

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. Н. БЕЛЯЦКИЙ, Р. И. ЛУКАШОВ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум для студентов фармацевтического факультета

В двух частях

Часть 1

3-е издание



Минск БГМУ 2025

УДК 543(076.5)(075.8)
ББК 24.4я73
Б44

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в качестве
практикума 21.05.2025 г., протокол № 9

Р е ц е н з е н т ы: канд. фармацевт. наук, зам. гл. технолога РУП «Белмедпрепараты»
Л. В. Дьячкова; каф. фармацевтической технологии Белорусского государственного медицин-
ского университета

Беляцкий, В. Н.

Б44 Аналитическая химия : практикум для студентов фармацевтического факультета.
В 2 ч. Ч. 1 / В. Н. Беляцкий, Р. И. Лукашов. – 3-е изд. – Минск : БГМУ, 2025. – 92 с.

ISBN 978-985-21-1917-7.

Включены методические рекомендации к лабораторным занятиям по аналитической химии. Содержатся вопросы для подготовки к занятиям, основные формулы, примеры решения задач, литература и алгоритмы выполнения лабораторных работ к каждому занятию. Первое издание вышло в 2023 году.

Предназначен для студентов 2-го курса фармацевтического факультета.

УДК 543(076.5)(075.8)
ББК 24.4я73

ISBN 978-985-21-1917-7 (Ч. 1)
ISBN 978-985-21-1918-4

© Беляцкий В. Н., Лукашов Р. И., 2025
© УО «Белорусский государственный
медицинский университет», 2025

УЧЕБНО-УЧЕТНАЯ КАРТА

Студент гр. № _____ фармацевтического факультета _____

ФИО _____

№ п/п	Тема занятия	Дата	Отметка	Подпись преподавателя
<i>Модуль 1. Общие вопросы аналитической химии</i>				
1	Предмет и задачи аналитической химии. Лабораторная работа «Реакции обнаружения катионов I–III аналитических групп»			
2	Химические методы идентификации неорганических веществ. Методы разделения и концентрирования. Лабораторная работа «Экстракция и реэкстракция брома. Экстракция надхромовых кислот. Реакции обнаружения катионов IV аналитической группы»			
3	Химическое равновесие в аналитической химии. Лабораторная работа «Реакции обнаружения катионов V–VI аналитических групп»			
4	Основные свойства растворителя, влияющие на кислотно-основные свойства вещества. Лабораторная работа «Анализ неизвестных катионов»			
5	Расчет pH водных растворов протолитов. Лабораторная работа «Реакции обнаружения анионов I аналитической группы»			
6	Кислотно-основные буферные растворы. Лабораторная работа «Реакции обнаружения анионов II–III аналитических групп»			
7	Пробоотбор и пробоподготовка в фармацевтическом анализе. Аналитическая химия и хеометрика. Использование методов математической статистики для обработки результатов количественного анализа. Лабораторная работа «Идентификация неизвестных анионов»			
8	Итоговое занятие по темам «Химическое равновесие. Протолитические равновесия». Лабораторная работа «Идентификация неизвестного неорганического вещества»			

<i>Модуль 2. Химические методы количественного анализа</i>				
9	Общая характеристика титриметрических методов анализа. Кисотно-основные индикаторы. Лабораторная работа «Проверка вместимости мерной посуды. Приготовление и стандартизация растворов титрантов. Определение концентрации раствора щелочи»			
10	Основные типы кривых кислотно-основного титрования. Погрешности титрования. Лабораторная работа «Анализ смеси гидрокарбоната и карбоната щелочного металла. Определение аммония хлорида способом обратного титрования»			
11	Кислотно-основное титрование в неводных средах. Применение кислотно-основного титрования в фармацевтическом анализе. Лабораторная работа «Титриметрическое определение кофеина в неводной среде»			
12	Равновесия комплексообразования. Органические реагенты в химическом анализе. Лабораторная работа «Комплексонометрическое определение хлорида (сульфата) цинка»			
13	Комплексонометрическое титрование. Лабораторная работа «Определение ионов кальция и магния в воде при их совместном присутствии»			
14	Итоговое занятие по темам «Кислотно-основное и комплексонометрическое титрование. Равновесия комплексообразования». Лабораторная работа «Определение борной кислоты в растворе»			
15	Равновесия «осадок-раствор». Лабораторная работа «Аргентометрическое определение хлоридов»			
16	Осадительное титрование. Лабораторная работа «Аргентометрическое определение бромидов и йодидов»			
17	Гравиметрический метод анализа. Лабораторная работа «Определение сульфата магния в кристаллогидрате»			
18	Окислительно-восстановительные равновесия			
19	Итоговое занятие по изученным темам. Лабораторная работа «Представление результатов химического анализа»			

