная работа: Анализ смеси неизвестных веществ</i></p>				
5.	<p>Окислительно-восстановительные равновесия.</p> <p>Контрольная работа № 1: «Качественный анализ неорганических соединений. Основные типы равновесий в растворах: протолитические равновесия, равновесия комплексообразования, равновесия «осадок-раствор», окислительно-восстановительные равновесия</p>				
6.	<p>Пробоотбор и пробоподготовка. Гравиметрический метод анализа. Аналитическая химия и хемометрика. Статистическая обработка данных</p> <p><i>Лабораторная работа: Определение содержания кристаллогидратов сульфата магния в выданном образце</i></p>				

7.	<p>Титриметрические методы анализа. Виды лабораторной посуды. Кислотно-основное титрование. Комплексометрическое титрование.</p> <p><i>Лабораторная работа: Кислотно-основное титрование растворов HCl, NaOH, солей аммония и смеси карбоната и гидрокарбоната натрия</i></p>				
8.	<p>Осадительное титрование. Методы окислительно-восстановительного титрования.</p> <p><i>Лабораторная работа: Стандартизация раствора тиосульфата натрия. Йодометрическое определение пероксида водорода</i></p>				
9.	<p>Контрольная работа № 2: «Количественный анализ. Гравиметрия, титриметрия. Статистическая обработка результатов анализа».</p> <p>Инструментальные методы анализа. Общая характеристика спектроскопических методов анализа</p>				
10.	<p>Абсорбционные и эмиссионные методы анализа.</p> <p><i>Лабораторная работа: Фотометрическое определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса</i></p>				
11.	<p>Хроматографические методы анализа. Газовая и жидкостная хроматография.</p> <p><i>Лабораторная работа: Определение природы вещества методом тонкослойной хроматографии</i></p>				
12.	<p>Общая характеристика и классификация электрохимических методов анализа.</p> <p><i>Лабораторная работа: Потенциометрическое определение pH растворов. Потенциометрическое определение концентрации хлороводородной и борной кислот при их совместном присутствии.</i></p> <p>Контрольная работа № 3: «Физико-химические методы анализа и их применение в фармацевтическом анализе»</p>				

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 пропуса**.
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.

С требованиями кафедры ознакомлен(а) _____ 201__ г. _____
(подпись)

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 1

ТЕМА: ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ – ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

Цели занятия:

– *сформировать знания* о правилах работы в химической лаборатории, приемах выполнения аналитических реакций; о классификации видов анализа и методов аналитической химии; о систематическом и дробном анализе катионов I–III аналитических групп по кислотно-основной классификации; о влиянии ионной силы на активность электролитов; о константах химического равновесия;

– *приобрести умения* вычисления ионной силы растворов и коэффициентов активности; проведения реакций обнаружения катионов I–III аналитических групп; выполнение анализа смеси катионов I–III аналитических групп.

¹Литература

[1] С. 6–15, 68–87, 178–208; [2] С. 16–40; [4] С. 4–6, 27–57; [5] С. 6–30.

Теоретические вопросы для подготовки к занятию:

1. Правила работы в химической лаборатории
2. Предмет, задачи и основные понятия аналитической химии. Классификация видов и методов аналитической химии.
3. Типы классификации катионов: сульфидная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная.
4. Реакции обнаружения катионов I–III аналитических групп по кислотно-основной классификации. Дробный метод анализа.
5. Систематический метод анализа. Анализ смеси катионов I–III аналитических групп по кислотно-основной классификации.
6. Активность и коэффициент активности, ионная сила растворов.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию.

Ионная сила раствора рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^i C_i z_i^2,$$

где I — ионная сила раствора (подразумевается моль/л, обычно ее значения приводятся без указания размерности полученной величины), C — концентрация иона, моль/л, z — заряд иона.

Коэффициент активности (термодинамический):

$$y = \frac{\alpha}{C},$$

где y — коэффициент активности; α — активность (термодинамическая концентрация), моль/л; C — концентрация, моль/л.

Предельное уравнение Дебая–Хюккеля (выполняется до $I \leq 0,01$):

$$\lg y = -A z_i^2 \sqrt{I},$$

где A — коэффициент, зависящий от температуры и природы растворителя, его диэлектрической проницаемости ($A = 0,511$ при $T = 298$ К, давлении равному атмосферному).

¹ Список литературы см. на с. 83.

Расширенное уравнение Дебая–Хюккеля (выполняется при $0,01 < I \leq 0,1$):

$$\lg y = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}},$$

где $B \cdot a$ — коэффициент, во многих случаях который можно принять равным 1;
Уравнение Дэвиса ($0,1 < I < \sim 1$):

$$\lg y = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right]$$

Произведение $0,2 \cdot I$ учитывает некоторые факторы, влияющие на коэффициент активности, такие как образование ионных пар, изменение диэлектрической проницаемости раствора по сравнению с растворителем и т. д.

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Раствор содержит 0,02 М HCl и 0,02 М NaCl. Рассчитать активность катионов Na^+ и H^+ (H_3O^+) в растворе.

Решение. Кислота хлороводородная и натрия хлорид являются сильными электролитами, поэтому диссоциированы в растворе практически нацело. Тогда концентрации ионов будут равны:

$$C_{\text{H}^+} = 0,02 \text{ М}; C_{\text{Na}^+} = 0,02 \text{ М}; C_{\text{Cl}^-} = 0,02 \text{ М} + 0,02 \text{ М} = 0,04 \text{ М}.$$

Для бинарных электролитов, образованных однозарядными ионами, ионная сила совпадает с суммой их молярных концентраций.

Тогда, после подстановки значений в формулу для расчета ионной силы, получаем:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} C_{\text{H}^+} z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2 = 0,04.$$

С учетом полученного значения ионной силы для расчета коэффициентов активности ионов будем использовать расширенное уравнение Дебая–Хюккеля.

Для гидратированного иона Na^+ радиус ионной атмосферы $a = 4 \text{ \AA}$, значение коэффициента $B = 0,328$, тогда:

$$\lg y_{\text{Na}^+} = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{0,04}}{1+0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,04}} \right) = -0,511 \cdot 1 \cdot \frac{0,2}{1,26} = -0,081;$$

$$y_{\text{Na}^+} = 10^{-0,081} = 0,83;$$

$$\alpha_{\text{Na}^+} = y_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Na}^+} = 0,83 \cdot 0,02 = 0,0166.$$

Для гидратированного протона H_3O^+ радиус ионной атмосферы $a = 9 \text{ \AA}$, тогда:

$$\lg y_{\text{H}^+} = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{0,04}}{1+0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,04}} \right) = -0,511 \cdot 1 \cdot \frac{0,2}{1,59} = -0,064;$$

$$y_{\text{H}^+} = 10^{-0,064} = 0,86;$$

$$\alpha_{\text{H}^+} = y_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+} = 0,86 \cdot 0,02 = 0,0176.$$

Письменные задания

Заполните таблицы:

Первая аналитическая группа катионов

Определяемый катион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
Li ⁺	Na ₂ CO ₃		
	Na ₂ HPO ₄		
	NaF		
Na ⁺	K[Sb(OH) ₆]		
	метоксифенил-уксусная кислота		
	цинк-уранил-ацетат		
K ⁺	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]		
	NaHC ₄ H ₄ O ₆		
	Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]		
NH ₄ ⁺	NaOH		
	реактив Несслера		

Вторая аналитическая группа катионов

Определяемый катион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
Ag ⁺	NaOH		
	NH ₃		
	NaCl		
	NaBr		
	NaI		
	K ₂ CrO ₄		
	Na ₂ HPO ₄		
	формальдегид		
Pb ²⁺	NaOH		
	NH ₃		

	NaCl		
	NaBr		
	NaI		
	K ₂ CrO ₄		
Hg ₂ ²⁺	NaOH		
	NH ₃		
	NaCl		
	NaI		
	K ₂ CrO ₄		
	SnCl ₂		

Третья аналитическая группа катионов

Определяемый катион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
Ca ²⁺	H ₂ SO ₄		
	Na ₂ CO ₃		
	NH ₄ C ₂ O ₄		
	K ₄ [Fe(CN) ₆]		
	Глиоксаль-бис-(2-гидроксианил)		
Sr ²⁺	H ₂ SO ₄		
	Na ₂ CO ₃		
	NH ₄ C ₂ O ₄		
	родизонат натрия		
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄		
	Na ₂ CO ₃		
	NH ₄ C ₂ O ₄		
	родизонат натрия		
	K ₂ CrO ₄		
	K ₂ Cr ₂ O ₇ , pH 5		

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ – ТРЕТЬЕЙ
АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

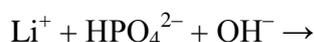
Задания:

1. Выполните предложенные ниже реакции обнаружения катионов первой – третьей аналитических групп.
2. Закончите схемы реакций с указанием условий их протекания (рН, температура, катализаторы) и расставьте, где необходимо, коэффициенты.
3. Укажите аналитический эффект каждой реакции (изменение цвета, выпадение осадка, выделение газа и др.)

1. Реакции обнаружения катионов первой аналитической группы (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+)

Определение катиона Li^+

Реакция с натрия гидроортофосфатом. В пробирку вносят 3 капли раствора соли лития (1), прибавляют столько же капель концентрированного раствора аммиака ²(*) и 5 капель раствора Na_2HPO_4 (9). Через 5 минут выпадает белый мелкокристаллический осадок:



Определение катиона Na^+

Реакция с калия гексагидроксиантимонатом (V) (калия пироантимонатом). В пробирку вносят 3 капли раствора NaCl (46) 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 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



Микрокристаллоскопическая реакция с цинкуранилацетатом. На предметное стекло наносят каплю раствора NaCl (46), слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата (*). Через 2 мин наблюдают под микроскопом образование желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов:



Определение катиона K^+

Реакция с натрия гексанитрокобальтатом (III) (натрия кобальтинитритом). В пробирку вносят 2 капли концентрированного раствора соли калия (4) и 2 капли свежеприготовленного концентрированного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (*). Выпадает желтый осадок $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Если осадок не образуется, то потирают внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой:



Реакция с натрия гидротартратом. В пробирку вносят 3 капли раствора соли калия (4), 2 капли раствора кислоты винной (10) и 2 капли CH_3COONa (20) и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Через некоторое время образуется белый кристаллический осадок калий-натрий тартрата (калий-натрий виннокислого):



² Реактивы, отмеченные звездочкой (*), находятся в вытяжном шкафу.

Определение катиона NH_4^+

Реакция с реактивом Несслера — смесью раствора калия тетраiodомеркурата (II) с калия гидроксидом. К 2 каплям раствора соли аммония (7) прибавляют 2 капли реактива Несслера (12). Выпадает аморфный красно-бурый осадок:



2. Реакции обнаружения катионов второй аналитической группы (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

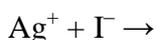
Действие группового реагента. Водный раствор кислоты хлористоводородной (HCl) осаждает из водных растворов катионы второй аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде хлоридов: серебра AgCl , ртути (I) Hg_2Cl_2 и свинца PbCl_2 .

Определение катиона Ag^+

Реакция с калия хроматом. В пробирку вносят 2 капли раствора AgNO_3 (13), прибавляют 1 каплю раствора K_2CrO_4 (18). Реакцию проводят в нейтральной среде, так как в кислой среде осадок растворяется, а в щелочной среде образуется осадок Ag_2O :



Растворимые галогениды. Хлорид-, бромид- и иодид-ионы образуют с ионами серебра малорастворимые соединения. В одну пробирку вносят 2 капли раствора NaCl (46), в другую — столько же капель раствора KBr (5), в третью — столько же капель раствора KI (6). В каждую пробирку добавляют по 3–5 капель раствора серебра нитрата AgNO_3 (13). Наблюдается помутнение растворов и выпадение осадков AgCl (белого), AgBr (светло-желтого) и AgI (желтого):



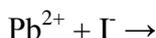
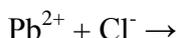
Осадок серебра хлорида хорошо растворяется в растворе аммиака, серебра бромиды — незначительно, а серебра йодида — не растворяется, однако все галогениды серебра хорошо растворяются в растворах натрия тиосульфата.

Определение катиона свинца Pb^{2+}

Реакция с калия хроматом. В пробирку вносят 2 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (14), 2 капли раствора натрия ацетата (20) и 3 капли раствора K_2CrO_4 (18). Выпадает желтый кристаллический осадок свинца хромата:



Растворимые галогениды образуют с ионами свинца (II) малорастворимые соединения: PbCl_2 (белый), PbBr_2 (бледно-жёлтый) и PbI_2 (жёлтый). В три пробирки вносят по 3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (14). В первую пробирку прибавляют 3 капли раствора NaCl (46), а во вторую — 3 капли раствора KBr (5), в третью — 3 капли раствора KI (6). Выпадают белый, бледно-желтый и желтый осадки свинца галогенидов соответственно. Осадки свинца (II) галогенидов растворимы в горячей воде и в присутствии избытка галогенид-ионов:



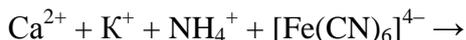
3. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Действие группового реагента. Водный раствор H_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ осаждает из водных растворов катионы третьей аналитической группы в виде малорастворимых в воде сульфатов.

Определение катиона Ca^{2+}

Реакция с калия гексацианоферратом (II).

В пробирку вносят 3 капли насыщенного водного раствора CaCl_2 (15), 2 капли раствора аммиака (*). Нагревают раствор до кипения и прибавляют 5 капель свежеприготовленного насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (23). Выпадает белый кристаллический осадок (в присутствии аммония солей образуется менее растворимая соль):



Определение катиона Sr^{2+}

Реакция с «гипсовой водой». В пробирку вносят 4 капли раствора SrCl_2 (16), прибавляют 5 капель «гипсовой воды» (56), нагревают на водяной бане и оставляют на 10–15 минут. Постепенно выделяется белый осадок стронция сульфата:

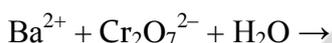


Реакция с аммония оксалатом. В пробирку вносят 3 капли раствора SrCl_2 (16) и прибавляют 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (22). Выпадает белый кристаллический осадок кальция оксалата, способный растворяться в минеральных и уксусной кислотах:



Определение катиона Ba^{2+}

Реакция с калия хроматом и калия дихроматом. В пробирку вносят 2 капли раствора BaCl_2 (17), 3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (19) и 0,5 мл ацетатного буферного раствора с pH 5 (60). Выпадает осадок хромата бария желтого цвета. Хроматы стронция и кальция при таком pH в осадок не выпадают:



Перевод бария сульфата в бария карбонат и ацетат. Бария сульфат, а также нерастворимые сульфаты щелочноземельных металлов переводят в раствор при кипячении с насыщенным раствором Na_2CO_3 (мокрый способ). В пробирку вносят 2 капли раствора BaCl_2 (17), прибавляют по каплям раствор H_2SO_4 (59). Выпадает белый мелкокристаллический осадок бария сульфата. В пробирку с осадком приливают насыщенный раствор Na_2CO_3 (8) и нагревают на пламени спиртовки. Жидкость над осадком сливают. Процедуру повторяют несколько раз. Получают осадок BaCO_3 , растворимый в кислоте уксусной:



4. Окрашивание пламени некоторыми катионами

Петлю из нихромовой проволоки опускают в раствор одной из солей, содержащих определяемый катион, и вносят ее в пламя спиртовки. Отмечают появление характерного окрашивания. Для катионов первой и второй аналитических групп проводят сравнение изме-

нений окраски в соответствии в расположением цветов в спектре (с порядком следования цветов в радуге).

I аналитическая группа		II аналитическая группа		VI аналитическая группа*	
Катион соли	Цвет пламени	Катион соли	Цвет пламени	Катион соли	Цвет пламени
Li ⁺		Ca ²⁺		Cu ²⁺	
Na ⁺		Sr ²⁺			
K ⁺		Ba ²⁺			
NH ₄ ⁺					

* – реакции катиона Cu²⁺ будут изучены позднее.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 2

ТЕМА: ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ – ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

Цели занятия:

– *сформировать знания* количественной характеристики кислот и оснований; классификации растворителей; протолитических реакций в водном растворе; общей характеристики буферных растворов; о систематическом и дробном анализе катионов IV–VI аналитических групп по кислотно-основной классификации;

– *приобрести умения* вычисления pH водных растворов кислот и оснований; проведения реакций обнаружения катионов IV–VI аналитических групп; выполнения анализа смеси катионов IV–VI аналитических групп.

Литература

[1] С. 88–110, 208–242; [2] С. 41–88, [4] С. 27–57; [5] С. 29–51.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Химическое равновесие. Константы химического равновесия.
2. Основные теории кислот и оснований. Протолитическая теория кислот и оснований.
3. Количественная характеристика силы кислот и оснований.
4. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам.
5. Расчет pH водных растворов различных протолитов.
6. Буферные системы. Механизм буферного действия, pH буферных систем.
7. Буферная емкость. Расчет величины буферной емкости.
8. Реакции обнаружения катионов IV–VI аналитических групп по кислотно-основной классификации. Дробный метод анализа.
9. Систематический метод анализа. Анализ смеси катионов IV–VI аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Для одной слабой кислоты ($\alpha < 5\%$) или смеси нескольких слабых кислот (если степень протолитизации кислот в растворе не превышает 5%) концентрация H_3O^+ рассчитывается по формуле:

$$\text{H}_3\text{O}^+ = \sqrt{\sum_1^n K_{a,n} C_{\text{H}_n\text{A}_n}},$$

где $K_{a,n}$ — константа кислотности для n -кислоты; $C_{\text{H}_n\text{A}_n}$ — концентрация n -кислоты.

Для раствора слабой кислоты после логарифмирования вышеприведенного уравнения получим:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \lg C_{\text{H}_n\text{A}_n}.$$

Для соединения, образованного катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, в результате протолитического взаимодействия с молекулами воды (гидролиза соли по катиону по теории Аррениуса), pH рассчитывается по аналогичной формуле, однако в этом случае в формулу подставляется значение $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ сопряженной кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{BH}^+} - \lg C_{\text{B}}.$$

Для раствора слабого основания значение рН рассчитывают по формуле:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + pK_{BH^+} + \lg b .$$

Для соединения, образованного катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, в результате протолитического взаимодействия с молекулами воды (гидролиза соли по аниону по теории Аррениуса), рН рассчитывается по аналогичной формуле, однако в этом случае в формулу подставляется значение pK_A кислоты:

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + pK_A + \lg_{BA} .$$

Величина рН для растворов амфолитов вычисляется по формуле:

$$pH = \frac{pK_{a,1} + pK_{a,2}}{2} .$$

Молярная доля аниона двухосновной кислоты $\alpha(A^{2-})$, не связанного с протоном, составляет:

$$\alpha A^{2-} = \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a,1} [H_3O^+] + K_{a,1} K_{a,2}}$$

Для одноосновной кислоты выражение упрощается:

$$\alpha A^- = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

Если два соединения образуют кислотно-основную буферную систему, то ее рН рассчитывают по уравнению Гендерсона–Хассельбаха:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{кислоты}}} .$$

Буферная емкость такой системы рассчитывается по уравнению:

$$\beta = 2,3 \frac{C_{HA} C_{A^-}}{C_{HA} + C_{A^-}} .$$

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Рассчитайте: а) рН 10 % раствора аммиака ($NH_3 \cdot H_2O$), имеющего плотность $\rho = 0,958$ г/мл; б) эквимольной смеси кислоты уксусной и натрия ацетата; в) 0,1 М $NaHCO_3$; г) соотношение $NaHCO_3/H_2O \cdot CO_2$, для буферной системы с рН 7,35.