ПРЕДИСЛОВИЕ

Практикум является примером дидактического подхода к организации лабораторного занятия по аналитической химии, так как оптимизирует работу под контролем преподавателя и увеличивает продуктивность изучения насыщенного объема материала по вопросам качественного и количественного анализа.

Цель практикума: облегчить и ускорить усвоение студентами материала по качественному и количественному анализу. В практикуме указаны темы лабораторных занятий, а также требования, предъявляемые кафедрой, и техника безопасности.

В практикуме приводятся: цель занятия, вопросы для подготовки к занятиям, алгоритм выполнения лабораторной работы, основные формы, примеры решения задач и перечни литературы к каждому занятию. Используя практикум, студенты сократят время оформления протоколов лабораторных работ, что даст возможность уделить больше внимания изучению теоретического материала, а также позволит сохранить записи, касающиеся выполнения эксперимента, что особенно важно при подготовке к практическим навыкам.

В конце занятия преподаватель подписывает практикум и проводит выходной контроль знаний студентов, на основании чего выставляется отметка за занятие.

АЛГОРИТМ ПРОВЕДЕНИЯ ЗАНЯТИЯ (общее время занятия — 5 ч)

В начале занятия разбирают вопросы, вызвавшие затруднение у студентов при самоподготовке по теме занятия. Далее следует устное обсуждение со студентами вопросов для подготовки к занятию. После перерыва со студентами разбирают ход выполнения лабораторной работы, и затем приступают к ее выполнению под руководством преподавателя. После подведения итогов лабораторной работы следует выходной контроль знаний. При необходимости студентам предлагается письменное задание. Подводя итоги занятия, проводится разбор вопросов, которые вызвали затруднения у студентов. В конце занятия нужно проверить и **подписать практикум** и выставить отметки в журнал. На занятии также уделяется время для решения расчетных задач или разбора хода решения в отношении задач, которые студенты решали самостоятельно.

Хронокарта занятия:

Отметка отсутствующих, формулирование плана проведения лабораторного занятия, его цели и задач, значения для профессиональной деятельности провизора — 5 минут;

Ответы на вопросы студентов, возникшие при подготовке к занятию, — 15 минут;

Обсуждение контрольных вопросов по теме занятия, устный опрос — 70 минут

Перерыв — 30 минут

Решение ситуационных задач — 30 минут

Разбор алгоритма выполнения лабораторной работы — 10 мин

Выполнение лабораторной работы — 60 минут

Подведение итогов лабораторного занятия. Проверка практикумов с выходным контролем знаний и выставлением отметок в электронный журнал — 10 минут.

Требования, предъявляемые кафедрой фармацевтической химии к студентам:

1. Соблюдать правила техники безопасности в аудиториях кафедры (инструктаж по технике безопасности проведен), выполнять правила внутреннего трудового распорядка УО «БГМУ».

2. На лабораторные занятия приходить без опозданий, согласно расписанию. Опоздавшие студенты к занятию не допускаются.

3. На лабораторных занятиях студенты должны иметь халаты, шапочки, бахилы, практикумы для оформления лабораторных работ. Студенты без халатов, практикумов к занятию не допускаются. Студенты должны выполнять Морально-этический кодекс обучающегося в учреждении образования «Белорусский государственный медицинский университет», в том числе основные правила дресс-кода студента.

4. Во время работы в аудитории кафедры необходимо соблюдать дисциплину и порядок, за поддержание которых отвечает староста группы и назначенный им дежурный.

5. Запрещается приносить в аудитории кафедры верхнюю одежду, пищевые продукты, напитки, табачные изделия, а также употреблять пищу, пить напитки, курить. Личные вещи студенты хранят в течение занятия на специально отведенных местах. Запрещается принимать пищу и напитки, включая бутилированную воду, в лаборатории.

6. По любым вопросам, возникшим по технике безопасности, следует обратиться к лаборанту или преподавателю.

7. Бережно и аккуратно относиться к имуществу кафедры (инвентарю, учебным пособиям, книгам, приборам и т. д.), запрещается без разрешения Администрации университета выносить предметы и различное оборудование из учебных аудиторий.

8. Соблюдать правила медицинской этики и деонтологии, общепринятые нормы этики и морали.

9. Каждый студент должен работать на закрепленном за ним рабочем месте. Переход на другое рабочее место без разрешения преподавателя не допускается. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, не загромождая его посторонними предметами.

10. В учебной аудитории запрещается выполнение любых экспериментальных работ, не связанных с выполнением учебного задания. Запрещается выполнять лабораторные опыты в отсутствие преподавателя.

11. По окончании работы необходимо вымыть лабораторную посуду, навести порядок на рабочем месте. Не допускается оставлять личные вещи в лаборатории после окончания занятия.

Требования пожарной безопасности

Каждый студент должен знать, где находятся средства пожаротушения, и уметь пользоваться ими.

В случае взрыва, пожара или других аварийных ситуаций необходимо отключить электрооборудование и электроаппаратуру от электросети и сообщить руководителю структурного подразделения. При необходимости вызвать пожарную службу по телефону 101.

В целях ежедневной профилактики воздействия вредных веществ студенты, имеющие контакт с ними, **обязаны:**

1. По окончании лабораторной работы и занятия мыть руки с мылом.
2. Не посещать в спецодежде столовую, буфет, конференц-зал, библиотеку и т. п.
3. Спецодежду хранить отдельно от верхней одежды.

Правила ведения практикума

1. Практикум предназначен для точного и тщательного фиксирования всех видов экспериментальной работы студента.

2. Все результаты измерений, расчеты, опыты следует проводить только в практикуме. Запрещается делать записи на отдельных листочках бумаги. В случае ошибочной записи ее следует аккуратно зачеркнуть и указать исправленное значение над зачеркнутым текстом или рядом с ним. Не допускается полностью замазывать или стирать неправильную запись, внесенные исправления не должны препятствовать чтению зачеркнутого текста.

3. Запрещается вырывать из практикумов листы, случайно выпавшие листы должны быть аккуратно подклеены без нарушения нумерации страниц.

4. В практикум обязательно вносят уравнения протекающих реакций, расчеты, наблюдения, выводы и т. п.

С требованиями кафедры ознакомлен(а) _____ 202__ г. _____
(подпись)

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 1

Тема: ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) правил работы в химической лаборатории, приемов выполнения аналитических реакций; 2) принципа, метода и методики анализа; 3) классификации видов анализа и методов аналитической химии; 4) общей характеристики катионов I–III аналитических групп; 5) классификации видов анализа и методов аналитической химии.

Сформировать навыки: 1) проведения реакций обнаружения катионов I–III аналитических групп по кислотно-основной классификации; 2) выполнения реакций обнаружения катионов I и III аналитической группы при окрашивании пламени.

Литература (Список литературы см. на стр. 91)

[1] С. 6–15, 68–87; [2] С. 16–35; [5] С. 34–35; [12] С. 5–15.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Аналитическая химия как наука о методах анализа вещества, ее место в системе наук. Аналитическая служба.
2. Основные понятия аналитической химии: принцип, метод и методика анализа.
3. Виды анализа. Основные этапы анализа. Классификация методов анализа.
4. Краткий исторический очерк развития аналитической химии.
5. Аналитический эффект и аналитическая реакция. Классификация аналитических реакций и реагентов (групповые, селективные, специфические).
6. Дробный и систематический анализ.
7. Типы классификации катионов: сульфидная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная.
8. Важнейшие характеристики аналитической реакции (избирательность, предел обнаружения, предел определения, селективность, чувствительность).
9. Способы устранения мешающего влияния ионов: разделение, маскирование.
10. Реакции обнаружения катионов I–III аналитических групп по кислотно-основной классификации.
11. Правила работы и техники безопасности в химической лаборатории.