Решение. а) Для 10 % раствора аммиака в 100 г раствора содержится 10 г $NH_3 \cdot H_2O$. В данном случае объем, занимаемый 100 г раствора составит:

$$V = \frac{m \cdot 10^3}{\rho} .$$

Молярную концентрацию аммиака рассчитаем по формуле:

$$C_{NH_3 \cdot H_2O} = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10^3}{100 \cdot M} = \frac{10 \cdot 0,958 \cdot 10^3}{100 \cdot 35} = 2,73 \text{ М} .$$

Воспользуемся формулой для расчета рН слабого основания:

$$pH = \frac{1}{2} (14 + 9,24 + \lg 2,73) = \frac{1}{2} (14 + 9,24 + 0,43) = 11,8 .$$

б) Поскольку данный раствор представляет собой буферную систему, воспользуемся уравнением Гендерсона–Хассельбаха

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{кислоты}}} = 4,76 .$$

в) Раствор NaHCO_3 является амфолитом, поэтому для расчета не нужно использовать значение концентрации раствора:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a,1} + \text{pK}_{a,2}}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34.$$

Обратите внимание, что значение pH приведено с тем же количеством значащих цифр, что и значение pK.

г) Поскольку данный раствор представляет собой буферную систему, воспользуемся уравнением Гендерсона–Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{кислоты}}} = 7,36.$$

Поскольку $\text{pK}_{a,1} = 6,35$, то:

$$\lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{кислоты}}} = 1.$$

Тогда соотношение $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2 = 10$.

Письменные задания

Заполните таблицы:

Четвертая аналитическая группа катионов

Определяемый катион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
Zn^{2+}	NaOH		
	NH_3		
	Дитизон		
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		
	$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$		
Al^{3+}	NaOH		
	NH_3		
	Na_2HPO_4		
	Ализарин		
Cr^{3+}	NaOH		
	NH_3		
	Na_2HPO_4		
	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{NH}_3$		
Sn^{2+}	Na_2S		
	NH_3		
	$(\text{NH}_4)_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$		

Пятая аналитическая группа катионов

Определяемый катион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
Mg^{2+}	Na_2CO_3		
	Na_2HPO_4		
	8-оксихинолин		
	$NaOH + I_2$		
Bi^{3+}	H_2O		
	KI		
	KI + 8-оксихинолин		
	Тиомочевина		
	$K_2Cr_2O_7$		
Sb^{3+} Sb^{5+}	H_2O		
	Na_2S		
Mn^{2+}	NaOH		
	Na_2S		
	$NaBiO_3$		
	$NH_4S_2O_8, H^+$		
	Бензидин		
Fe^{2+}	NaOH		
	Na_2S		
	$K_3[Fe(CN)_6]$		
	Диметилглиоксим		
Fe^{3+}	NaOH		
	Na_2S		
	$K_4[Fe(CN)_6]$		
	KSCN		
	салициловая кислота		

Шестая аналитическая группа катионов

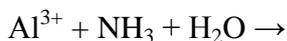
Определяемый катион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
Cu ²⁺	NaOH		
	NH ₃ (изб)		
	KI		
	Na ₂ S ₂ O ₃		
	Na ₂ S ₂ O ₃ , t°		
	K ₄ [Fe(CN) ₆]		
Cd ²⁺	NaOH		
	NH ₃ (изб)		
	K ₄ [Fe(CN) ₆]		
	Na ₂ S		
Hg ²⁺	NaOH		
	NH ₃ (изб)		
	KI		
	Na ₂ S		
	K ₂ CrO ₄		
	Cu		
	Дифенилкарбазид		
Co ²⁺	NaOH		
	NH ₃ (изб)		
	KSCN		
	NH ₄ [Hg(SCN) ₄]		
	α-нитрозо-β-нафтол		
Ni ²⁺	NaOH		
	NH ₃ (изб)		
	Диметилглиоксим		

1. Реакции обнаружения катионов четвертой аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+})

Действие группового реагента. Групповым реагентом является раствор NaOH , в избытке которого гидроксиды указанных катионов растворяются с образованием гидроксокомплексов.

Определение катиона Al^{3+}

Действие щелочей и аммиака. В 2 пробирки помещают по несколько капель раствора AlCl_3 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (25). В первую пробирку по каплям прибавляют NaOH (58) до образования и последующего полного растворения осадка. Во вторую по каплям прибавляют 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:

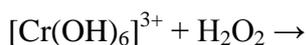


Реакция с ализарином. На лист фильтровальной бумаги наносят 1 каплю раствора соли алюминия (25). Бумагу держат 1–2 мин в парах аммиака над склянкой с концентрированным раствором аммиака (*). Пары аммиака, соприкасаясь с влажным пятном, образуют на бумаге гидроксид алюминия.

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 каплю раствора CH_3COOH (33) и снова высушивают. Пятно становится розово-красным.

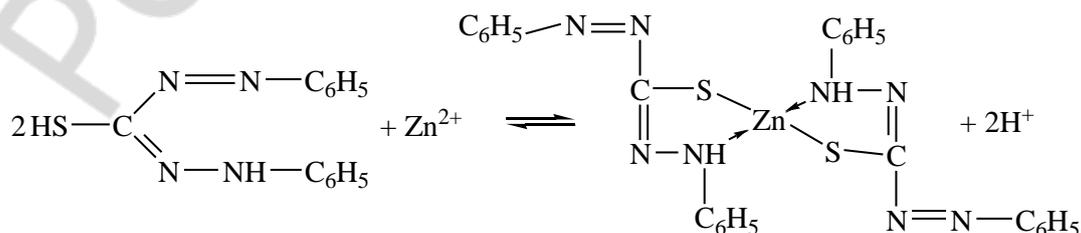
Определение катиона Cr^{3+}

Реакция окисления Cr^{3+} до Cr^{6+} (в щелочной среде). К 5 каплям раствора соли Cr^{3+} (сульфата, нитрата или ацетата) (26) прибавляют раствор 2М NaOH (58) до растворения образующегося осадка. Затем прибавляют несколько капель 3 % раствора H_2O_2 (*), перемешивают путем осторожного взбалтывания и нагревают до перехода окраски из зеленоватой в желтую. Реакция может протекать при комнатной температуре, однако требуется более длительное время выдержки:

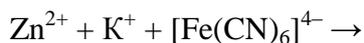


Определение катиона Zn^{2+}

Реакция с дитизоном. В пробирку вносят несколько капель раствора ZnCl_2 (27) и добавляют по каплям 2М NaOH (58) до тех пор, пока образовавшийся осадок цинка гидроксида не растворится. Затем к раствору прибавляют несколько капель хлороформного раствора дитизона (*) и получившуюся смесь встряхивают. Образовавшийся цинка дитизонат экстрагируется в водную фазу и цвет хлороформного слоя изменяется от зеленого до красного. В щелочной среде в красный цвет окрашивается не только органический слой, но и водная фаза:



Реакция с калия гексацианоферратом (II). В пробирку к 5 каплям раствора $ZnCl_2$ (27) прибавляют 5 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ (23). Смесь нагревают до кипения. Выпадает белый осадок калия и цинка гексацианоферрата (II).



Определение катиона Sn^{2+}

Реакции окисления-восстановления. Ион Sn^{2+} – сильный восстановитель. В пробирку к 5 каплям раствора аммония фосфомолибдата (*) приливают 5 капель раствора $SnCl_2$ (28). Наблюдают образование продукта восстановления синего цвета – молибденовой сини, состав которого точно не установлен.

2. Реакции обнаружения катионов пятой аналитической группы (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+})

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

Определение катиона Mg^{2+}

Реакция с 8-гидроксихинолином (8-оксихинолином). В пробирку вносят 2 капли раствора соли Mg^{2+} (29) и столько же аммиачного буферного раствора с pH 9 (60) (либо добавляют 2 капли NH_3 (*) и по каплям раствор NH_4Cl (7) до растворения образовавшегося осадка). Затем в пробирку вносят несколько капель спиртового раствора 8-гидроксихинолина (*) (чтобы 8-гидроксихинолин при смешивании растворов не выпал в осадок, содержимое пробирки нагревают).



Реакция с натрия гидроксидом в присутствии йода (реакция Петрашеня). В пробирку вносят 5 капель раствора I_2 (*), добавляют по каплям раствор $NaOH$ (58) до исчезновения окраски, а затем 5 капель раствора соли Mg^{2+} (29). Наблюдают появление красно-бурого осадка, обусловленного адсорбированным йодом на поверхности белого осадка $Mg(OH)_2$:

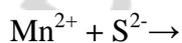


Определение катиона Mn^{2+}

Реакция со щелочами или аммиаком. В пробирку вносят 3 капли раствора марганца (II) соли (30) и прибавляют по каплям раствор $NaOH$ (58) до прекращения выпадения бледно-розового осадка $Mn(OH)_2$. При стоянии осадок темнеет вследствие образования $MnO(OH)_2$.



Реакция с натрия сульфидом. В пробирку вносят 4 капли раствора соли марганца (II) (30) и прибавляют 2 капли раствора Na_2S (*). Выпадает осадок марганца (II) сульфида телесно-розового цвета:

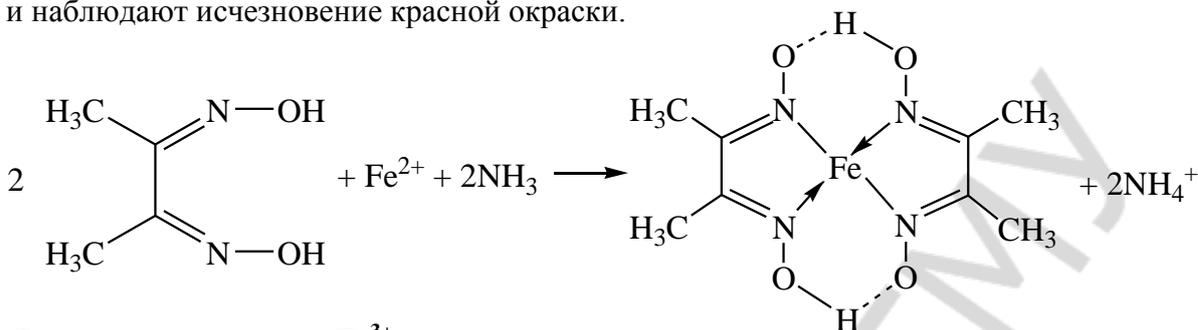


Определение катиона Fe^{2+}

Реакция с калия гексацианоферратом (III). В пробирку вносят 2 капли раствора соли железа (II) (31), прибавляют 1-2 капли раствора HCl (*) и 2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ (24). Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется осадок турнбулевой сини:



Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева). К 2 каплям раствора соли Fe^{2+} (31) добавляют 2 капли раствора диметилглиоксима (41) и раствора NH_3 (*). Раствор окрашивается в красный цвет. Добавляют 2 капли H_2O_2 (*), при этом ионы Fe^{2+} окисляются до Fe^{3+} , и наблюдают исчезновение красной окраски.



Определение катиона Fe^{3+}

Реакция с калия гексацианоферратом (II). В пробирку вносят 2 капли раствора соли железа (III) (32), прибавляют 1 каплю раствора HCl (*) и 2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (23). Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется темно-синий осадок берлинской лазури:



Реакция с калия тиоцианатом или аммония тиоцианатом. В пробирку вносят 3–4 капли раствора железа (III) соли (32) и прибавляют 2–3 капли раствора аммония тиоцианата NH_4SCN или калия тиоцианата KSCN (34). Раствор окрашивается в красный цвет из-за образования комплекса, где n может принимать значения от 3 до 6:



3. Реакции обнаружения катионов шестой аналитической группы (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

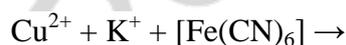
Действие группового реагента. При действии группового реагента (25 % водный раствор NH_3) на водные растворы, содержащие катионы шестой аналитической группы, вначале выделяются осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента (осадки соединений кобальта и ртути растворяются в избытке водного раствора аммиака только в присутствии катионов аммония).

Определение катиона Cu^{2+}

Реакция с аммиаком. При прибавлении раствора аммиака (*) к раствору, содержащему меди (II) соль (37), вначале выпадает осадок меди основной соли (сине-зеленого цвета), который затем растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ярко-синего цвета:

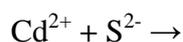


Реакция с калия гексацианоферратом (II). В пробирку вносят 3 капли раствора меди соли (37) и прибавляют 2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (23). Выпадает красно-коричневый осадок меди (II) гексацианоферрата $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Определение катиона Cd^{2+}

Реакция с сульфид-ионами. В пробирку вносят 2 капли раствора кадмия нитрата (40), прибавляют 2 капли раствора натрия сульфида (*). Выпадает желтый осадок кадмия сульфида:

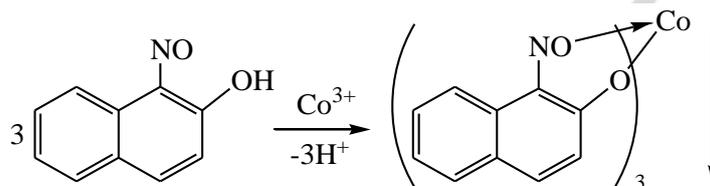


Определение катиона Co^{2+}

Реакция с аммиаком. В пробирку вносят 3 капли кобальта соли (38) и медленно, по каплям, прибавляют раствор NH_3 (*) до выпадения синего осадка. Добавляют несколько кристалликов NH_4Cl (*) и продолжают прибавление раствора NH_3 при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на красноватую:

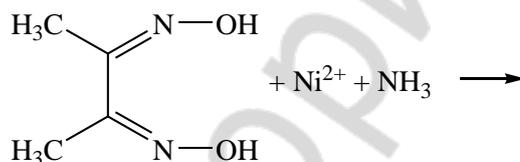


Реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом (α -нитрозо- β -нафтолом) — реактивом Ильинско-го. В пробирку вносят 2 капли кислоты уксусной (33), 1–2 капли 1 % раствора 1-нитрозо-2-нафтола (*). При осторожном нагревании наблюдают выделение пурпурно-красного осадка внутрикомплексного соединения:



Определение катиона Ni^{2+}

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева). В пробирку вносят 3 капли никеля (II) соли (39), прибавляют 3 капли концентрированного раствора аммиака (*) и каплю спиртового раствора диметилглиоксима (41). Выпадает розово-красный осадок диметилгли-



оксимата никеля – нерастворимого внутрикомплексного соединения:

Реакция с аммиаком. В пробирку вносят 3 капли никеля (II) соли (39) и медленно, по каплям, прибавляют раствор NH_3 (*) до выпадения зеленого осадка основной соли. Добавляют несколько кристалликов NH_4Cl (*) и продолжают прибавление раствора NH_3 (*) при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования комплексного иона синего цвета:



Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 3

ТЕМА: РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ

Цели занятия:

– *сформировать знания* о равновесиях комплексообразования; о влиянии различных факторов на протекание реакций комплексообразования; о классификации анионов по образованию малорастворимых солей бария и серебра, по окислительно-восстановительным свойствам; об анализе смеси анионов;

– *приобрести умения* расчета равновесных концентраций ионов в условиях комплексообразования; концентрационных и условных констант комплексообразования; проведения реакций обнаружения анионов I–III аналитических групп; выполнение анализа смеси анионов I–III аналитических групп.

Литература

[1] С. 111–144, 304–340; [2] С. 97–144; [4] С. 16–20; [5] С. 51–69.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика равновесий комплексообразования. Константы равновесия, используемые для характеристики устойчивости комплексных соединений.

2. Влияние различных факторов (температура, посторонние ионы, рН, побочные реакции) на протекание реакций комплексообразования.

3. Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра, по окислительно-восстановительным свойствам анионов.

4. Общая характеристика и реакции обнаружения анионов I–III аналитической группы по классификации, основанной на растворимости солей бария и серебра.

5. Анализ смеси анионов.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Концентрационная константа устойчивости комплексного соединения:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n},$$

где β_n — общие константы образования комплекса, n — количество лигандов в комплексной частице; $[ML_n]$ — равновесная концентрация комплексной частицы, содержащей n -лигандов; $[M]$ — концентрация комплексообразователя, не связанного в комплексные частицы, $[L]$ — равновесная концентрация лиганда.

Молярная доля ионов металла, не связанных в комплексы $\alpha(M)$:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \sum_1^n \beta_n [L]^n}.$$

Среднее лигандное число:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^n n \beta_n [L]^n}{1 + \sum_1^n \beta_n [L]^n}.$$

Условная константа образования комплекса:

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_{Me}^m \alpha_{An}^n,$$

где β' — условная константа образования комплекса, β — константа образования комплекса, α_{Me} — молярная доля катиона металла, α_{An} — молярная доля аниона-комплексобразователя при $pH \neq 7$, m и n — стехиометрические коэффициенты.

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Рассчитать молярную долю и среднее лигандное число для раствора, содержащего 0,01 М Ag^+ в аммиачном растворе с равновесной концентрацией аммиака 0,1 М.

Решение. Катион серебра может присутствовать в указанном растворе в виде Ag^+ , $Ag[(NH_3)]^+$ и $Ag[(NH_3)_2]^+$. В справочной литературе находим значения общих констант образования комплексов, которые равны $\beta_1^0 = 2,1 \cdot 10^3$, $\beta_2^0 = 1,7 \cdot 10^7$. Поскольку ионная сила $I \rightarrow 0$, можно принять, что $\beta_n^0 = \beta_n$. Учитывая значительно большее значение $\beta_2 L^2$ по сравнению с $\beta_1 L$, слагаемыми в знаменателе $1 + \beta_1$ можно пренебречь. Тогда:

$$\text{при } [NH_3] = 0,1 \text{ М} \quad \alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^7 \cdot 0,1^2} = 5,9 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{при } [NH_3] = 1 \text{ М} \quad \alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1,7 \cdot 10^7 \cdot 1^2} = 0,59 \cdot 10^{-7} = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

Среднее лигандное число при равновесной концентрации $[NH_3] = 0,1 \text{ М}$ будет равно:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^n n \beta_n L^n}{1 + \sum_1^n \beta_n L^n} = \frac{1 \cdot 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1^1 + 2 \cdot 1,7 \cdot 10^7 \cdot 0,1^2}{1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1^1 + 1,7 \cdot 10^7 \cdot 0,1^2} = 1,999$$

Т. е. основное количество серебра находится в виде комплексных частиц $[Ag[(NH_3)_2]]^+$.

Письменные задания

1. Заполните таблицы.

Первая аналитическая группа анионов

Определяемый анион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
SO_4^{2-}	BaCl ₂		
	Pb(NO ₃) ₂		
	родизонат бария		
SO_3^{2-}	BaCl ₂		
	AgNO ₃		
	HCl _(разб)		
	KMnO ₄ , H ⁺		
$S_2O_3^{2-}$	BaCl ₂		
	AgNO ₃		

	HCl _(разб)		
	KMnO ₄ , H ⁺		
	I ₂		
CO ₃ ²⁻	BaCl ₂		
	HCl _(разб)		
	MgCl ₂		
C ₂ O ₄ ²⁻	BaCl ₂		
	CaCl ₂		
	KMnO ₄ , H ⁺		
B ₄ O ₇ ²⁻	BaCl ₂		
	куркумин		
	C ₂ H ₅ OH, H ⁺		
SiO ₃ ²⁻	BaCl ₂		
	AgNO ₃		
	NaF		
F ⁻	BaCl ₂		
	Fe(SCN) ₃		
PO ₄ ³⁻	BaCl ₂		
	AgNO ₃		
	(NH ₄) ₂ MoO ₄		

Вторая аналитическая группа анионов

Определяемый анион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
Cl ⁻	AgNO ₃		
	Pb(NO ₃) ₂		
	Hg ₂ (NO ₃) ₂		
	KMnO ₄		
Br ⁻	AgNO ₃		
	Pb(NO ₃) ₂		
	KMnO ₄		

Г	AgNO ₃		
	Pb(NO ₃) ₂		
	KMnO ₄		
S ²⁻	AgNO ₃		
	Cd(NO ₃) ₂		
	HCl _(разб)		
	KMnO ₄		
	Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]		
SCN ⁻	AgNO ₃		
	Cu(NO ₃) ₂		
	Hg(NO ₃) ₂		
	FeCl ₃		

Третья аналитическая группа анионов

Определяемый анион	Реагент	Уравнение реакции и особенности ее проведения	Аналитический эффект
CH ₃ COO ⁻	H ₂ SO ₄		
	C ₂ H ₅ OH, H ⁺		
	FeCl ₃		
NO ₃ ⁻	Cu, H ₂ SO ₄		
	Zn, NaOH		
	Антипирин		
	Дифениламин		
NO ₂ ⁻	H ₂ SO ₄		
	Дифениламин		
	Антипирин		
	KI		
	реактив Грисса		

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ ПО КЛАССИФИКАЦИИ,
ОСНОВАННОЙ НА РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ БАРИЯ И СЕРЕБРА

Задания:

1. Выполните реакции обнаружения анионов первой – третьей аналитических групп.
2. Закончите схемы реакций с указанием условий их протекания (рН, температура, катализаторы) и расставьте, где необходимо, коэффициенты.
3. Укажите аналитический эффект каждой реакции (изменение цвета, выпадение осадка, выделение газа и др.).

1. Реакции обнаружения анионов первой аналитической группы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , F^-)

Действие группового реагента. Групповым реагентом является бария хлорид в нейтральной или слабощелочной среде. Нерастворимые бария соли анионов первой аналитической группы по-разному растворяются в воде и минеральных кислотах. Карбонат-, тетраборат-, ортофосфат- ионы образуют соли, которые растворимы в кислоте уксусной.

В качестве группового реагента также может выступать серебра хлорид. Серебро также дает осадки с анионами первой группы, кроме фторид-ионов, поскольку серебра фторид растворим в воде. Эти осадки (катиона серебра с анионами I аналитической группы) растворяются в азотнокислом растворе, в отличие от осадков, образованных с анионами второй аналитической группы. Кроме того, при использовании бария хлорида в нейтральной или слабощелочной среде в качестве группового реагента анионы I аналитической группы уже будут отсутствовать в надосадочной жидкости.

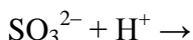
Определение аниона SO_4^{2-}

Реакция с растворимыми бария солями. В пробирку вносят 3 капли раствора Na_2SO_4 (57) или другого растворимого сульфата и прибавляют каплю разбавленного раствора кислоты хлористоводородной (*) и 2 капли BaCl_2 (17). Выпадает белый осадок бария сульфата:



Определение аниона SO_3^{2-}

Реакция с разбавленными кислотами. В пробирку вносят 5 капель раствора Na_2SO_3 (50) и столько же капель HCl (*). Постепенно выделяется газообразный SO_2 с характерным запахом серы диоксида:



Реакция с натрия нитропруссидом. В пробирку помещают 2 капли раствора Na_2SO_3 (50) и по каплям прибавляют раствор натрия нитропрусида $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (45). В нейтральной среде появляется красное окрашивание раствора.

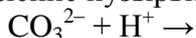
Определение аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Реакция с разбавленными кислотами. В пробирку вносят 3 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (49) и столько же капель разбавленного раствора HCl (*). Раствор мутнеет вследствие выделения элементарной серы, и ощущается характерный запах серы диоксида:



Определение аниона CO_3^{2-}

Реакция с разбавленными кислотами. В пробирку вносят 3 капли раствора Na_2CO_3 (8) и прибавляют столько же капель раствора HCl (*) или H_2SO_4 (59). В пробирке наблюдается выделение пузырьков газа без запаха:



Определение аниона $C_2O_4^{2-}$

Реакция с калия перманганатом в кислой среде. В пробирку вносят 2 капли раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ (22) и 3 капли раствора H_2SO_4 (59), нагревают смесь до 70–80 °С (не выше!) и медленно, по каплям прибавляют разбавленный раствор $KMnO_4$ (55). Раствор обесцвечивается, наблюдается выделение пузырьков газа.



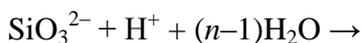
Определение аниона $B_4O_7^{2-}$

Реакция образования этилового эфира борной кислоты (демонстрационный опыт). В фарфоровый тигель помещают 2 капли раствора $Na_2B_4O_7$ (51), выпаривают досуха и охлаждают. К сухому остатку добавляют при перемешивании стеклянной палочкой несколько капель концентрированной H_2SO_4 (*) и C_2H_5OH (*). Происходит образование этилового эфира борной кислоты. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в характерный ярко-зеленый цвет.



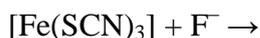
Определение аниона SiO_3^{2-}

Реакция с разбавленными кислотами. В пробирку помещают 2 капли раствора Na_2SiO_3 и по каплям прибавляют раствор HCl (*). Выпадает белый студенистый осадок геля кислоты кремниевой $SiO_2 \cdot nH_2O$:



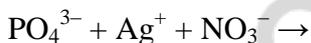
Определение аниона F^-

Реакция с железа (III) тиоцианатом. В пробирку вносят 2 капли раствора соли железа (III) (32), прибавляют одну каплю разбавленного раствора NH_4SCN (34). Раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования железа тиоцианатных комплексов. К полученному раствору прибавляют по каплям раствор KF (3) до обесцвечивания раствора вследствие образования комплекса $[FeF_6]^{3-}$:



Определение аниона PO_4^{3-}

Реакция с серебра нитратом. В пробирку вносят 4 капли раствора натрия фосфата или гидроортофосфата (9) и прибавляют по каплям раствор $AgNO_3$ (13) до прекращения выделения желтого осадка.



2. Реакции обнаружения анионов второй аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-})

Действие группового реагента. Групповым реагентом на анионы второй аналитической группы является водный раствор серебра нитрата $AgNO_3$ в разбавленной кислоте азотной (обычно — в 2 моль/л растворе HNO_3). В присутствии серебра катионов анионы этой группы образуют осадки серебра солей, практически нерастворимые в воде и в разбавленной кислоте азотной, за исключением серебра сульфида Ag_2S , который растворяется в кислоте азотной при нагревании. Все анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде.

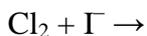
Определение аниона Cl^-

Реакция окисления калия перманганатом (проводят под тягой). В пробирку вносят 5 капель раствора $NaCl$ (6), прибавляют 5 капель концентрированного раствора $KMnO_4$ (55),

2 капли концентрированной H_2SO_4 (*) и нагревают смесь. Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается.



Каплю полученной смеси наносят на йодид-крахмальную бумагу (*). На бумаге возникает синее пятно:



Определение аниона Br^-

Реакция окисления калия перманганатом. В пробирку помещают 3 капли раствора KBr (5), прибавляют 2 капли раствора H_2SO_4 (59), 1 каплю KMnO_4 (55) и 3 капли хлороформа (*). Смесь встряхивают и наблюдают оранжевую окраску хлороформного слоя, вследствие экстракции образовавшегося Br_2 .



Определение аниона I^-

Реакция окисления калия перманганатом. В пробирку помещают 3 капли раствора KI (6), прибавляют по 2 капли растворов H_2SO_4 (59) и KMnO_4 (55) и 3 капли хлороформа (*). Наблюдают фиолетовое окрашивание хлороформного слоя.



Реакция с натрия нитритом (выполнять под тягой). К раствору KI (6) прибавляют раствор CH_3COOH (33) до pH около 6, затем добавляют несколько капель раствора NaNO_2 (11). Раствор окрашивается в бурый цвет. При нагревании раствора выделяются фиолетовые пары йода, и раствор постепенно обесцвечивается:



Йодидкрахмальная реакция. В пробирку вносят 3 капли раствора KI (6), каплю раствора HCl (*), 2 капли раствора окислителя – NaNO_2 (11) и добавляют каплю свежеприготовленного водного раствора крахмала (*). Смесь принимает синюю окраску:



Определение аниона S^{2-}

Реакция окисления калия перманганатом. В пробирку вносят 2 капли раствора Na_2S (*) и прибавляют по каплям концентрированный раствор KMnO_4 (55). Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается:



Реакция с натрия нитропруссидом. В пробирку вносят 2 капли раствора Na_2S (*), прибавляют 3 капли раствора NaOH (58) или аммиака (*) и каплю раствора $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (45). Раствор окрашивается в фиолетовый цвет за счет образования комплексного соединения предположительно $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, хотя состав продуктов реакции точно неизвестен.

Определение аниона SCN^-

Реакция с меди нитратом. В пробирку вносят 2 капли раствора NH_4SCN (34) и прибавляют по каплям раствор CuSO_4 или CuCl_2 (*). Раствор окрашивается в изумрудно-зеленый цвет. Продолжают прибавлять по каплям раствор NH_4SCN (34) до выпадения черного осадка $\text{Cu}(\text{SCN})_2$:

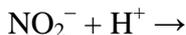


3. Реакции обнаружения анионов третьей аналитической группы (NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-)

Группового реагента анионы третьей группы не имеют.

Определение аниона NO_2^-

Действие сильных кислот (выполнять под тягой). В пробирку вносят 2 капли раствора NaNO_2 (11) и прибавляют 2 капли разбавленной H_2SO_4 (59). Выделяются желто-бурые пары оксидов азота NO_2 и NO :



Реакция с дифениламином. В сухую пробирку вносят 3 капли раствора дифениламина в концентрированной кислоте серной (*) и каплю (или кристаллик) NaNO_2 (11). Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый.

Реакция с реактивом Грисса (смесь кислоты сульфаниловой с 2-нафтолом). На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора NaNO_2 (11), прибавляют каплю раствора кислоты сульфаниловой и каплю раствора 2-нафтола (*). Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования соответствующего азокрасителя.

Определение аниона NO_3^-

Реакция восстановления цинком металлическим в щелочной среде (выполнять под тягой). В пробирку вносят 2 капли раствора KNO_3 , 2 капли концентрированного NaOH (*), кусочек цинка металлического (*) и осторожно нагревают пробирку. Влажной лакмусовой бумажкой обнаруживают выделение паров аммиака:



Определение аниона CH_3COO^-

Реакция образования этилацетата (выполнять под тягой). В пробирку вносят 3 капли концентрированного раствора CH_3COONa (20), прибавляют 4 капли концентрированной кислоты серной H_2SO_4 (*), 4 капли этанола (*) и осторожно нагревают смесь. Ощущается характерный приятный запах этилацетата:



Реакция с кислотой серной (выполнять под тягой!). В пробирку помещают 3 капли CH_3COONa (20), 3 капли H_2SO_4 (*) и нагревают. Отмечают характерный запах уксуса:



Реакция с железом (III) хлоридом. В пробирку вносят 6 капель раствора CH_3COONa (20) и прибавляют 2 капли раствора FeCl_3 (32). Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок железа (III) основного ацетата $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COO}$.



Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 4

ТЕМА: РАВНОВЕСИЯ «ОСАДОК – РАСТВОР». АНАЛИЗ СМЕСИ НЕИЗВЕСТНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цели занятия:

– *сформировать знания* о равновесиях «осадок-раствор»; о влиянии различных факторов на растворимость химических соединений; об анализе смеси нескольких неорганических веществ;

– *приобрести умения* расчета растворимости осадков при влиянии различных факторов (наличие посторонних ионов, учета рН, протекания побочных реакций); анализа смеси неизвестных веществ.

Литература

[1] С. 137–144, 380–404; [2] С. 97–117, 118–132, 152–157; [4] С. 11–16; [5] С. 69–77.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Равновесия «осадок – раствор». Связь термодинамической, концентрационной и условной концентрационной констант растворимости.
2. Ионная и молекулярная растворимость. Влияние различных факторов (температура, посторонние ионы, рН, побочные реакции) на растворимость.
3. Расчет растворимости осадков в растворах.
4. Анализ смеси неизвестных неорганических веществ.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Термодинамическое, концентрационное и условное произведение растворимости K_s равны соответственно:

$$K_S^0 = a_A^m a_B^n; \quad K_S = A^m B^n; \quad K_S' = C_A^m C_B^n.$$

Молярная концентрация бинарного электролита (с учетом только ионной растворимости) в его насыщенном растворе:

$$S = \sqrt{K_S}$$

Молярная концентрация электролита A_mB_n (с учетом только ионной растворимости) в его насыщенном растворе:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m n^n}}$$

Растворимость малорастворимого соединения при влиянии общего, с осадком, иона:

$$S = \frac{K_S}{C_{\text{иона}}^m}$$

Условная константа растворимости при образовании комплекса с катионом и протонировании аниона:

$$K_S' = \frac{K_S}{\alpha_{Me}^m \alpha_{An}^n}$$

где K' — условная константа растворимости, K_S — константа растворимости, α_{Me} — молярная доля катиона металла, не связанного в комплексы, α_{An} — молярная доля аниона-комплексобразователя при $pH \neq 7$, m и n — стехиометрические коэффициенты

Влияние ионной силы ($I = 0,1-0,5$) на растворимость осадков:

$$\lg K_S = \lg K_S^0 + \Delta \nu z^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right]$$

При меньших значениях ионной силы необходимо пользоваться предельным уравнением Дебая–Хюккеля и расширенным уравнением Дебая–Хюккеля.

Зная произведение растворимости K_S и константу образования незаряженного комплекса (либо ионной пары) β , можно рассчитать молекулярную растворимость вещества:

$$S_0 = \beta K_S$$

Концентрация недиссоциированной слабой кислоты, если известны константа растворимости и константа кислотности, может быть рассчитана по формуле:

$$HA = \frac{K_S}{K_a}$$

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Рассчитать растворимость $AgCl$: а) в дистиллированной воде; б) в 0,1 М растворе $NaCl$; в) в растворе, содержащем 0,1 М NH_3 ; г) сравнить растворимость $AgCl$ и AgI в 0,1 М NH_3 . Возможностью образования комплексных соединений Ag^+ с Cl^- в данных условиях пренебречь.

Решение. а) Растворимость $AgCl$ в дистиллированной воде рассчитывают по формуле:

$$S = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

б) Растворимость в 0,1 М растворе $NaCl$ будет определяться наличием избытка одноименного иона:

$$S = \frac{K_S}{C_{\text{иона}}^m} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, растворимость серебра хлорида в 0,1 М растворе $NaCl$ будет уменьшаться по сравнению с его насыщенным раствором в дистиллированной воде:

$$\frac{S_a}{S_b} = \frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-9}} = 7,2 \cdot 10^4 \text{ раз}$$

в) В растворе, содержащем 0,1 М раствор NH_3 , будет происходить комплексообразование. В таком случае, необходимо рассчитывать условное произведение растворимости, для расчета которого требуется значение молярной доли ионов металла, не связанных в комплексы. Значение $\alpha(Ag^+) = 5,9 \cdot 10^{-8}$ при концентрации аммиака 1 М было рассчитано в предыдущей работе. Тогда, значение K'_S будет равно:

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha_{Ag^+}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{5,9 \cdot 10^{-8}} = 3,0 \cdot 10^{-3}.$$

Растворимость составит:

$$S = \sqrt{K'_S} = \sqrt{3,0 \cdot 10^{-3}} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Растворимость, выраженная в г/л (ρ^*) составит:

$$\rho^* = S \cdot M = 5,4 \cdot 10^{-2} \cdot 143,5 = 7,7 \text{ г/л.}$$

Для AgI в 1 М растворе NH₃ произведем аналогичные вычисления:

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha \text{ Ag}^+} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{5,9 \cdot 10^{-8}} = 1,4 \cdot 10^{-9}.$$

Растворимость составит:

$$S = \sqrt{K'_S} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-9}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$
$$\rho^* = S \cdot M \text{ AgI} = 3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 235 = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}.$$

Таким образом, в условиях проведения опытов по растворимости галогенидов серебра в растворе аммиака можно принять, что AgCl растворяется, а AgI не растворяется в растворе NH₃.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА АНАЛИЗ СМЕСИ НЕИЗВЕСТНЫХ ВЕЩЕСТВ

В качестве аналитической задачи предлагается смесь веществ, полностью растворимых в воде, и не дающих осадков при их взаимном растворении.

Обнаружение катионов

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 Cr³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

б) *pH раствора.* Некоторые предварительные указания можно получить 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 NH₄⁺.* В отдельной пробе определяют катион NH₄⁺ определяют действием реактива Несслера (12) или раствора NaOH (58).

г) *Обнаружение катионов Fe²⁺ и Fe³⁺.* Катион Fe²⁺ обнаруживают в отдельной пробе исследуемого раствора действием K₃[Fe(CN)₆] (24). Катион Fe³⁺ обнаруживают действием раствора K₄[Fe(CN)₆] (23) или NH₄SCN (34). Образование с K₄[Fe(CN)₆] (23) красно-бурого осадка вместо темно-синего – признак присутствия в исследуемом растворе ионов Cu²⁺.

д) 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 HCl (*), водного раствора H₂SO₄ (59) (или (NH₄)₂SO₄ (21)), водного раствора NaOH (58) в присутствии пероксида водорода H₂O₂ (*) при нагревании, водного 25 % раствора аммиака.

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

2. Отделение и открытие катионов второй аналитической группы. Если известно, что в исследуемом растворе присутствуют катионы второй аналитической группы (Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺), то их отделяют действием водного 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 кислотно-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 водным раствором H_2SO_4 (59) или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (21) (с добавлением этанола (*), если в растворе предполагается присутствие катионы кальция). Выделяются белые осадки сульфатов катионов третьей аналитической группы — кальция CaSO_4 , стронция SrSO_4 , бария BaSO_4 , а также свинца сульфат PbSO_4 (т. к. катионы свинца Pb^{2+} были не полностью отделены на предыдущем этапе при обработке раствора HCl , поскольку свинца хлорид заметно растворим в воде). Убеждаются в полноте осаждения катионов третьей группы (раствор не должен мутнеть при добавлении небольшого количества кислоты серной (59)). 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 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (35) 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 (19) 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 уксусной (*) и получить раствор, в котором содержались бы катионы кальция, стронция и бария.

Для перевода сульфатов в карбонаты к осадку кальция, стронция и бария сульфатов прибавляют небольшое количество насыщенного водного раствора натрия карбоната (соды) Na_2CO_3 (8), 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 (17). 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. Образовавшийся осадок кальция, стронция и бария карбонатов обрабатывают раствором 2 М кислоты уксусной (33) при нагревании. Осадок растворяется.

В отдельной пробе полученного раствора обнаруживают ионы Ba^{2+} прибавлением раствора калия дихромата $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (19) в среде ацетатного буфера с pH 5 (60). Если ионы бария обнаружены, то их осаждают раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (19), 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 дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Осадок карбонатов обрабатывают 2 М кислотой уксусной (33). К полученному раствору прибавляют насыщенный раствор аммония сульфата $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (21) и нагревают. Выпавший осадок SrSO_4 отделяют, а в растворе определяют катионы Ca^{2+} реакцией с аммония оксалатом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (22).

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 гидроксиды, основные катионы соли четвертой, пятой и шестой групп, осадок не исследуется. В отдельной порции полученного раствора проводят реакцию с аммония гидроортофосфатом $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (*) на наличие кати-

она Li^+ . Если его обнаруживают, то проводят полное осаждение катиона Li^+ , прибавляя к оставшемуся раствору аммония гидроортофосфат (*), поскольку катион Li^+ мешает определению ионов Na^+ . Выпавший осадок отбрасывают, а раствор делят на две части. К одной прибавляют натрия карбонат Na_2CO_3 (8) или NaOH (58) для удаления катионов NH_4^+ , мешающих определению K^+ и Na^+ , а к другой части — раствор калия карбоната K_2CO_3 (*) или калия гидроксида KOH (*). Обе части раствора нагревают до полного удаления катионов NH_4^+ проверяют по влажной красной лакмусовой бумажке(*) (в парах образующегося аммиака она синее). В первой части раствора проверяют наличие катионов K^+ реакцией с натрия гидротартратом $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (*) (нейтральная среда создается раствором уксусной кислоты, в которой гидротартрат калия нерастворим), а во второй — катионов Na^+ реакцией с гексагидроксиантимонатом (V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (*) (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 H_2O_2 (*) и избыток раствора 6 М NaOH (*). Полученную смесь нагревают при перемешивании. Выпадает осадок гидроксидов 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 NH_4Cl (7) и нагревают. В осадок выпадают алюминия и олова гидроксиды, а в растворе остаются хромат-ионы CrO_4^{2-} и цинка аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Осадок растворяют в растворе 2н HCl (*). Алюминия (Al^{3+}) катионы обнаруживают реакцией с ализарином на фильтровальной бумаге (*). Для связывания мешающих ионов фильтровальную бумагу пропитывают раствором калия гексацианоферрата (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (23). Олова (IV) катионы восстанавливают металлическим железом (*) до олова (II) и обнаруживают реакцией с висмута нитратом $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$ (*) в щелочной среде.