Классификация катионов

Идентификация неорганических соединений — процедура определения состава и химической природы химических веществ в анализируемом объекте

Химическое равновесие — состояние системы, в которой одновременно протекают прямая и обратная реакции, причем их скорости (кинетический подход) либо $\Delta G = 0$ (термодинамический подход), поэтому концентрации, температура и другие параметры не изменяются со временем

Подразделение катионов по группам по кислотно-основной классификации

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент
Первая	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Отсутствует
Вторая	Ag^+ , Hg_2^{+2} , Pb^{2+}	Водный раствор HCl
Третья	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Водный раствор H_2SO_4
Четвертая	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+}	Водный раствор щелочи (изб)+ H_2O_2 Растворяются в щелочах (изб)
Пятая	Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	Образуются осадки гидроксидов
Шестая	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	В избытке аммиака образуются комплексные соединения

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
«РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП¹»

Цель работы: выполнить качественные реакции на катионы первой-третьей аналитических групп.

Порядок выполнения работы

1. Реакции идентификации катионов I аналитической группы.

Группового реагента катионы первой аналитической группы не имеют.

Реакции определения катиона Li^+

Реакция с гидроортофосфатом натрия. В пробирку вносят 3 капли раствора соли лития (1)², прибавляют столько же капель концентрированного раствора аммиака^{*3} и 5 капель раствора гидроортофосфата натрия (9). Через 5 минут выпадает белый мелкокристаллический осадок. Оставляют полученный осадок для испытания на растворимость.

Уравнение реакции:

Реакция с растворимыми фторидами. В пробирку вносят 3 капли раствора соли лития (1), 1 каплю концентрированного раствора аммиака * и 4 капли раствора фторида натрия NaF (2). Медленно выпадает аморфный осадок фторида лития. Оставляют полученный осадок для испытания на растворимость.

Уравнение реакции:

Испытание на растворимость осадков. Каждый из полученных ранее осадков разделить на 3 пробирки и добавить в каждую из них кислоты уксусную*, хлористоводородную* и натрия гидроксид (58). Результаты занести в таблицу. Сделать выводы о растворимости исследуемых осадков.

Вещество	CH_3COOH	HCl	NaOH
Li_2HPO_4			
LiF			

Реакции определения катиона Na^+

Реакция с гексагидроксостибатом (V) калия (калия пироантимонатом)^{**4}. 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 $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Уравнение реакции:

¹ Здесь и далее подразумевается кислотно-основная классификация катионов.

² В скобках приводится номер позиции, в котором находится раствор реактива на штативе.

³ Реактивы, отмеченные знаком (*), находятся в вытяжном шкафу.

⁴ Здесь и далее символом ** обозначаются фармакопейные реакции.

Реакции определения катиона K^+

Реакция с натрием гексанитрокобальтатом (III) (натрия кобальтинитритом).** В пробирку вносят 2 капли концентрированного раствора соли калия и 2 капли свежеприготовленного концентрированного раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Выпадает желтый осадок $NaK_2[Co(NO_2)_6]$. Если осадок не образуется, то протирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

Уравнение реакции:

Реакция с кислотой винной.** В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли калия, 2 капли раствора кислоты винной и 2 капли натрия ацетата и протирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Через некоторое время образуется белый кристаллический осадок. Полученный осадок разделить на 3 пробирки и добавить в каждую из них кислоты уксусную*, хлористоводородную* и натрия гидроксид (58). Результаты занести в таблицу. Сделать вывод о растворимости осадка.

Уравнение реакции:

CH_3COOH	HCl	$NaOH$

Реакция с гексанитрокупратом (II) натрия-свинца. При взаимодействии с ионами калия образуются черные кубические кристаллы. Микрокристаллоскопическую реакцию проводят в нейтральной среде. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора KCl (4), рядом 1 каплю раствора $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]^*$ и объединяют капли стеклянной палочкой. Смесь выдерживают несколько минут и под микроскопом и рассматривают форму и цвет кристаллов $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Уравнение реакции:

Реакции определения катиона NH_4^+

Реакция разложения солей аммония щелочами.** В пробирку вносят 8 капель раствора соли аммония (7), прибавляют такой же объем раствора $NaOH$ (58) и осторожно нагревают раствор, не допуская его кипения и разбрызгивания. Над раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу либо универсальную индикаторную бумагу, не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания на бумагу капелек щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу в синий цвет. С универсальной индикаторной бумагой наблюдается аналогичный эффект.