Раствор, содержащий ионы CrO_4^{2-} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, обрабатывают раствором Na_2CO_3 (8). Выпавший осадок содержит $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, а в растворе остаются ионы CrO_4^{2-} . Осадок отделяют, растворяют в 2 н HCl (*) и в полученном растворе определяют катионы Zn^{2+} реакцией с натрия сульфидом Na_2S (*). В растворе, оставшемся после отделения осадка $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, открывают ионы CrO_4^{2-} реакцией образования надхромовой кислоты.

6. Разделение и открытие катионов пятой и шестой аналитических групп. Азотнокислый раствор после отделения соединений сурьмы нейтрализуют 1 моль/л раствором соды Na_2CO_3 (8) до начала помутнения, прибавляют **двух–трехкратный объем концентрированного раствора аммиака** (*) и нагревают до 40–50 °С. При этом катионы шестой аналитической группы переходят в раствор в виде комплексных аммиаков 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 моль/л раствором аммиака (*), водой. К осадку прибавляют насыщенный раствор аммония хлорида (7), водорода пероксид (*) 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 2М азотной кислоты HNO_3 (*) при нагревании. В раствор переходят ионы Fe^{3+} и Bi^{3+} , а в осадке остается MnO_2 . Осадок обрабатывают азотной кислотой (*) в присутствии пероксида водорода (*) — в раствор переходят ионы марганца Mn^{2+} , которые определяют реакцией с персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (36). Оставшийся после отделения

осадка MnO_2 раствор делят на две части: в одной открывают ионы Fe^{3+} реакцией с тиоцианат-ионами (34), а в другой ионы Bi^{3+} реакцией с иодидом калия KI (6).

Аммиачный центрифугат, содержащий катионы шестой аналитической группы, нейтрализуют 1 моль/л раствором серной кислоты (59) 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 $Na_2S_2O_3$ (*). 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 $Na_2S_2O_3$ (*) образуется осадок черного или темно-серого цвета, то предполагают наличие в нем сульфидов Cu_2S , HgS и элементарной серы. Осадок обрабатывают раствором кислоты азотной HNO_3 (*) при нагревании: Cu_2S растворяется, ионы Cu^+ окисляются азотной кислотой до Cu^{2+} , а в осадке остается HgS и S . В растворе определяют катионы Cu^{2+} реакцией с раствором аммиака (*). Если после обработки азотной кислотой осадок стал желтым (элементарная сера), то его отбрасывают и делают вывод об отсутствии ионов Hg^{2+} . Если осадок черного цвета, то его обрабатывают смесью концентрированных азотной (*) и соляной (*) кислот (в соотношении 1 : 3) и открывают Hg^{2+} .

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 (41).

Обнаружение анионов

Анализ смеси анионов дробным методом

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 одновременно существовать анионы-восстановители и анионы-окислители (например, G 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 разбавленной кислоты серной (59) 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 горячей 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 йодидом (6) в сернокислой среде ($pH \sim 1$) в присутствии раствора крахмала (*) (или органического экстрагента). Окислители переводят йодид-ионы в йод I_2 , при образовании которого крахмальный раствор окрашивается в синий цвет (или органический слой экстрагента принимает фиолетовую окраску).

Методика. К 5 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли разбавленной H_2SO_4 (59), 1 каплю свежеприготовленного раствора крахмала (*) и 2 капли раствора KI (6). 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-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) и с раствором калия перманганата в сернокислой среде (раствор калия перманганата обесцвечивается вследствие восстановления анионами-восстановителями S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_2^-).

Методика. а) К 5 каплям анализируемого раствора прибавляют 1 каплю разбавленной кислоты серной (59), 2 капли разбавленного раствора калия перманганата (55) и при необходимости (если раствор не обесцветился) осторожно нагревают смесь. Если раствор обесцвечивается, то в нем присутствуют анионы-восстановители, указанные выше.

б) К 3 каплям анализируемого раствора прибавляют каплю разбавленной H_2SO_4 (59) и 2 капли раствора йода (*). Обесцвечивание раствора указывает на присутствие в нем анионов S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

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 ($\text{pH } 7\div 9$), поэтому при добавлении раствора бария хлорида BaCl_2 (17) 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 в осадок бария солей полученную смесь раствора с осадком подкисляют разбавленной HCl (*). При этом все бария соли анионов первой аналитической группы растворяются в кислой среде, за исключением бария сульфата BaSO_4 , 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.

Методика. В пробирку вносят 5 капель анализируемого раствора, доводят (при необходимости) значение pH раствора до $7\div 9$, добавляя по каплям раствор бария гидроксида $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (*), и прибавляют 5 капель раствора BaCl_2 (17). Образование белого осадка указывает на присутствие в растворе анионов первой аналитической группы. К смеси раствора с осадком прибавляют по каплям избыток разбавленной HCl (*) при перемешивании. Если осадок растворился не полностью (остался твердый BaSO_4), 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 серебра соли, то при прибавлении азотнокислого раствора AgNO_3 (13) 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.

Методика. В пробирку вносят 5 капель анализируемого раствора, прибавляют 2 капли разбавленной HNO_3 (*) и 5 капель раствора AgNO_3 (13). 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 (17) в кислой среде.

Открытие сульфид-иона S^{2-} . К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют разбавленную HCl (*), над раствором помещают фильтровальную бумагу, обработанную $(CH_3COO)_2Pb$ (14). Если происходит ее почернение, в растворе присутствуют ионы S^{2-} .

Открытие сульфит-, сульфид- и тиосульфат-ионов (S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$). 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-} , $S_2O_3^{2-}$ обнаруживают в отдельной порции раствора.

Для обнаружения ионов S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ при совместном присутствии необходимо использовать систематический ход анализа серусодержащих анионов, т. к. они мешают определению друг друга:

а) обнаружение и отделение S^{2-} . К капле щелочного исследуемого раствора прибавляют каплю натрия нитропруссид (45). 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 (45). Если нужно, добавляют еще $CdCl_2$ и снова взбалтывают содержимое пробирки. Добившись полноты осаждения, отбрасывают осадок и исследуют центрифугат, содержащий SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и другие анионы;

б) к 2 каплям центрифугата (или первоначального раствора, если сульфид-ион отсутствует) прибавляют 3 капли 2н HCl (*) и нагревают. Образование белой или желтоватой мутности (серы) указывает на присутствие тиосульфат-иона;

с) к оставшемуся центрифугату прибавляют до полного осаждения раствор стронция соли (16), выпавший осадок тщательно промывают, взмучивают с 2 каплями воды. К полученной мутной жидкости прибавляют 2 капли 2н HCl (*) и по каплям раствор йода (*). 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 $S_2O_3^{2-}$, то карбонат-ион открывают по выделению газообразного углерода диоксида CO_2 , который вызывает помутнение баритовой (54) или известковой (56) воды.

б) Если в анализируемом растворе присутствуют анионы SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, также разлагающиеся в кислой среде с выделением газообразного продукта — серы диоксида SO_2 , вызывающего помутнение баритовой (54) или известковой (56) воды, то карбонат-ион открывают например, таким способом.

Методика. К пробе анализируемого раствора (5 капель) в пробирке прибавляют 5 капель разбавленного (3 %) раствора водорода пероксида H_2O_2 (*) и слегка нагревают пробирку на водяной бане. Сульфит-ион окисляется до сульфат-иона, а тиосульфат-ион — до тетраионат-иона $S_4O_6^{2-}$, которые уже не мешают открытию карбонат-иона.

Открытие оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$. В пробирку вносят 10 капель анализируемого раствора, прибавляют по каплям разбавленную уксусную кислоту (33) до pH около 4–5 (по универсальной индикаторной бумаге), около 10 капель раствора кальция хлорида (15) (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 разбавленной кислоты серной (59) и несколько минут нагревают смесь на водяной бане. К горячей (60–70 °C) раствору (предварительно его можно отделить от осадка кальция сульфата центрифугированием, хотя это и не обязательно) прибавляют по каплям и при встряхивании

пробирки разбавленный раствор калия перманганата (55). Если прибавляемый раствор калия перманганата обесцвечивается, то это означает, что исходный анализируемый раствор содержит оксалат-ионы.

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

Открытие тетраборат-иона $B_4O_7^{2-}$. Тетраборат-ион обнаруживают в отдельной пробе анализируемого раствора (4 капли) по окрашиванию в зеленый цвет пламени горелки сложными эфирами кислоты борной.

Методика. В тигель помещают 2 капли раствора $Na_2B_4O_7$ (51), выпаривают досуха и охлаждают. К сухому остатку добавляют при перемешивании стеклянной палочкой несколько капель концентрированной H_2SO_4 (*) и несколько капель C_2H_5OH (*). Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

Открытие фторид-иона F^- . Фторид-ион обнаруживают по обесцвечиванию красного раствора железа (III) тиоцианатных комплексов, которые разрушаются в присутствии фторид-ионов с образованием устойчивого бесцветного железа (III) фторидного комплекса $[FeF_6]^{3-}$.

Методика. Готовят красный раствор железа (III) тиоцианатных комплексов, для чего к небольшому количеству раствора железа (III) хлорида $FeCl_3$ (32) прибавляют каплю разбавленного раствора калия тиоцианата $KSCN$ (*) и 2 капли разбавленной HCl (*). В пробирку вносят 6 капель анализируемого раствора и по каплям при перемешивании прибавляют красный раствор железа (III) тиоцианатных комплексов. 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 SCN^- открывают реакцией с железа (III) хлоридом $FeCl_3$ (32) в кислой среде (рН около 2–3). Образуются тиоцианатные комплексы железа (III) $[Fe(SCN)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, окрашивающие раствор в красный цвет. В кислой среде кислот анионы, 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.

Методика. В пробирку вносят 9 капель анализируемого раствора, 5 капель разбавленной HCl (*), осторожно нагревают (под тягой!) раствор почти до кипения (3–4 мин) и охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют по каплям разбавленный раствор железа (III) хлорида (32). Если в растворе присутствуют тиоцианат-ионы, то он окрашивается в красный цвет вследствие образования красных железа (III) тиоцианатных комплексов.

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

Для устранения мешающего влияния йодид-ионов к пробе анализируемого раствора прибавляют несколько капель органического экстрагента (например, хлороформа (*)) и при добавлении раствора соли железа (III) 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 железа (III) тиоцианатных комплексов. Таким способом одновременно открывают тиоцианат- и йодид-ионы.

Методика. В пробирку вносят 6 капель анализируемого раствора, 2 капли разбавленной HCl (*), 3 капли хлороформа (*), 6 капель раствора железа (III) хлорида (32) 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 серебра нитрата $AgNO_3$ (13) до полного выпадения осадка серебра солей различных анионов, имевшихся в растворе, в том числе и осадка серебра хлорида $AgCl$. Осадок смеси солей отделяют и обрабатывают насыщенным водным раствором аммония карбоната $(NH_4)_2CO_3$ (52). Серебряные соли остальных анионов остаются в осадке. Серебра бромид $AgBr$, частично растворяющийся в водном аммиаке (*), в данном случае остается в осадке, так как он практически нерастворим в концентрированном растворе аммония карбоната (52). 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 (52) с образованием комплексов $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Методика. В пробирку вносят 5 капель анализируемого раствора, прибавляют ~0,5 мл разбавленной кислоты азотной (*) и медленно, по каплям добавляют раствор $AgNO_3$ (13) до прекращения образования осадка серебра солей. Смесь центрифугируют, центрифугат отделяют от осадка и к осадку прибавляют 10 капель насыщенного раствора аммония карбоната $(NH_4)_2CO_3$ (52). Смесь тщательно перемешивают, центрифугируют, отделяют центрифугат и прибавляют к нему по каплям концентрированную HNO_3 (*). 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 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 нитрит-иона небольшое количество анализируемого раствора нагревают с солью аммония (например, с NH_4Cl); при этом нитрит-ионы разрушаются.

Методика. В пробирку вносят 5 капель анализируемого раствора, прибавляют кристаллы NH_4Cl (*) до получения 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 калия йодида KI (6) 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-ион 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 NO_3^- реакцией с дифениламином. В сухую пробирку вносят 3–4 капли раствора дифениламина в концентрированной кислоте серной (*) 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 при-

ятым запахом. При отсутствии мешающих анионов ацетат-ион открывают также реакцией с железа (III) хлоридом FeCl_3 .

Методика.

а) В пробирку вносят 6 капель анализируемого раствора, 4 капли концентрированной H_2SO_4 (*), 6 капель этанола (*) и 1 каплю раствора AgNO_3 (13) (катализатор). Осторожно нагревают смесь на водяной бане. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира.

б) В пробирку вносят 6 капель анализируемого раствора, осаждают раствором AgNO_3 (13) мешающие ионы. Осадок отбрасывают. К раствору прибавляют 2 капли раствора FeCl_3 (32). Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа (III).

Вопросы и задания:

1. Предложите схему анализа смеси растворов (или иной аналогичной смеси):

а) NH_4NO_3 , FeCl_3 и NiCl_2 ;

б) NaBr , CaSO_4 и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

2. Запишите схемы протекающих реакций с указанием их аналитических эффектов.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 5

ТЕМА: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1 «КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ: ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ, РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, РАВНОВЕСИЯ «ОСАДОК – РАСТВОР», ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ»

Цели занятия:

– *сформировать знания* основных понятий, связанных с окислительно-восстановительными реакциями; способов количественной оценки окислительно-восстановительной способности веществ;

– *приобрести умения* выполнения расчетов, связанных с окислительно-восстановительными равновесиями.

Литература

[1] С. 178–242, 303–339, 379–403, 449–472; [2] С. 54–62, 73–80, 97–105, 118–125, 133–140; [4] С. 11–27; [5] С. 29–88.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика окислительно-восстановительных равновесий. Электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал полуреакции. ЭДС реакции. Уравнение Нернста. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.

2. Влияние различных факторов (температура, посторонние ионы, рН, побочные реакции) на протекание окислительно-восстановительных реакций.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Уравнение Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}$$

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции

$$\lg K^{\circ} = \frac{m\Delta E^{\circ}}{0,059},$$

где m — наименьшее общее кратное для электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции.

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Для реакции $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ рассчитать константу равновесия при

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,01 \text{ M}; a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{MnO}_4^-} = 0,1 \text{ M}; a_{\text{Mn}^{2+}} = 0,01 \text{ M}.$$

Решение. Рассчитаем окислительно-восстановительные (редокс) потенциалы для каждой полуреакции при указанных концентрациях реагентов.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для пар ионов:

$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}; E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}.$$

Тогда, при $a_{H^+} = 1$, т. е. рН 0 окислительно-восстановительный потенциал полуреакции при указанных активностях окисленной и восстановленной форм составит:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1}{0,01} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10 = 1,52 \text{ В.}$$

А для железа

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,01}{0,1} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-1} = 0,71 \text{ В.}$$

Константа равновесия при указанных активностях реагентов будет равна

$$\lg K = \frac{m\Delta E}{0,059} = \frac{5 \cdot 1,52 - 0,71}{0,059} = 68,6; \text{ следовательно } K = 10^{68,6} = 4 \cdot 10^{68}.$$

Вопросы для подготовки к контрольной работе № 1:

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. Химическое равновесие. Виды констант химического равновесия.
9. Активность и коэффициент активности. Отклонение от идеальности в растворах сильных электролитов.
10. Ионная сила раствора. Расчет коэффициентов активности по предельному закону Дебая–Хюккеля и по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля.
11. Важнейшие теории кислот и оснований.
12. Количественное описание силы кислот и оснований.
13. Автопротолиз растворителя. Константа автопротолиза. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам.
14. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания. Расчет рН растворов сильных кислот и оснований.
15. 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.
16. Расчет рН для смесей кислот, рН в растворах многопротонных протолитов.
17. Буферные растворы. Расчет рН буферных растворов. Расчет состава буферных растворов. Расчет состава буферных растворов при заданном значении рН.
18. Классификация комплексных соединений. Моно- и полиядерные комплексы. Хелатные соединения.
19. Равновесия в растворах комплексных соединений.
20. Влияние различных факторов на комплексообразование в растворах.

21. Почему в состав хелатов входят преимущественно пяти- и шестичленные циклы? Что такое «хелатный эффект»?
22. Что такое условная константа образования комплекса и как она связана с соответствующей реальной константой? Объясните характер влияния рН на величину условной константы образования комплексов.
23. Применение органических реагентов в аналитической химии.
24. Произведение растворимости. Растворимость.
25. Влияние различных факторов на растворимость неорганических веществ.
26. Общая характеристика окислительно-восстановительных реакций. Количественная оценка окислительно-восстановительной способности веществ.
27. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.
28. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.
29. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций.
30. Сформулируйте принципы аналитической классификации анионов. Назовите групповые реагенты в классификации анионов по способности образовывать малорастворимые соединения бария и серебра. и по способности проявлять окислительно-восстановительные свойства.
31. Общая характеристика, анализ анионов I аналитической группы по способности образовывать малорастворимые соединения бария и серебра.
32. Общая характеристика, анализ анионов II аналитической группы по способности образовывать малорастворимые соединения бария и серебра.
33. Общая характеристика, анализ анионов III аналитической группы по способности образовывать малорастворимые соединения бария и серебра
34. Сформулируйте принципы аналитической классификации анионов. Назовите групповые реагенты в классификации анионов по способности проявлять окислительно-восстановительные свойства.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 6

ТЕМА: ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХЕМОМЕТРИКА. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Цели занятия:

– *сформировать знания* о правилах отбора и усреднения проб при проведении химического анализа газообразных, жидких и твердых веществ; об основных методах разложения проб в процессе проведения пробоподготовки; о методике проведения гравиметрического анализа; о методах математической статистики и хемометрики в аналитической химии;

– *приобрести умения* проведения гравиметрического определения содержания кристаллогидратов сульфата магния в выданном образце; выполнения расчетов, связанных со статистической обработкой полученных результатов.

Литература

[1] С. 17–53, 54–66, 405–428; [2] С. 172–178, 179–192; [4] С. 59–72; [5] С. 88–96, 126–137.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Пробоотбор и пробоподготовка. Виды проб: генеральная, лабораторная, анализируемая. Правила отбора и усреднения проб при проведении химического анализа газообразных, жидких и твердых веществ. Методы разложения пробы.

2. Общая характеристика гравиметрии. Виды гравиметрических определений. Осаждаемая и гравиметрическая формы.

3. Основные этапы методики гравиметрического определения методом осаждения. Коллоидная стадия образования осадка. Условия образования кристаллических и аморфных осадков. Осаждение методом «возникающих реагентов». Основные процессы, приводящие к загрязнению осадка. Их причины и способы устранения. Практическое применение гравиметрии. Гравиметрия в фармацевтическом анализе. Приближенные вычисления и значащие цифры. Понятие об аналитическом сигнале. Эталонные и безэталонные методы количественного анализа.

4. Приближенные вычисления и значащие цифры. Понятие «неопределенность измерения» и «погрешность измерения». Виды погрешностей: систематические, случайные, грубые промахи.

5. Основные понятия математической статистики, используемые в аналитической химии. Обнаружение грубых погрешностей (промахов). Воспроизводимость (сходимость, повторяемость) и правильность результатов анализа. Основные приемы, используемые для оценки правильности.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Выборочное среднее (среднее арифметическое результатов измерений):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Выборочная дисперсия:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n X_i - \bar{X}^2}{n-1}$$

Выборочное стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{S^2}$$

Стандартное отклонение выборочного среднего:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n X_i - \bar{X}}{n \cdot n - 1}}$$

Относительное стандартное отклонение

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$$

Доверительный интервал

$$[\bar{X} - t \cdot S_{\bar{X}}; \bar{X} + t \cdot S_{\bar{X}}]$$

Пример решения типовой задачи

Условие. При анализе среднего содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах сульфата магния $MgSO_4 \cdot xH_2O$ были получены следующие значения x : 6,7; 5,8; 6,5; 6,6; 6,4; 6,3. Проверить, не содержат ли полученные результаты промахи, и рассчитать среднее значение количества воды в кристаллогидрате и границы доверительного интервала.

Решение. Для проверки наличия промахов необходимо преобразовать полученную выборку в вариационный ряд, который будет иметь вид:

$X = 5,8; 6,3; 6,4; 6,4; 6,5; 6,6; 6,7$. Объем выборки (количество полученных цифр) в данном случае составит $n = 7$.

Воспользуемся величиной Q -критерия (тест Диксона). По-видимому, необходимо проверить наличие промаха для самого маленького представителя выборки:

Критические значения Q при различных значениях степени риска (для $n = 7$)

n	Степень риска α		
	0,10	0,05	0,01
7	0,43	0,51	0,64

$$Q_n = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{6,3 - 5,8}{6,7 - 5,8} = \frac{0,5}{0,9} = 0,56 > Q_{\text{крит}} = 0,51$$

Сравнивая полученное значение в критическими значениями Q , можно сделать вывод, что при степени риска $\alpha = 0,05$ (доверительная вероятность 95 %) величина $X = 5,8$ является промахом и в дальнейших расчётах во внимание не принимается. При степени риска $\alpha = 0,01$ эта величина не являлась бы промахом, но такие степени риска обычно не используются из-за значительной величины доверительного интервала. Аналогичную процедуру необходимо выполнить и для проверки верхнего (самого большого) значения X .

Среднее содержание количества воды в кристаллогидрате и границы доверительного интервала.

$$\bar{X} = \frac{6,3 + 6,4 + 6,4 + 6,5 + 6,6 + 6,7}{6} = 6,5$$

Заметим, что результат был округлен до такого же количества значащих цифр, что и исходные данные. Рассчитаем по обобщенной формуле $S_{\bar{X}}$:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n X_i - \bar{X}}{n \cdot n - 1}} = 0,1$$

Поскольку после отбрасывания промахов $n=6$, число степеней свободы, $f = n - 1 = 5$, при уровне значимости $\alpha = 0,05$ коэффициент t в распределении Стьюдента $t = 2,57$.

Тогда

$$t \cdot S_{\bar{X}} = 0,1 \cdot 2,57 = 0,3$$

и доверительный интервал

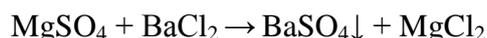
$$\bar{X} = 6,5 \pm 0,3.$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ СУЛЬФАТА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ
MgSO₄ · nH₂O В ВЫДАННОМ ОБРАЗЦЕ

1. Расчет оптимальной массы навески образца магния сульфата кристаллогидрата для анализа и расчет необходимого объема раствора осадителя

Магния сульфат, кроме безводной соли, образует три кристаллогидрата: MgSO₄·H₂O, MgSO₄·7H₂O, MgSO₄·12H₂O. Для удобства расчетов можно воспользоваться молярной массой только одного из них – MgSO₄·7H₂O.

При добавлении к раствору MgSO₄ раствора BaCl₂ происходит выпадение осадка BaSO₄, который не образует кристаллогидратов. В основе гравиметрического определения лежит реакция:



Бария сульфат является кристаллическим осадком высокого удельного веса, для него оптимальная масса при гравиметрических определениях составляет примерно 0,2–0,5 г.

Массу навески рассчитывают следующим образом:

$$M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль}.$$

Для образования осадка BaSO₄ массой около 0,5 г, химическое количество BaSO₄ составит $2 \cdot 10^{-3}$ моль.

Тогда необходимая масса магния сульфата кристаллогидрата составит:

$$m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 246 \approx 0,5 \text{ г}.$$

Следует отметить, что, по результатам расчетов, масса навески определяется на аналитических весах, поскольку точность взвешивания является одним из основных факторов, определяющих точность гравиметрического определения. При этом допускается взятие навески не точно 0,5000 г, а иное, но точно известное количество взвешиваемого вещества.

Тогда, по стехиометрии для осаждения сульфат-ионов в виде BaSO₄ понадобится химическое количество осадителя:

$$n(\text{BaCl}_2) = n(\text{BaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Тогда объем 0,25 М BaCl₂ (осадителя) по стехиометрии:

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{n(\text{BaCl}_2)}{C(\text{BaCl}_2)} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,25} = 0,008 \text{ л} = 8 \text{ мл}.$$

Поскольку в гравиметрических определениях берется обычно 1,5-кратный избыток иона-осадителя по сравнению с максимальным количеством осаждаемого иона, то объем 0,25 М раствора BaCl₂, необходимый для осаждения, составит 12 мл.

2. Методика определения

1) *Взятие навески образца MgSO₄ · nH₂O.* На технических весах отмеряют навеску образца MgSO₄ · nH₂O массой около 0,5 г. Массу навески уточняют путем взвешивания на аналитических весах. Полученную навеску помещают в коническую колбу и добавляют 100–150 мл дистиллированной воды. Результаты измерений заносят в таблицу:

Измеряемая масса	Результат, г
Масса навески MgSO ₄ · xH ₂ O	
Масса фильтра	
Масса фильтра с осадком после высушивания	
Масса гравиметрической формы	

2) *Определение массы фильтра.* На аналитических весах взвешивают фильтр. Массу фильтра заносят в таблицу.

3) *Получение осадка BaSO₄.* 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 12 мл 0,25 М BaCl₂. Полученный раствор с осадком снова нагревают до кипения. Оставляют на 2 часа для охлаждения и старения осадка.

4) *Отделение осадка BaSO₄.* Жидкость над осадком осторожно сливают методом декантации, т. е. так, чтобы не образовалось мути (для большей точности допускается надосадочную жидкость пропустить через фильтр). Для этого складывают бумажный фильтр, помещают его в воронку, а воронку — в пустую коническую колбу. Смачивают фильтр дистиллированной 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). Внимательно следят за тем, чтобы фильтр не заполнялся до краев. Жидкость не должна доходить до края фильтра не менее чем на 1 см. Палочку после декантации оставляют в колбе с осадком.

5) *Промывание осадка.* Оставшийся осадок взбалтывают и количественно переносят на бумажный фильтр «синяя лента». Для этого наливают в колбу с осадком небольшое количество (10–15 мл) 1 % раствора NH₄NO₃ (промывная жидкость), 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.

6) *Высушивание осадка.* Фильтр с осадком переносят в предварительно взвешенную чашку Петри и помещают в сушильный шкаф. Высушивание фильтра с осадком проводят при $t = 140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа. Взвешивают фильтр с осадком. Результаты записывают в таблицу. Операцию повторяют еще раз. В случае уменьшения массы операцию повторяют до достижения постоянной массы фильтра с осадком.

7) *Расчет массы полученного BaSO₄.* Зная массу гравиметрической формы BaSO₄ и массу навески MgSO₄ · nH₂O, рассчитывают среднюю молярную массу магния сульфата кристаллогидрата по формуле:

$$M(\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{BaSO}_4)}{m(\text{BaSO}_4)}$$

Далее рассчитывают среднее количество молей кристаллизационной воды на один моль магния сульфата по формуле:

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) - M(\text{MgSO}_4)}{18}$$

При $x < 7$, можно сделать предположение, что в выданном образце присутствуют только два из трех возможных кристаллогидратов магния сульфата — MgSO₄·H₂O и MgSO₄·7H₂O. При $x > 7$ более вероятным становится присутствие MgSO₄·7H₂O и MgSO₄·12H₂O.

Соотношение двух форм магния сульфата кристаллогидратов рассчитывают по формуле:

$$(1 - x) + 7x = n(\text{H}_2\text{O}),$$

где x — количество молей кристаллогидрата MgSO₄ · 7H₂O, приходящихся на один моль магния сульфата.

Задания:

1. Перечислите основные этапы гравиметрического определения методом осаждения.

2. Приведите необходимые расчеты для определения содержания кристаллогидрата сульфата магния.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 7

ТЕМА: ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ВИДЫ ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ. КОМПЛЕКСОНО-МЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Цели занятия:

– *сформировать знания* основных понятий, связанных с титриметрическими методами анализа, видов титрования, способов проведения титрования; общей характеристики кислотно-основного титрования; принципов построения кривых кислотно-основного титрования; факторов, влияющих на величину скачка титрования в кислотно-основном титровании; кислотно-основного титрования в неводных средах; общей характеристике комплексонометрического титрования;

– *приобрести умения* проверки вместимости мерной посуды (мерных колб, пипеток, бюреток), по приготовлению растворов титрантов кислотно-основного титрования и их стандартизации; по определению концентрации кислот и оснований методами прямого и обратного титрования; по проведению анализа смеси карбоната и гидрокарбоната натрия методом кислотно-основного титрования с двумя индикаторами.

Литература

[1] С. 244–302, 341–378; [2] С. 195–241, 247–258; [4] С. 79–88, 101–111; [5] С. 148–192.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Характеристика основных видов мерной посуды, используемых для точного измерения объёма жидкости. Основные правила работы с мерной посудой. Проверка вместимости мерной посуды.

2. Основные понятия титриметрических методов анализа. Классификация титриметрических методов анализа. Способы обнаружения конечной точки титрования.

3. Стандартные растворы и стандартные вещества в титриметрических методах анализа. Требования, предъявляемые к первичным стандартным веществам.

4. Расчеты, связанные с приготовлением растворов в титриметрических методах анализа. Характеристика способов описания количественного состава растворов.

5. Расчеты, связанные с титрованием. Эквивалент, фактор эквивалентности, эквивалентное число, молярная масса эквивалента. Вывод основных расчетных формул, используемых в титриметрии.

6. Сущность кислотно-основного титрования. Ацидиметрия и алкалиметрия.

7. Титранты и стандартные вещества, используемые в методе кислотно-основного титрования.

8. Понятие об индикаторах. Классификация индикаторов. Кислотно-основные индикаторы. Классификация в зависимости от химической природы.

9. Причины изменения окраски у кислотно-основных индикаторов. Протолитические равновесия в растворах метилового оранжевого, фенолфталеина и сульфопфталеиновых индикаторов.

10. Интервал перехода окраски кислотно-основных индикаторов и его связь с pK'_a (pT) индикатора. Факторы, влияющие на интервал перехода окраски. Показатель титрования. Смешанные, контрастные и универсальные индикаторы.

11. Общая характеристика и классификация методов комплексонометрического титрования. Кривая комплексонометрического титрования. Систематические индикаторные погрешности комплексонометрического титрования.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию.

Массовая доля растворенного вещества, выражается либо в долях единицы, и тогда это безразмерная величина, либо в сотых долях от единицы (%), что является процентами, рассчитанными по массе $\omega(m/m)$:

$$\omega_{\text{в-ва}}(\text{B}) = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{B})}{\rho V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{B})}{m_{\text{р-ра}}}, \text{ если расчет производится в долях;}$$

$$\text{или } \omega_{\text{в-ва}}(\text{B}) = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{B})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%, \text{ если расчет производится в процентах;}$$

где $m(\text{B})$ — масса вещества в растворе, г; ρ — плотность раствора, г/мл; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора, мл.

Массо-объемная концентрация — массовая концентрация вещества в растворе, выраженная в г/100 мл раствора:

$$\omega_{\text{в-ва}}(\text{B}) = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{B})}{V_{\text{р-ра}}}$$

где $m(\text{B})$ — масса вещества в растворе, г; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора, мл.

Молярная концентрация:

$$C(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(\text{B})}{MV_{\text{р-ра}}}$$

Молярная концентрация эквивалента:

$$C_{\text{э}}(\text{B}) = \frac{n_{\text{э}}(\text{B})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(\text{B})}{fMV_{\text{р-ра}}}$$

Количество молей вещества в растворе:

$$n_{\text{B}} = C_{\text{B}}V_{\text{B}},$$

где n_{B} — количество молей вещества в растворе; C_{B} — молярная концентрация вещества в растворе моль/л; V_{B} — объем раствора, л.

В реакциях титрования, если реагирующие вещества являются бинарными электролитами, образованными однозарядными ионами, либо если концентрации выражены в молярной концентрации эквивалента:

$$C_{\text{B}}V_{\text{B}} = C_{\text{T}}V_{\text{T}}.$$

Данное выражение справедливо для реакций прямого, прямого реверсивного, заместительного и косвенного титрования.

В реакциях обратного титрования, если реагирующие вещества являются бинарными электролитами, образованными однозарядными ионами, либо если концентрации выражены в молярной концентрации эквивалента

$$C_{\text{B}}V_{\text{B}} = C_{\text{T1}}V_{\text{T1}} - C_{\text{T2}}V_{\text{T2}}.$$

Пример решения типовой задачи

Условие. 10 таблеток лекарственного средства «Кардиомагнил» (Cardiomagnyl), содержащего в качестве активных веществ ацетилсалициловую кислоту и магния гидроксид, растерли, обработали разбавленной кислотой уксусной, профильтровали, и довели полученный раствор до объема 500 мл. В данных условиях не происходит извлечения дополнительных компонентов из вспомогательных веществ. Отобрали 100,0 мл раствора, содержащего магний (в виде Mg^{2+}), поместили в коническую колбу на 250 мл, прибавили 30 мл аммиачного буферного раствора pH 10,0 и около 100 мг индикаторной смеси протравного черного 11 (эриохром черный Т). Раствор нагрели до температуры около 40 °С и оттитровали при этой температуре 0,1 М раствором натрия эдетата до перехода фиолетового окрашивания в синее. Опыт повторили 3 раза. Среднее количество израсходованного титранта составило 10,5 мл.

Катион магния реагирует с натрия эдетатом в соотношении 1 : 1. Рассчитать количество магния гидроксида в пересчете на одну таблетку.

Решение. Поскольку объем раствора, взятого на титрование, определялся при комнатной температуре (20 °С) и титрант приливался из бюретки, находящейся при такой же температуре, изменение объема титруемого вещества при нагревании до 40 °С в ходе титрования не учитывается. Концентрация магния в растворе рассчитывается из соотношения:

$$C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot V_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}$$

Тогда

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{0,1 \cdot 10,5}{100,0} = 0,0105 \text{ М}$$

Среднее количество $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в пересчете на одну таблетку составит:

$$m_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = \frac{C \cdot V \cdot 10^{-3} \cdot M \cdot 10^3}{10} = 30,5 \text{ мг}$$

где C — концентрация Mg^{2+} в растворе, моль/л; V — объем раствора, мл; M — молярная масса $\text{Mg}(\text{OH})_2$, г/моль; 10^{-3} — переход от мл к л; 10^3 — переход от г к мг.

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, 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; m_{1000}^{20} — масса воды (г), взятой при температуре опыта, которая при 20 °С занимает объём точно 25,0 мл.

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

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

где ρ_t — плотность воды при температуре t ; V — объем мерной колбы.

Задание:

1. Приведите расчеты, необходимые для определения объема мерной колбы.

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, кото-

рую 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:

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

Аналогично градуировке пипетки градуируют бюретку.

Задание:

1. Приведите расчеты, необходимые для определения вместимости пипетки и бюретки.

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.

Задание:

1. Приведите расчеты, необходимые для определения объема капли.

4. Приготовление раствора титранта из фиксанала

Приготовление 0,1 М раствора HCl из фиксанала. Для приготовления децимолярного (0,1 М) 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 ампулу поворачивают дном вниз и слегка ударяют углублением об острие бойка, затем, не переворачивая ампулы, вторым бойком пробивают 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 ам-

пулы, объем жидкости доводят до метки и тщательно перемешивают раствор путем 5–6-кратного полного переворачивания тщательно закрытой мерной колбы.

5. Приготовление и стандартизация раствора титранта с помощью первичного стандартного вещества натрия тетрабората декагидрата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Приготовление 0,05 М раствора навески 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 тетрабората натрия по формуле:

$$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m}{381,37 \cdot 0,25}$$

где m — масса навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, измеренная на аналитических весах; 0,250 л — объем мерной колбы.

Титрование раствора первичного стандартного вещества стандартизируемым раствором HCl. В 3 конические колбы для титрования отмеривают пипеткой по 10,00 мл раствора тетрабората натрия, добавляют в каждую по 2 капли 1 % раствора метилового оранжевого и титруют приготовленным раствором HCl до перехода желтой окраски раствора в красную. Исходя из того, что 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 $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ — концентрация тетрабората натрия, $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ — объем раствора тетрабората натрия, взятого на титрование (10 мл); V_{HCl} — среднее значение объёма (мл) раствора HCl, израсходованного на титрование.

Задания:

1. Приведите все необходимые расчеты для приготовления первичного стандартного вещества $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

2. Рассчитайте концентрацию стандартизируемого раствора HCl.

6. Кислотно-основное титрование

Приготовление и стандартизация 0,1 М раствора KOH. Для того чтобы приготовить 100 мл 0,1 М раствора KOH, масса навески этого вещества должна составлять приблизительно 0,56 г KOH ($m = C \cdot V \cdot M = 56 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,56$ г).

На технических электронных весах отвешивают в предварительно взвешенный стаканчик около 0,56 г KOH, растворяют и количественно переносят в мерную колбу на 100 мл. В 3 конических колбы отмеривают пипеткой по 10,00 мл полученного раствора, добавляют в каждую колбу по 5 капель 1 % раствора фенолфталеина (pT = 8,2–10,0) и титруют приготовленным и стандартизированным ранее раствором HCl до обесцвечивания.

Аналогично проводят титрование в присутствии метилового оранжевого (pT = 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 KOH в растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}}},$$

где $C_{\text{HCl}} = 0,1$ М; V_{HCl} — среднее значение объема (мл) раствора HCl, израсходованного на титрование; V_{KOH} — объем KOH, взятый на титрование.

Задание:

1. Приведите все необходимые расчеты, связанные с приготовлением и стандартизацией 0,1 М раствора KOH.

7. Определение солей аммония методом обратного титрования

Прямое определение солей аммония методом алкалиметрии невозможно, поскольку реакция обратима, что не позволяет с достаточной точностью определить точку эквивалентности, поэтому используется обратное титрование. Для этого к известному количеству аммония соли, NH_4Cl в данном случае, добавляют заведомый избыток стандартного раствора щелочи KOH. Количество добавленной щелочи должно быть точно известно, что необходимо для дальнейших расчетов. Определение основано на реакции:



Раствор кипятят 10–15 мин до полного удаления аммиака. Полноту удаления проверяют по отсутствию запаха и по отсутствию посинения индикаторной бумаги, если ее поднести к отверстию пробирки с пробой. Избыток щелочи, не вступивший в реакцию, оттитровывают стандартным раствором HCl.

Вначале готовят раствор NH₄Cl с концентрацией приблизительно 0,1 М. Для этого навеску образца с $m_{\text{образца}} = 0,54$ г, взятую на аналитических весах, растворяют в мерной колбе $V = 100,0$ мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. В 3 колбы для титрования отмеривают по 10,0 мл полученного раствора NH₄Cl, прибавляют в каждую колбу по 20,0 мл 0,1 М раствора КОН (заведомый избыток), нагревают на плитке до кипения и кипятят 10 мин, а затем охлаждают на воздухе. Добавляют в каждую из колб 2–3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 М раствором HCl до перехода окраски из красной в оранжевую.

Количество остаточной щелочи КОН будет равно (моль):

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 10^{-3},$$

где C_{KOH} и C_{HCl} — концентрации КОН и HCl соответственно; V_{KOH} и V_{HCl} — объемы прибавленного раствора КОН в мл и ушедшей на титрование HCl в мл соответственно; 10^{-3} — переход от мл к л.

Процентное содержание NH₄Cl в растворе рассчитывают по формуле:

$$\omega_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{g} \cdot \frac{V_{\text{мерн. колбы}}}{V_{\text{ал}}} \cdot 100\%,$$

где $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49$ г/моль — молярная масса хлорида аммония; $V_{\text{мерн. колбы}}$ — объем мерной колбы равный 100,0 мл; $V_{\text{ал}}$ — объем аликвоты, т. е. объем пробы раствора, взятой на титрование.

Рассчитывают титр соответствия 0,100 М HCl по NH₄Cl, который показывает, сколько грамм *определяемого* вещества соответствует 1 мл *титранта*:

$$T_{\text{NH}_4\text{Cl}/0,1 \text{ M HCl}} = M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 53,49 \cdot 0,100 \cdot 10^{-3} = 5,349 \cdot 10^{-3}.$$

Расчетная формула для определения процентного содержания NH₄Cl в растворе с использованием титра соответствия будет иметь вид:

$$\omega_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{5,349 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{g} \cdot \frac{V_{\text{мерн. колбы}}}{V_{\text{ал}}} \cdot 100\%.$$

Задание:

1. Приведите все необходимые расчеты, связанные с определением процентного содержания солей аммония в исследуемом образце.

8. Анализ смеси гидрокарбоната и карбоната натрия

Вначале готовят раствор смеси натрия гидрокарбоната и натрия карбоната с приблизительно концентрацией растворенного вещества 0,1 М. Поскольку молярные массы натрия гидрокарбоната и натрия карбоната натрия близки ($M(\text{NaHCO}_3) = 84$ 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 анализируемой смеси веществ растворяют в свежeproкипячённой (для удаления CO_2) дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, доводят объём раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

В 3 колбы для титрования пипеткой отмеряют по 10,0 мл полученного раствора натрия карбоната и натрия 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 $\text{pH} \approx 9$ и протекает в соответствии с реакцией:

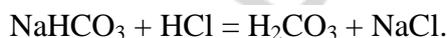


Массовую долю Na_2CO_3 в смеси $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ рассчитывают по формуле:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}(\Phi)} \cdot 10^{-3} M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{g \cdot V_{\text{п}}},$$

где C_{HCl} — концентрация раствора HCl , моль/л; $V_{\text{HCl}(\Phi)}$ — объём раствора HCl , мл, израсходованный на титрование смеси с фенолфталеином; $V_{\text{к}}$ — объём мерной колбы равный 100,0 мл; $V_{\text{п}}$ — объём пробы равный 10,00 мл; g — масса образца, г.

Титрование с метиловым оранжевым заканчивается при $\text{pH} \approx 4$, 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:

$$\omega_{\text{NaHCO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}(\text{MO})} - 2V_{\text{HCl}(\Phi)} \cdot 10^{-3} M_{\text{NaHCO}_3} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{g \cdot V_{\text{п}}},$$

где $V_{\text{HCl}(\Phi)}$ — объём раствора HCl , мл, израсходованный на титрование с начала титрования до перехода окраски метилового оранжевого (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; $V_{\text{к}} = 100,0$ мл; $V_{\text{п}} = 10,00$ мл; g — масса образца, г.

В данной расчетной формуле количество титранта, ушедшего на титрование с фенолфталеином берется в удвоенном количестве, поскольку на превращение образовавшегося гидрокарбоната в кислоту угольную требуется точно такой же объём титранта (NaOH), какой был израсходован на первой стадии — превращение карбоната в гидрокарбонат.

Задание:

1. Приведите все необходимые расчеты для определения процентного содержания натрия гидрокарбоната и натрия карбоната в исследуемом образце.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 8

ТЕМА: ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Цели занятия:

- *сформировать знания* общей характеристики и классификации методов окислительно-восстановительного и осадительного титрования; требований к используемым реакциям;
- *приобрести умения* приготовления и стандартизации раствора натрия тиосульфата; проведения йодометрического определения водорода пероксида.

Литература

[1] С. 429–448, 473–528; [2] С. 259–312; [4] С. 89–107; [5] С. 193–232.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика и классификация методов осадительного титрования. Кривая осадительного титрования.
2. Систематические индикаторные погрешности осадительного титрования. Общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования. Кривая окислительно-восстановительного титрования.
3. Окислительно-восстановительные индикаторы.
4. Систематические индикаторные погрешности комплексонометрического титрования.
5. Йодометрическое титрование. Принцип метода, стандартизация раствора титранта. Обнаружение конечной точки титрования.
6. Йодометрическое титрование. Принцип метода, стандартизация раствора титранта. Обнаружение конечной точки титрования.
7. Хлориодометрическое, йодатометрическое и нитритометрическое титрование. Принцип метода, стандартизация раствора титранта. Обнаружение конечной точки титрования.
8. Броматометрическое и перманганатометрическое титрование. Принцип метода, обнаружение конечной точки титрования.
9. Дихроматометрическое и цериметрическое титрование. Принцип метода, обнаружение конечной точки титрования.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Титр раствора – показывает массу вещества, находящегося в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m_{\text{В}}}{V_{\text{р-ра}}} = C \cdot M_{\text{В}} \cdot V$$

Титр соответствия (титр по определяемому веществу) показывает массу определяемого вещества, взаимодействующего с 1 мл титранта:

$$T_{\text{Вт/В}} = C_{\text{Т}} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{В}} \quad \text{г/мл}$$

где $T_{\text{Вт/В}}$ — титр соответствия, обозначаемый как вещество титранта/титруемое вещество; $C_{\text{Т}}$ — концентрация титранта; $V_{\text{Т}}$ — объем титранта 1 мл = 10^{-3} л; $M_{\text{В}}$ — молярная масса титруемого вещества. Размерность титра соответствия — 1 г титруемого вещества / 1 мл титранта.

Массовая концентрация вещества — масса растворенного вещества (в г) в 1 л раствора, обозначается ρ^* (чтобы отличать от плотности ρ):

$$\rho^* = \frac{m_{\text{В}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

где $m(\text{В})$ — масса вещества в растворе, г; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора, л.

Пример решения типовой задачи

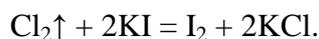
Условие задачи. 1,0035 г образца кальция гипохлорита был растворен в 50 мл воды, раствор количественно перенесли в мерную колбу на 100 мл. Часть раствора объемом 10,0 мл была обработана избытком HCl и KI. Выделившийся в результате взаимодействия йод оттитровали 0,1 М Na₂S₂O₃. Рассчитать титр Na₂S₂O₃, титр соответствия Na₂S₂O₃ по активному хлору, определить содержание активного хлора в кальция гипохлорите, если на титрование выделившегося йода было израсходовано 10,5 мл титранта.

Решение. Активным хлором называется хлор, который выделяется в свободном виде при взаимодействии вещества с кислотой хлористоводородной. В случае кальция гипохлорита:

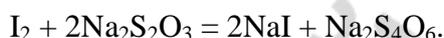


Содержание активного хлора может быть больше 100%, поскольку половина атомов в молекуле Cl₂ представлено атомами хлора, содержащимися в HCl.

Йодометрическое определение активного хлора основано на реакции вытеснения йода из молекулы KI:



Реакция титрования выделившегося йода тиосульфатом натрия протекает в соответствии с уравнением:



Таким образом, 1 моль Na₂S₂O₃ будет реагировать с 1/2 моля I₂, что эквивалентно 1/2 моля Cl₂.

Титр 0,1 М Na₂S₂O₃ (в расчете на безводную соль) будет равен:

$$T = C \cdot V \cdot M \quad B = 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot M \quad \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 10^{-4} \cdot 158 = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$$

Титр соответствия Na₂S₂O₃ по активному хлору

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2} = \frac{0,1 \cdot 10^{-3} \cdot M \quad \text{Cl}_2}{2} = 3,545 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Таким образом, 0,1 М раствор титранта Na₂S₂O₃ соответствует содержанию активного хлора в образце 3,545 · 10⁻³ г, это и есть титр соответствия.

Содержание активного хлора в образце с учетом титра соответствия тиосульфата натрия по активному хлору рассчитываем из уравнения:

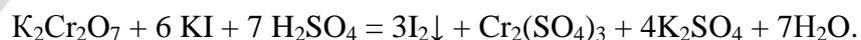
$$\omega = \frac{T \cdot V_{\text{T}}}{g} \cdot \frac{V_{\text{мерн. колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{3,545 \cdot 10^{-3} \cdot 10,5}{1,0035} \cdot \frac{250}{10} \cdot 100\% = 92,7\%$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

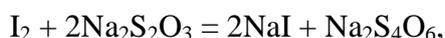
ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

1. Стандартизация раствора натрия тиосульфата

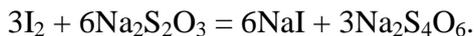
Стандартный раствор натрия тиосульфата является вторичным. В качестве первичного стандартного вещества используется калия дихромат. Протекание реакции Na₂S₂O₃ с K₂Cr₂O₇ зависит от различных факторов и протекает через ряд промежуточных стадий. Поэтому используется заместительное титрование выделившегося йода, который образуется по реакции K₂Cr₂O₇ с KI в кислой среде, с помощью натрия тиосульфата:



Выделившейся йод оттитровывают натрия тиосульфатом в соответствии с уравнением реакции:



с учетом того, что выделяется 3 моль йода в реакции с бихроматом, коэффициенты можно утроить:



При реакции 1 моль $K_2Cr_2O_7$ выделяется 3 моль I_2 , которые требуют при стандартизации 6 моль $Na_2S_2O_3$. Таким образом, на 1 формульную единицу $K_2Cr_2O_7$ расходуется в 6 раз больше формульных единиц $Na_2S_2O_3$.

Методика определения. На технических весах берут навеску бихромата калия $m = 2,94$ г, и уточняют ее массу на аналитических весах. Растворяют навеску в мерной колбе на 100 мл. Концентрация полученного раствора будет равна:

$$C_{K_2Cr_2O_7} = \frac{g}{M_{K_2Cr_2O_7} \cdot 0,100}$$

где $M(K_2Cr_2O_7) = 294$ г/моль; g — масса навески $K_2Cr_2O_7$, г; 0,100 — объем раствора $K_2Cr_2O_7$, приготовленный в мерной колбе на 100 мл с точностью до 3 значащих цифр.

Пипеткой Мора отбирают 20 мл полученного раствора и разбавляют в мерной колбе до 200 мл. Тогда концентрация раствора бихромата калия станет равной:

$$C_2 = C_1 \cdot \frac{V_{ал}}{V_{мерн. колбы}},$$

где C_2 — концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$ после разбавления; C_1 — концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$ до разбавления; $V_{ал}$ — объем аликвоты раствора, взятого на разбавление; $V_{мерн. колбы}$ — объем мерной колбы, в которой производилось разбавление раствора.

Из стандарт-титра $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ готовят 1 л 0,1 н раствора, что с учетом количества электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции — 2 электрона, составляет $C = 0,05$ М.

Затем в 3 конических колбы для титрования вносят по 10,00 мл приготовленного 0,01н раствора $K_2Cr_2O_7$, прибавляют около 1 мл 20 % раствора H_2SO_4 и 0,5 мл 10 % раствора KI . Колбы прикрывают часовым стеклом и оставляют стоять 3–5 минут в *тёмном месте* во избежание образования дополнительного количества I_2 в результате фотохимического разложения KI . Затем оттитровывают выделившийся йод стандартизируемым раствором $Na_2S_2O_3$. 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 йодидкрахмального комплекса (окраска раствора при этом будет бледно-зелёной, что вызвано присутствием ионов Cr^{3+}).

Расчет проводят по формуле:

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{6C_{K_2Cr_2O_7} \cdot 10}{V_{Na_2S_2O_3}}.$$

Задание:

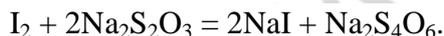
1. Приведите все необходимые расчеты для проведения стандартизации раствора тиосульфата натрия.

2. Йодометрическое определение пероксида водорода

При йодометрическом определении пероксида водорода вначале проводят реакцию H_2O_2 с KI . Выделяющийся I_2 затем оттитровывают стандартизованным раствором натрия тиосульфата, т. е. с точки зрения техники анализа используется титрование заместителя, основанное на окислительных свойствах H_2O_2 . Окисление йодид-ионов пероксидом водорода протекает медленно. В качестве катализатора для данной реакции используется ион MoO_4^{2-} :



Выделившийся йод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Реакция протекает в соответствии с уравнением:



Поскольку при взаимодействии 1 моля H_2O_2 с KI выделяется 1 моль I_2 , а 1 моль I_2 реагирует с 2 молями $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то количество моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ушедшего на титрование, будет в 2 раза больше, чем количество моль H_2O_2 , вступившего в реакцию.

Определение проводят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 100,0 мл ($V_{\text{мерн. колбы}}$) помещают 5,00 мл ($V_{\text{п}}$) анализируемого раствора, доводят содержимое колбы водой до метки и перемешивают. В 3 колбы для титрования отмеряют пробу (аликвоту) по 10,0 мл ($V_{\text{ал}}$) приготовленного раствора, прибавляют в каждую колбу по 5 мл 20 % раствора H_2SO_4 , 5 мл 10 % раствора KI и 5 капель 30 % раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Выделившийся йод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Крахмал добавляют незадолго до достижения конечной точки титрования и титруют до исчезновения синего окрашивания, что связано с исчезновением йодидкрахмального комплекса.

Расчеты проводят следующим образом:

Количество молей натрия тиосульфата, ушедшего на титрование, рассчитывают по формуле:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-3}.$$

Тогда массу пероксида водорода (мг) в титруемой аликвоте рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \left(C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{мл}} \right) \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} \cdot 10^3 \frac{\text{мг}}{\text{г}} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2},$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — масса перекиси водорода в титруемой аликвоте, мг; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — концентрация натрия тиосульфата, моль/л; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем раствора натрия тиосульфата, пошедший на титрование, мл; $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34$ г/моль; 2 — коэффициент, учитывающий, что количество моль пероксида водорода, пошедшего на титрование, в 2 раза меньше, чем количество моль выделившегося йода.

Массовую концентрацию пероксида водорода в *исходном* анализируемом растворе (г/л) рассчитывают по формуле:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}^* = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2V_{\text{II}} \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} \cdot \frac{V_{\text{мерн.колбы}}}{V_{\text{ал}}},$$

где $V_{\text{мерн. колбы}} = 100,0$ мл; $V_{\text{II}} = 5,00$ мл; $V_{\text{мерн. колбы}}/V_{\text{ал}}$ — учет того, какую часть от всего раствора в мерной колбе составляет аликвота.

Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не является стабильным и его концентрация со временем уменьшается. Для того, чтобы не делать пересчетов, вводят поправочный коэффициент k , который определяется как:

$$k = \frac{C_t}{C_0},$$

где C_t — концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в момент времени t ; C_0 — исходная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Титр 0,0500 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по H_2O_2 равен:

$$T_{\text{H}_2\text{O}_2/0,01 \text{ н } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ экв}} \cdot 10^{-3}}{1 \text{ мл}} = 0,17008 \frac{\text{мг}}{\text{мл}}.$$

Тогда массовая концентрация пероксида водорода с учетом поправочного коэффициента будет составлять:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}^* = \frac{k \cdot 8,504 \cdot 10^{-4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 100}{10,00 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3}} = k \cdot 0,8504 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 2.$$

Задание:

1. Приведите все необходимые расчеты для проведения йодометрического определения содержания пероксида водорода в исследуемом растворе.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 9

ТЕМА: КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2 «КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ: ГРАВИМЕТРИЯ, ТИТРИМЕТРИЯ. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА». ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Цели занятия:

- *сформировать знания* общей характеристики и классификации инструментальных методов анализа; принципов поглощения излучения веществом;
- *приобрести умения* расчёта концентрации в инструментальных методах анализа.

Литература для подготовки к занятию

[4] С. 112–143; [5] С. 234–278; [6] С. 301–401.

Литература для подготовки к контрольной работе

Указана в заданиях к лабораторным занятиям № 6–8.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика и классификация инструментальных методов анализа.
2. Основной закон светопоглощения. Молярный и удельный коэффициенты светопоглощения (погашения). Соотношение между молярным и удельным коэффициентами светопоглощения. Причины отклонения от основного закона светопоглощения.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Энергия кванта излучения, называемого фотоном, связана с частотой уравнением Планка:

$$E = h\nu,$$

где E — энергия фотона; h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $6,62 \cdot 10^{-27}$ Эрг·с; ν — частота излучения, с⁻¹.

Между частотой электромагнитного излучения и его длиной волны существует взаимосвязь:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}.$$

В методе ИК-спектроскопии используется такая характеристика излучения, как волновое число $\bar{\nu}$, которое обычно выражают в см⁻¹:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

Для скорости распространения электромагнитной волны:

$$c = \frac{c_0}{n},$$

где c — скорость света в данной среде, c_0 — скорость света в вакууме ($c_0 = 2,99792 \cdot 10^8$ м/с), n — показатель преломления среды.

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Полоса поглощения валентных колебаний связи О–Н в спиртах равна 3330 см^{-1} (широкая полоса при $3300\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$). Определить, к какому диапазону электромагнитного спектра относится указанная величина, какой физической величиной она выражается. Рассчитать длину волны, частоту, энергию кванта электромагнитного излучения.

Решение. Исходя из размерности величины и описания физического процесса, указанная величина относится к ИК-диапазону электромагнитного излучения и выражена волновым числом $\bar{\nu}$.

Длина волны, соответствующая такому излучению равна:

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{3,33 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м или } 3 \text{ мкм}$$

Частота такого излучения будет равна:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{3 \cdot 10^{-6} \text{ м}} = 10^{14} \text{ с}^{-1} = 10^{14} \text{ Гц}$$

Вопросы для подготовки к контрольной работе № 2:

1. Отбор проб. Генеральная, лабораторная и анализируемая пробы. Арбитражная проба.
2. Получение лабораторной пробы.
3. Потери определяемого вещества и загрязнение пробы в процессе ее отбора и хранения.
4. Разложение пробы. «Мокрые» способы разложения пробы.
5. Разложение пробы. Причины погрешностей при разложении пробы.
6. Общая характеристика гравиметрии.
7. Виды гравиметрических определений. Осаждаемая и гравиметрическая формы
8. Разложение пробы. «Мокрые» способы разложения пробы группы.
9. Механизм образования осадка. Пересыщение и его влияние на ход гравиметрического анализа.
10. Загрязнение осадка в ходе гравиметрического определения. Окклюзия и изоморфное соосаждение.
11. Влияние размера частиц на ход гравиметрического определения. Коллоидная стадия образования осадка. Правило Панета–Фаянса–Хана.
12. Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе.
13. Понятие о хемометрике. Приближенные вычисления и значащие цифры.
14. Аналитический сигнал. Метод расчета концентрации веществ по методу градуировочного графика.
15. Аналитический сигнал. Метод расчета концентрации веществ по методу стандартных растворов.
16. Статистическая обработка результатов. Критерий Стьюдента.
17. Статистическая обработка результатов. Доверительные интервалы при разной степени риска.
18. Статистическая обработка результатов. Вариационные ряды. Исключение промахов
19. Статистическая обработка результатов. Нулевая (статистическая) гипотеза.
20. Статистическая обработка результатов. Воспроизводимость, правильность и точность анализа.
21. Статистическая обработка результатов. Предел обнаружения, предел определения и границы определяемых содержаний.
22. Статистическая обработка результатов. Выборка, вариационные ряды, число степеней свободы
23. Статистическая обработка результатов. Валидация методики.
24. Методы кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического, окислительно-восстановительного титрования. Титранты и титруемые вещества.

25. Способы титрования — прямое, прямое реверсивное, обратное титрование, титрование заместителя и осадительное титрование.
26. Кривые титрования методов кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического, окислительно-восстановительного титрования.
27. Индикаторные ошибки кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического, окислительно-восстановительного титрования.
28. Расчеты при обработке результатов прямого, обратного и заместительного титрования. Учет разбавления раствора и объема аликвоты.
29. Методы титрования в аналитической химии — определение активного хлора, йодного числа, химического потребления кислорода.
30. Индикаторы методов кислотно-основного титрования, рТ перехода, учет индикаторных ошибок.
31. Индикаторы осадительного титрования в методах Мора, Фольгарда, Фаянса. Погрешности определения точки эквивалентности при использовании адсорбционных индикаторов.
32. Способы обнаружения конечной точки титрования в комплексонометрическом анализе. Металлоиндикаторы. Мурексид и эриохром черный Т (кислотный хром темно-синий) при определении жесткости воды.
33. Методы окислительно-восстановительного титрования — йодометрическое титрование, хлориодометрическое титрование, йодатометрическое титрование, нитритометрическое титрование, броматометрическое титрование, перманганатометрическое титрование, дихроматометрическое титрование, цериметрическое титрование. Титранты, стандартные вещества. (описать один из методов)
34. Первичные и вторичные стандартные вещества в иодометрическом титровании. Йодо- и йодиметрическое титрование. Условия протекания реакции тиосульфата натрия с йодом.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 10

ТЕМА: АБСОРБЦИОННЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Цель занятия:

– *сформировать знания* общей характеристики и классификации инструментальных методов анализа; методов атомной (ААС) и молекулярной (ИК, УФ) абсорбционной спектроскопии; методов атомной эмиссионной (АЭС) и флуоресцентной молекулярной спектроскопии;

– *приобрести умения* расчёта концентрации в инструментальных методах анализа; проведения фотометрического определения железа (III), основанного на реакции получения тиоцианатных комплексов железа (III); флуориметрического определения рибофлавина (витамина В₂).

Литература

[4] С. 112–143; [5] С. 234–278; [6] С. 301–401.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика и классификация спектрометрических методов анализа.
2. Основной закон светопоглощения. Молярный и удельный коэффициенты светопоглощения (погашения). Соотношение между молярным и удельным коэффициентами светопоглощения. Причины отклонения от основного закона светопоглощения.
3. Сущность методов атомной (ААС) и молекулярной (ИК, УФ) абсорбционной спектроскопии (принцип метода, устройство и принцип работы используемых приборов, практическое применение).
4. Сущность методов атомной эмиссионной (АЭС) и флуоресцентной молекулярной спектроскопии (принцип метода, устройство и принцип работы используемых приборов, практическое применение).

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Оптическая плотность раствора:

$$A = \varepsilon l C = A_{1 \text{ см}}^1 l C^*$$

где A — оптическая плотность раствора; ε — молярный коэффициент поглощения; C — молярная концентрация растворенного вещества, моль/л, l — длина поглощающего слоя раствора (длина кюветы), $A_{1 \text{ см}}^1$ — удельный коэффициент поглощения, массо-объемная концентрация растворенного вещества, г/100 мл раствора;

Взаимосвязь между молярным и удельным коэффициентами поглощения (погашения):

$$\varepsilon = \frac{A_{1 \text{ см}}^1 \cdot M}{10}$$

Расчет неизвестной концентрации определяемого вещества по методу одного стандарта:

$$C_x = C_0 \frac{I_x}{I_0}$$

Расчет неизвестной концентрации определяемого вещества по методу добавок без учета разбавления раствора:

$$C_x = C_{\text{доб}} \frac{A_x}{A_{\text{доб}} - A_x}$$

Расчет неизвестной концентрации определяемого вещества по методу двух стандартов:

$$C_x = C_1 + \frac{C_2 - C_1 \cdot A_x - A_1}{A_2 - A_1}$$

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Образец сыворотки крови анализируют на содержание катиона калия методом пламенной эмиссионной спектроскопии с применением добавки стандарта KCl. Для этого к двум одинаковым образцам пробы (аликвотам) объемом по 0,50 мл добавили по 9,50 мл воды. К одной из проб добавили 10,0 мкл 0,0500 М раствора KCl. После компьютерного интегрирования (определения площади) полученных сигналов площади пиков составили $32,1 \cdot 10^6$ имп·сек и $58,6 \cdot 10^6$ имп·сек соответственно. Рассчитать содержание калия (ммоль/мл) в сыворотке крови.

Решение. Количество добавленного стандарта в ммоль составило:

$$n = C \cdot V = 10,0 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot 0,0500 \text{ моль/л} \cdot 10^3 \text{ ммоль/моль} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$$

Учитывая, что объем добавки 10,0 мкл практически не изменит суммарный объем пробы

$$V = 0,50 \text{ мл} + 9,50 \text{ мл} = 10,00 \text{ мл},$$

можно рассчитать концентрацию добавки в растворе:

$$C_{\text{доб}} = \frac{n_{\text{доб}}}{V} = \frac{5,00 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль/л} = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

По расчетной формуле для метода одного стандарта вычислим неизвестную концентрацию:

$$C_x = C_{\text{доб}} \frac{I_x}{I_{\text{доб}} - I_x} = 5,00 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{32,1 \cdot 10^6}{58,6 \cdot 10^6 - 32,1 \cdot 10^6} = 6,06 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

С учетом того, что исходный раствор 0,50 мл разбавили до 10 мл, количество калия в образце сыворотки крови составит:

$$C_x^0 = C_x \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{пробы}}} = 6,06 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10}{0,5} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Фотометрическое определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса

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

Порядок измерения оптической плотности на фотоэлектроколориметре зависит от марки прибора и производится в соответствии с техническим описанием прибора.

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^{3+} 100,0 мкг/мл. В каждую колбу прибавляют по 5 мл 10 % раствора KSCN, доводят объём раствора водой до метки и перемешивают. Расчет полученной концентрации Fe^{3+} проводят по формуле:

$$C_i = C_0 \cdot \frac{V_i}{V_{\text{мерн. колбы}}},$$

где C_i — концентрация Fe^{3+} в колбе с номером i ; C_0 — исходная концентрация Fe^{3+} ; V_i — объем внесенного в мерную колбу раствора с концентрацией Fe^{3+} 100,0 мкг/мл; $V_{\text{мерн. колбы}}$ — объем мерной колбы.

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						

Затем измеряют оптическую плотность каждого раствора на фотоэлектроколориметре при светофильтре с максимумом пропускания 490 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Полученные результаты представляют в виде таблицы.

Полученное значение оптической плотности в зависимости от концентрации представляют в виде калибровочного графика в координатах: оптическая плотность — концентрация Fe^{3+} :



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

Упрощенно допускается строить уравнение градуировочного графика, исходя из уравнения:

$$A = a + kC,$$

a — свободный член, k — коэффициент пропорциональности.

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 $m = C \cdot 50,0$ рассчитывают массу Fe(III) в анализируемой пробе.

Задание:

1. Привести все необходимые расчеты для определения массы Fe^{3+} в исследуемом образце.

2. Флуориметрическое определение рибофлавина (витамина В₂)

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) обычно с ртутной кварцевой лампой в качестве источника возбуждения УФ-света, снабженной несколькими светофильтрами. Цвета фильтров и области пропускания равны соответственно: синий — 400÷489нм, фиолетовый — 310÷400 нм, голубой — 400÷600нм, 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.

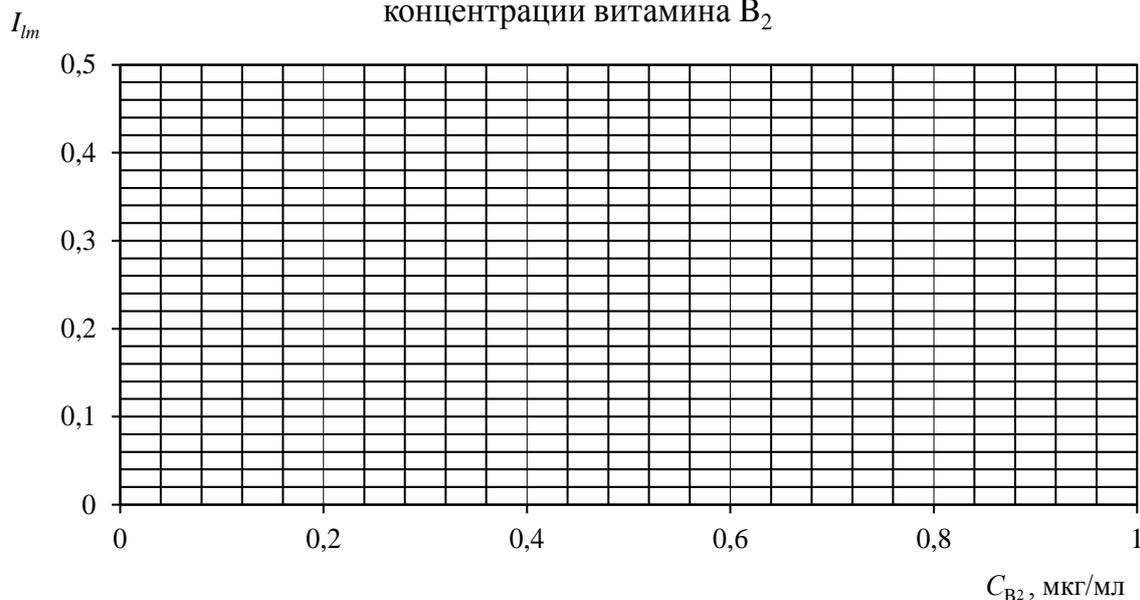
Измеряют интенсивность флуоресценции в соответствии с инструкцией к прибору, полученные значения также заносят в таблицу:

Данные для получения градуировочной зависимости

V , мл	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
C_{B_2} , мкг/мл	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
I_{lm}						

Полученное значение интенсивности люминесценции в зависимости от концентрации представляют в виде калибровочного графика в координатах: I_{lm} — концентрация витамина В₂:

График зависимости интенсивности люминесценции от концентрации витамина В₂



По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитывают уравнение зависимости C от I_{lm} (обратное уравнение градуировочного графика). Расчёт уравнения и графическую интерпретацию полученных данных рекомендуется проводить под руководством преподавателя с помощью электронных таблиц Excel или аналогичной компьютерной программы.

Упрощенно допускается строить уравнение градуировочного графика, исходя из уравнения:

$$I = a + b \lg C,$$

a — свободный член, k — коэффициент пропорциональности.

Определение рибофлавина (витамина В₂) 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 и с учетом разбавления рассчитывают массу анализируемого вещества в пробе.

Задание:

1. Привести все необходимые расчеты для определения массы рибофлавина в исследуемом образце.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 11

ТЕМА: ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ГАЗОВАЯ И ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Цели занятия:

– *сформировать знания* общей характеристики и сущности хроматографических методов анализа; принципов хроматографического разделения и причин размывания хроматографических пиков; основных принципов высокоэффективной жидкостной хроматографии; устройстве и принципе работы жидкостного хроматографа; основных закономерностей, лежащих в основе методов жидкостной хроматографии: адсорбционной, ионообменной, эксклюзионной;

– *приобрести умения* выполнения расчетов, связанных с хроматографическими методами анализа; проведения разделения и идентификации смеси катионов методом бумажной хроматографии; проведения анализа лекарственных средств методом тонкослойной хроматографии.

Литература

[3] С. 13–174; [4] С. 144–160; [5] С. 279–317; [6] С. 402–445.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Хроматография. Принцип метода. Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию подвижной фазы, по механизму взаимодействия сорбат-сорбент, по технике выполнения, по цели проведения.

2. Газовая хроматография и жидкостная хроматография. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и тонкослойная хроматография (ТСХ).

3. Характеристики удерживания и разделения веществ, используемых для качественного и количественного определения веществ.

4. Теории хроматографического разделения. Теория хроматографических тарелок. Кинетическая теория (теория Ван-Деемтера).

5. Особенности газотвердофазной и газожидкостной хроматографии. Характеристики подвижных, неподвижных фаз и носителей. Детекторы, используемые в газовой хроматографии. Практическое применение газовой хроматографии.

6. Жидкостная колоночная хроматография — нормально-фазовая и обращенно-фазовая колоночная хроматография. Распределительная колоночная хроматография, ионообменная хроматография, эксклюзионная хроматография — подвижные и неподвижные фазы.

7. Хромато-масс-спектрометрия. Газовые и жидкостные хромато-масс-спектрометры.

8. Практическое применение методов газовой и жидкостной хроматографии в фармацевтическом анализе.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Число теоретических тарелок хроматографической колонки:

$$N = 16 \left(\frac{t'_R}{w} \right)^2 \qquad N = 5,5 \left(\frac{t'_R}{w_{0,5}} \right)^2$$

где N — число теоретических тарелок; t'_R — исправленное время удерживания компонента; w — ширина пика у основания; $w_{0,5}$ — полная ширина пика на половине высоты.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$ВЭТТ = \frac{L}{N},$$

где L — длина хроматографической колонки; N — общее число теоретических тарелок
Разрешение двух хроматографических пиков R_s :

$$R_s = \frac{2 t_1 + t_2}{w_1 + w_2}.$$

Подвижность или коэффициент удерживания R_f (в бумажной и тонкослойной хроматографии):

$$R_f = \frac{L_i}{L_o},$$

где R_f — подвижность или коэффициент удерживания; L_i — расстояние, пройденное определяемым соединением (ионом) до центра пятна; L_o — расстояние, пройденное фронтом растворителя.

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Определение содержания эллаговой кислоты и гиперозида в Ольхи черной листьях (*Alni glutinosae folia*, Black Alder leaf*) проводили методом жидкостной хроматографии. Для этого собранные в течение лета, высушенные и обмолоченные листья в количестве 1,01 г поместили в круглодонную колбу на 250 мл, прибавили 60 мл спирта (60%, об/об) кипятили на водяной бане в течение 40 мин, довели массу до первоначального объема спиртом (60%, об/об). Надсадочную жидкость отфильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и центрифугировали. Анализ проводили на хроматографической колонке длиной 0,150 м и внутренним диаметром 4,6 мм, заполненной силикагелем октадецилсилильным для хроматографии с размером частиц 5 мкм. Расчет проводили по методу внешнего стандарта, содержащего 0,1 мг/мл и 0,2 мг/мл для гиперозида и эллаговой кислоты соответственно.

Площади пиков на хроматограмме составили соответственно:

S_1 — площадь пика гиперозида на хроматограмме испытуемого образца составили 100,0;

S_2 — площадь пика гиперозида на хроматограмме раствора сравнения составили 100,0;

S_3 — площадь пика эллаговой кислоты на хроматограмме испытуемого образца составили 100,0;

S_4 — площадь пика эллаговой кислоты на хроматограмме раствора сравнения составили 100,0.

Определить, соответствует ли собранное растительное сырье требованиям ГФ РБ, если оно должно содержать не менее 0,5 % эллаговой кислоты ($C_{14}H_6O_8$, М. м. 302,2) и не менее 0,3 % гиперозида ($C_{21}H_{20}O_{12}$, М. м. 464,4).

Решение. Общий объем экстракта составляет 60 мл, концентрация вещества в стандарте приведена в мг/мл, тогда, из соотношения площадей пиков стандарта и раствора сравнения по методу одного стандарта можно рассчитать процентное содержание компонентов в пересчете на сухое сырье:

Процентное содержание гиперозида (ω_2) составит:

$$\omega_{\Gamma} = \frac{S_1 \cdot C \cdot 6 \cdot 100\% \cdot 10^{-3}}{S_2 \cdot m} = \frac{S_1 \cdot C \cdot 6}{S_2 \cdot m} = \frac{50,8 \cdot 0,1 \cdot 6}{98,5 \cdot 1,01} = 0,31\%$$

Процентное содержание эллаговой кислоты ($\omega_{\text{ЭК}}$) составит:

$$\omega_{\text{ЭК}} = \frac{S_3 \cdot C \cdot 6}{S_4 \cdot m} = \frac{138,7 \cdot 0,1 \cdot 6}{155,5 \cdot 1,01} = 0,53 \%$$

Сравнивая полученные значения с теми минимальными значениями по содержанию гиперида и эллаговой кислоты, которые приведены в Государственной фармакопее Республики Беларусь, можно сделать вывод о том, что растительное сырье «Ольхи черной листвы» соответствуют предъявляемым требованиям.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Разделение ионов железа и меди методом бумажной хроматографии

Приготовление рабочих растворов. В качестве растворителя используется смесь, для приготовления 100 мл которой берут ацетон, воду и концентрированную соляную кислоту в соотношении 7 : 5 : 8 (по объему). В качестве рабочих растворов используют: 0,1 М растворы Fe^{3+} (FeCl_3) и Cu^{2+} (CuSO_4); 2) смесь FeCl_3 и CuSO_4 , взятую в соотношении 1 : 1; 3) водную вытяжку яблочного сока, приготовленную путем разбавления 1 мл сока до 1 л раствора.

Материалы и оборудование. Хроматографическое разделение катионов железа и меди проводится методом круговой тонкослойной хроматографии, в качестве хроматографической ванны используется эксикатор (который при необходимости может быть заменён чашками Петри), а для разделения катионов применяется специальная хроматографическая бумага, либо, в ее отсутствие, фильтровальная бумага из фильтра «белая лента». Фитиль, по которому поднимается растворитель, представляет собой полоску фильтровальной бумаги (длиной около 5 см и шириной 1 см, которая согнута по длине пополам). Растворитель, нанесенный на дно хроматографической ванны, поднимается по фитилю вверх на круглый фильтр, в котором для лучшего контакта в центре делается отверстие. Для создания равновесного давления паров растворителя систему закрывают крышкой.

На расстоянии 1,5 см от центра бумаги наносят карандашом окружность, которая является стартовой линией. Делают на ней 4 метки и пронумеровывают. При помощи тонкого стеклянного капилляра наносят на метки по 0,02 мл каждого раствора, смеси растворов и исследуемой биологической жидкости (водная вытяжка яблочного сока). Высушивают бумагу. Затем небольшое количество растворителя помещают в хроматографическую ванну. Возможно внесение растворителя в количестве 25 мл в стакан, который помещают на дно эксикатора.

Проведение хроматографического анализа. Меченую бумагу помещают на кромку эксикатора. Опускают бумажный фитиль в растворитель и плотно закрывают эксикатор. Капиллярными силами растворитель поднимается вверх по фитилю и бумаге. Скорость процесса зависит от ширины фитиля и расстояния между поверхностями жидкости и бумаги. После перемещения фронта растворителя на 3–4 см от стартовой линии бумагу вынимают и высушивают. Для проявления пятен бумагу выдерживают некоторое время в парах концентрированного раствора аммиака, затем опускают в раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отмечают цвет каждого пятна и рассчитывают R_f . Работу можно проводить в кристаллизаторе или чашке Петри.

Обнаружение исследуемых ионов. Линейкой определяют расстояние, пройденное каждым ионом от стартовой линии до центра соответствующего пятна (X_n), а также расстояние пройденное фронтом растворителя (X_f). Далее рассчитывают основную характеристику хроматографического разделения в бумажной хроматографии — подвижность или коэффициент удерживания (R_f) по формуле:

$$R_f = \frac{X_n}{X_f}$$

Измерив R_f исследуемого раствора и R_f ионов Fe^{3+} из стандартного раствора Fe^{3+} можно, зная концентрацию Fe^{3+} , вычислить, какую долю от этой концентрации составляет концентрация ионов железа в растворе биологической жидкости. Данный расчет основывается на допущении, что при близких концентрациях определяемого иона диаметр пятна в бумажной хроматографии пропорционален содержанию вещества.

Задания:

1. Приведите расчеты, необходимые для вычисления коэффициентов удерживания ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в разных растворах.

Внесите полученные данные в таблицу:

№ п/п	Образец	$R_f(\text{Fe}^{3+})$	$R_f(\text{Cu}^{2+})$
1	FeCl_3		
2	CuSO_4		
3	FeCl_3 и CuSO_4		
4	Яблочный сок		

2. Зарисуйте полученную хроматограмму, обозначьте на ней хроматографические параметры.

2. Определение дигоксина методом тонкослойной хроматографии

Материалы и оборудование. При проведении хроматографического разделения веществ методом ТСХ пластинку с тонким слоем пористого носителя (например, пластинку с силикагелем), на которую нанесены растворы исследуемых веществ, помещают в растворитель, который, продвигаясь вверх за счет капиллярных сил, перемещает анализируемые вещества. По завершению хроматографического процесса проводят обработку пластинки, позволяющую определить исследуемые вещества. В работе используются пластинки с тонким слоем силикагеля («Merck», «Silufol»), исследуемые препараты — спиртовые растворы дигоксина, прегненолона, экстракт таблеток «Дигоксин», растворитель — смесь хлороформ – ацетон (1 : 1), реактив для проявления — смесь, состоящая из 90 мл H₂O, 5 мл концентрированной H₂SO₄, 5 мл CH₃COOH_(лед) и нескольких капель 0,1 М раствора FeCl₃.

Проведение качественных реакций. Качественное определение дигоксина в таблетках «Дигоксин» проводят с помощью реакции Келлера–Килиани на дезоксисахара, которая характерна для всех стероидных гликозидов. Для этого необходимо растереть таблетку в ступке, перенести порошок в пробирку и экстрагировать действующее вещество 2 мл ледяной уксусной кислоты, а суспензию вспомогательных веществ удалить центрифугированием в течение 3 мин при 3000 об/мин. К надосадочной жидкости прибавить 2 мл концентрированной H₂SO₄, содержащей 1 каплю 0,1 М раствора FeCl₃ и наблюдать на границе раздела фаз появление красно-бурого кольца, что свидетельствует о наличии стероидной части гликозида, а верхний слой окрашивается в зеленый, переходящий затем в синий, что говорит о присутствии дезоксисахаров.

Приготовление рабочих растворов. Далее готовятся растворы веществ-«свидетелей» — дигоксина, прегненолона. Количество веществ — несколько мг (на кончике шпателя), которые растворяются в 70 % этиловом спирте в пробирках типа «эпендорф».

Спиртовой экстракт таблетки анализируемого препарата «Дигоксин» получают после экстракции 70 % этиловым спиртом порошка таблеток и отделения осадка центрифугированием (3 мин при 3000 об/мин). Раствор над осадком, содержащий дигоксин, переносят в чистую пробирку и используют в качестве образца для анализа.

Проведение хроматографического анализа. На пластинку для тонкослойной хроматографии на расстоянии 10–15 мм от нижнего края наносят карандашом стартовую линию, не нарушая слоя сорбента. На стартовой линии отмечают карандашом точки для нанесения растворов образцов. Расстояние между точками — 5–10 мм, при этом следует отступить несколько миллиметров от края пластинки, чтобы избежать краевых эффектов при элюировании. Затем наносят растворы образцов (2–5 мкл, 1 мкл = 10⁻⁶ л) на размеченную стартовую линию тонким стеклянным капилляром или автоматической пипеткой, слегка прикасаясь концом капилляра к сорбенту и стараясь не повредить его поверхности. Перед проведением хроматографии дают нанесенным пятнам полностью высохнуть.

Подготовленную пластинку помещают в хроматографическую камеру, на дно которой предварительно налито несколько миллилитров выбранного растворителя (хлороформ – ацетон, 1 : 1). Объем растворителя должен быть таким, чтобы стартовая линия с нанесенными образцами оказалась на несколько миллиметров *выше* его поверхности во избежание растворения нанесенных веществ. Во время проведения хроматографии камера должна быть закрытой. Под влиянием капиллярных сил растворитель поднимается вверх по пластинке с силикагелем и растворяет вещества, нанесенные на линию старта. Когда фронт растворителя поднимется почти до верха пластинки, вынимают ее из камеры и немедленно отмечают карандашом положение фронта растворителя. Высушивают пластинку на воздухе.

Для обнаружения исследуемых веществ хроматографическую пластину погружают в реакгент для проявления (см. выше), вынимают, выдерживают в сушильном шкафу 5–7 мин при температуре 100 °С или под струей горячего воздуха. Стероиды (прегненолон) проявляются в качестве розовых пятен, а стероидные гликозиды (дигоксин) проявляются в виде синих пятен.

Линейкой определяют расстояние, пройденное каждым соединением от стартовой линии до центра соответствующего пятна. (X_n), а также расстояние пройденное фронтом растворителя (X_f).

Сравнивают полученные значения R_f (см. опыт № 1) с полученными для веществ-свидетелей и делают вывод о наличии или отсутствии дигоксина в фармпрепаратах, представленных для исследования.

Задания:

1. Приведите расчеты, необходимые для вычисления коэффициентов удерживания исследуемых соединений.

Внесите полученные данные в таблицу:

№ п/п	Образец	R_f
1	Стандартный раствор дигоксина	
2	Стандартный раствор прегненолона	
3	Исследуемый раствор дигоксина	
4	Исследуемый раствор прегненолона	
5	Экстракт таблеток «Дигоксин»	

2. Зарисуйте полученную хроматограмму, обозначьте на ней хроматографические параметры.

Подпись преподавателя:

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 12

ТЕМА: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3: «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ»

Цели занятия:

- *сформировать знания* общей характеристики и сущности электрохимических методов анализа; сущности потенциометрического определения рН растворов сильных и слабых кислот и оснований; устройства и принципа работы электродов, используемых при потенциометрическом определении величины рН;
- сформировать целостное представление о физико-химических методах исследования и их применении в фармацевтическом анализе;
- *приобрести умения* выполнения расчетов, связанных с электрохимическими методами анализа; проведения потенциометрического определения рН водных растворов сильных и слабых кислот и оснований; поиска необходимых аналитических методик на примере применения электрохимических методов анализа.

Литература для подготовки к занятию

[4] С. 161–173; [5] С. 318–348; [6] С. 446–513.

Литература для подготовки к контрольной работе

Указана в заданиях к лабораторным занятиям № 9–12.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Общая характеристика и классификация электрохимических методов анализа. Принцип работы электрохимической ячейки.
2. Кондуктометрический метод анализа. Прямая кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование. Понятие о высокочастотной кондуктометрии.
3. Потенциометрический метод анализа. Принцип работы, классификация и основные характеристики ионоселективных электродов.
4. Потенциометрическое титрование. Принцип метода. Обнаружение конечной точки титрования с использованием кривой титрования, ее производных и методом Грана.
5. Кулонометрический метод анализа. Общая характеристика и классификация. Прямая кулонометрия. Кулонометрическое титрование. Практическое применение.
6. Вольтамперометрический метод анализа. Полярография и собственно вольтамперометрия. Полярографическая волна. Потенциал полуволны. Диффузионный ток. Уравнение Ильковича. Практическое применение вольтамперометрии. Современные разновидности вольтамперометрии.
7. Амперометрическое титрование. Принцип метода. Условия проведения титрования. Практическое применение. Амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами.
8. Применение электрохимических методов в фармацевтическом анализе.

Вопросы для подготовки к контрольной работе № 3:

1. Общая характеристика физических и физико-химических методов анализа. Классификация физических и физико-химических методов анализа.
2. Природа и свойства электромагнитного излучения. Классификация спектроскопических методов анализа. Основной закон поглощения электромагнитного излучения. Пропускание и оптическая плотность. Молярный и удельный коэффициенты поглощения.

3. Абсорбционные спектроскопические методы анализа. Атомно-адсорбционная спектроскопия. Аналитические возможности метода. Процессы, приводящие к возникновению аналитического сигнала. Измерение аналитического сигнала.

4. Абсорбционные спектроскопические методы анализа. Молекулярная адсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области. Аналитические возможности метода. Процессы, приводящие к возникновению аналитического сигнала. Измерение аналитического сигнала.

5. ИК-спектроскопия. Аналитические возможности метода. Процессы, приводящие к возникновению аналитического сигнала. Измерение аналитического сигнала. ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием.

6. Эмиссионные спектроскопические методы анализа. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Аналитические возможности метода. Процессы, приводящие к возникновению аналитического сигнала. Измерение аналитического сигнала.

7. Люминесцентные методы анализа. Классификация, причины возникновения, основные характеристики и закономерности люминесценции. Влияние различных факторов на интенсивность люминесценции растворов. Устройство и принцип работы приборов, применяемых для измерения флуоресценции. Основные приемы, используемые в люминесцентных методах анализа.

8. Общая характеристика и теоретические основы хроматографических методов анализа. Принцип метода. Классификация хроматографических методов по типам подвижных фаз и по механизму взаимодействия сорбат-сорбент. Хроматографические параметры удерживания и разделения. Приемы количественного определения в хроматографии (методы внутреннего стандарта, внешнего стандарта, внутренней нормализации).

9. Общая характеристика газовой хроматографии. Теории хроматографического разделения — теоретических тарелок и кинетическая теория (Ван-Деемтера). Особенности газотвердофазной и газожидкостной хроматографии. Характеристика подвижных, неподвижных фаз и носителей. Аналитическое применение метода.

10. Жидкостная плоскостная хроматография. Бумажная и тонкослойная хроматография. Характеристика подвижных и неподвижных фаз. Анализ плоскостной хроматограммы. Практическое применение бумажной и тонкослойной хроматографии.

11. Жидкостная хроматография. Ионообменная хроматография. Характеристика подвижных и неподвижных фаз. Ионообменное равновесие. Понятие об ионной .

12. 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. Практическое применение в фармацевтическом анализе.

13. Эксклюзионная хроматография. Механизм разделения. Характеристика используемых растворителей и носителей. Практическое применение в фармацевтическом анализе.

14. Общая характеристика и классификация электрохимических методов анализа. Характеристика электродов и принцип работы электрохимической ячейки. Поляризация электродов.

15. Кондуктометрический метод анализа. Теоретические основы. Измерение аналитического сигнала. Кондуктометрическое титрование. Понятие о высокочастотной кондуктометрии.

16. Потенциометрический метод анализа. Принцип работы, классификация и основные характеристики ион-селективных электродов. Обнаружение конечной точки титрования с использованием кривой титрования, ее производных и методом Грана.

17. Кулонометрический метод анализа. Общая характеристика. Прямая кулонометрия. Практическое применение. Кулонометрическое титрование. Практическое применение.

18. Вольтамперометрический метод анализа. Полярография и собственно амперометрия. Условия, необходимые для вольтамперометрических измерений.

19. Полярографическая кривая. Полярографическая волна. Потенциал полуволны. Уравнение Ильковича. Применение полярографии в фармацевтическом анализе.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Объединенный закон Фарадея для электролиза:

$$m = \frac{M}{nF} \cdot Q = \frac{M \cdot I \cdot t}{nF},$$

где F — число Фарадея ($F=96487$ Кл/моль); Q — количество электричества ($I \cdot t$), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M/n (M — молярная масса определяемого вещества; n — число электронов, участвующих в электродной реакции).

Уравнение Ильковича:

$$I_d = 607 \cdot nC \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} = K \cdot C.$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m — скорость вытекания ртути, $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$; τ — время жизни капли (период капания), с; C — концентрация, ммоль/л; I — ток, мкА.

Потенциал ионоселективного электрода:

$$E = E'_0 + S \cdot \lg C_i,$$

где E — электродный потенциал используемого электрода; E'_0 — стандартный электродный потенциал используемого электрода; S — наклон градуировочной кривой электрода (наклон электродной функции); C_i — концентрация иона;

Электропроводность (ранее — удельная электропроводность) — величина, обратная удельному сопротивлению (См/м — Сименс на метр):

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S}.$$

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. 5,85 г NaCl растворили в небольшом количестве воды и количественно перенесли в мерную колбу на 100 мл, довели объем раствора водой до метки. Электрическое сопротивление полученного раствора измерили с помощью плоских платиновых электродов с поверхностью 2 см^2 каждый, расположенных на расстоянии 1 см друг от друга. Электрическое сопротивление составило 46,7 Ом. Определить удельную электропроводность полученного раствора и сравнить ее значение с теоретической величиной для бесконечно разбавленного раствора.

Решение. Молярная концентрация NaCl в растворе составляет:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{m/M}{V} = \frac{0,585/58,5}{0,1} = 0,10 \text{ моль/л}$$

Измеренная электропроводность (удельная) указанного раствора равна:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} = \frac{1}{46,7} \cdot \frac{1}{2} = 0,0107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

где См — сименс ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

По закону Кольрауша для NaCl

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} = \lambda_{\infty}^{+} \text{Na}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \text{Cl}^{-} = 50,1 + 76,4 = 126,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}.$$

Исходя из экспериментального значения полученного на основании R можно рассчитать значение λ при указанной концентрации:

$$\lambda = 10^3 \cdot \frac{\kappa}{C} = 10^3 \cdot \frac{0,0107}{10^{-1}} = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}.$$

Молярная электропроводность раствора NaCl в зависимости от концентрации при 25 °С:

C, моль/л	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
λ , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹	123,74	120,63	118,51	115,76	111,06	106,74

Сравнение данных по электропроводности при бесконечном разбавлении и при концентрациях и 10⁻⁴ М – 10⁻¹ М позволяет сделать вывод о том, что λ совпадает со значением для предельно разбавленных растворов при концентрациях ~10⁻³ М, а для концентрации 0,1 М λ падает на ~14%.

$$\Delta = \frac{123,74 - 106,74}{123,74} \cdot 100\% = 13,7\%$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Потенциометрическое определение pH растворов сильных и слабых кислот и оснований

Определение концентрации ионов водорода (ионов гидроксония) в растворе методом прямой потенциометрии. Такое определение основано на измерении электродвижущей силы гальванического элемента, в котором индикаторным электродом является стеклянный электрод, а электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод. ЭДС такой цепи описывается уравнением:

$$E = K - 0,059 \text{ pH},$$

где постоянная K зависит от материала мембраны и природы электрода сравнения.

Для выполнения работы готовят из стандарт-титров (фиксаналов) по стандартной процедуре, описанной ранее, 0,1 н растворы HCl, H₂SO₄, а также используют заранее приготовленные 0,1 М растворы H₃PO₄, CH₃COOH, HCOOH, CH₃COONa.

Измеряют ЭДС приготовленных растворов, тщательно промывая стакан (электрохимическую ячейку) и электроды дистиллированной водой перед заполнением ячейки каждым раствором.

Ячейку и электроды ополаскивают раствором электролита, pH которого определяется во избежание разбавления рабочего раствора остатками дистиллированной воды на поверхности стекла. Затем измерительная ячейка заполняется рабочим раствором и в нее опускаются электроды. После установления показаний результаты определения записывают в таблицу.

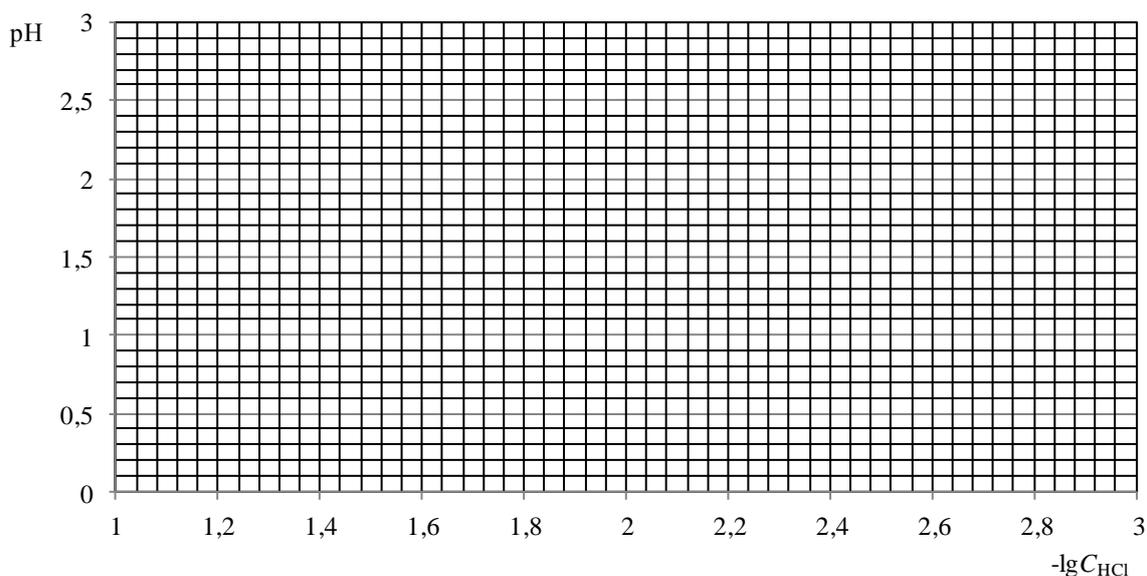
№ п/п	Раствор	pH _{эксп}	pH _{теор}
1	HCl		
2	H ₂ SO ₄		
3	H ₃ PO ₄		
4	CH ₃ COOH + HCOOH		
5	CH ₃ COONa		
6	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa		
7	NH ₃ ·H ₂ O		
8	NaOH		

Рассчитывают pH исследуемых растворов и сравнивают расчетные данные с экспериментальными.

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 pH эталонных растворов тщательно промывая стакан (электрохимическую ячейку) и электроды дистиллированной водой перед заполнением ячейки каждым раствором

График зависимости величины pH от логарифма концентрации соляной кислоты



и строят калибровочный график в координатах pH – $\lg C_{\text{HCl}}$.

Получают у преподавателя раствор HCl неизвестной концентрации и по калибровочному графику определяют неизвестную концентрацию кислоты.

Задание:

1. Приведите расчеты, необходимые для определения концентрации исследуемого раствора соляной кислоты.

2. Потенциометрическое титрование смеси хлороводородной и борной кислот при их совместном присутствии в растворе

В подготовленный стакан для титрования помещают магнитную мешалку, вносят аликвоту (10 мл) анализируемого раствора и разбавляют небольшим количеством воды с учетом правила погружения стеклянного pH-электрода. Стакан с титруемым раствором устанавливают 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 порции титранта. Результаты заносят в таблицу:

V_{NaOH} , мл													
рН													

Δ рН рассчитывают как разницу между предыдущим и последующим значениями, аналогично рассчитывается ΔV , зная эти значения, рассчитывают Δ рН/ ΔV и данные расчетов заносят в таблицу.

Δ рН													
ΔV													
Δ рН/ ΔV													

По первому максимальному значению Δ рН обнаруживают первый скачок титрования, соответствующий скачку титрования соляной кислоты. После добавления очередной порции титранта после скачка титрования HCl к раствору добавляют 1 г маннита. Записывают значение рН при том же объеме щелочи и продолжают титрование порциями по 1 мл NaOH до обнаружения второго резкого изменения рН (второго максимального Δ рН), 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 Δ рН/ ΔV . Объемы первой и второй точек эквивалентности находят из дифференциальных кривых. Используя найденные объемы щелочи, израсходованные на титрование HCl и H₃BO₃, рассчитывают их содержание в полученном растворе (г/л).

Задание:

1. Приведите расчеты, необходимые для нахождения концентрации растворов соляной и борной кислот при их совместном присутствии.

Подпись преподавателя:

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жебентяев, А. И.* Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. 2-е изд. Минск : Новое знание; М. : ИНФРА-М, 2011. 542 с.
2. *Жебентяев, А. И.* Аналитическая химия. Практикум : учеб. пособие / 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 / А. И. Жебентяев, С. Г. Дуксина, Н. Д. Яранцева. Витебск : ВГМУ, 2008. 175 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. Ч. 1. 362 с.
6. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика). Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : учеб. для вузов. В 2 кн. Кн. 2 / Ю. Я. Харитонов. 2-е изд. М. : Высш. шк., 2003. 559 с.
7. Юренин А.В. Аналитическая химия. Сборник задач. / Юренин А.В., Онищук А.В., Зайтуллаева Л.Э., Лазарчук О.А, Ринейская О.Н. – Минск, БГМУ, 2016. – 192 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебно-учетная карта	3
Требования, предъявляемые кафедрой к студенту	5
Лабораторное занятие № 1	6
Лабораторное занятие № 2	14
Лабораторное занятие № 3	23
Лабораторное занятие № 4	31
Лабораторное занятие № 5	42
Лабораторное занятие № 6	45
Лабораторное занятие № 7	50
Лабораторное занятие № 8	58
Лабораторное занятие № 9	63
Лабораторное занятие № 10	66
Лабораторное занятие № 11	71
Лабораторное занятие № 12	77
Литература	83