Уравнение реакции:

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

Уравнение реакции:

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

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
NaOH, KOH	—	—	—	Выделяется NH ₃ (лучше при нагревании)
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Белый осадок Li ₂ CO ₃	—	—	Выделяется NH ₃ при кипячении
Na ₂ HPO ₄	Белый осадок Li ₃ PO ₄	—	—	—
K[Sb(OH) ₆]	Белый кристаллический осадок Li[Sb(OH) ₆] (из конц. растворов)	Белый кристаллический осадок Na[Sb(OH) ₆]	—	Белый аморфный осадок H[Sb(OH) ₆]
H ₂ [PtCl ₆], Na ₂ [PtCl ₆]	—	—	Желтый кристаллический осадок K ₂ [PtCl ₆]	Желтый кристаллический осадок (NH ₄) ₂ [PtCl ₆]
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Желтый осадок Li ₃ [Co(NO ₂) ₆]	—	Желтый кристаллический осадок NaK ₂ [Co(NO ₂) ₆]*	Желтый кристаллический осадок Na(NH ₄) ₂ [Co(NO ₂) ₆]
Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]	—	—	Черный кристаллический осадок K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]	Черный осадок
NH ₄ F, NaF	Белый аморфный осадок LiF	—	—	—
K ₂ [HgI ₄] + KOH (Реактив Несслера)	—	—	—	Красно-бурый осадок [OHg ₂ NH ₂]I
NaHC ₄ H ₄ O ₆	—	—	Белый кристаллический осадок KHC ₄ H ₄ O ₆	—

2. Реакции идентификации катионов II аналитической группы.

Реакции с групповым реагентом. 2 М раствор кислоты хлористоводородной HCl осаждает из водных растворов катионы второй аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде хлоридов серебра AgCl, ртути (I) Hg₂Cl₂ и свинца PbCl₂.

Реакции определения катиона Ag^+

Реакция с галогенид-ионами.** В одну пробирку вносят 2 капли раствора NaCl (46), в другую — столько же капель раствора KBr (5), в третью — столько же раствора KI (6). В каждую пробирку добавляют по 3–5 капель раствора серебра нитрата AgNO_3 (13). Наблюдается помутнение растворов и выпадение осадков.

Содержимое пробирок разделяют на 2 порции. Первые порции серебра галогенидов испытывают на растворимость в растворе аммиака*, вторые — обрабатывают раствором натрия тиосульфата (49). Делают вывод об устойчивости комплексных соединений серебра в растворах различных комплексообразователей.

Уравнение реакции:

Вывод:

Реакция с хроматом калия. В пробирку вносят 2–3 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 (13), прибавляют 1–2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 (18). Испытывают растворимость осадка, прибавляя в пробирку 5–10 капель концентрированного раствора аммиака* и нескольких капель кислоты хлористоводородной.

Уравнение реакции:

Растворимость:

Реакция с гидроортофосфатом натрия. В пробирку вносят 2–3 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 (13), прибавляют 1–2 капли раствора натрия гидроортофосфата Na_2HPO_4 (9). Испытывают растворимость осадка, прибавляя в пробирку 5–10 капель концентрированного раствора аммиака*.

Уравнение реакции:

Растворимость:

Реакции определения катиона свинца Pb^{2+}

Реакции с галогенид-ионами.** В две пробирки вносят по 3–4 капли раствора свинца нитрата $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (14). В первую пробирку прибавляют 3–4 капли раствора натрия хлорида NaCl (46), а во вторую прибавляют 3–4 капли раствора калия йодида KI (6). Выпадают белый и желтый осадки свинца галогенидов соответственно.

В первую пробирку приливают ~1,5 мл (30 капель) воды дистиллированной и нагревают до растворения осадка. При охлаждении раствора из него снова выпадает осадок свинца хлорида в виде игольчатых кристаллов. Во вторую пробирку прибавляют несколько капель воды, подкисленной кислотой уксусной, и нагревают до полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остывать на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые чешуйчатые кристаллы свинца йодида.

Уравнение реакции:

Реакция с калия хроматом.** В пробирку вносят 2–3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (14), 2 капли раствора натрия ацетата (20) и 3 капли раствора калия хромата K_2CrO_4 (18). Выпадает желтый кристаллический осадок свинца хромата, испытывают растворимость осадка, при прибавлении 5–10 капель раствора NaOH (58) и кислоты азотной разведенной*.

Уравнение реакции:

Продукты некоторых аналитических реакций катионов второй аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl , хлориды	Белый осадок AgCl растворяется в растворах NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN	Белый осадок Hg_2Cl_2	Белый осадок PbCl_2 растворяется в горячей воде
H_2SO_4 , сульфаты	Белый осадок Ag_2SO_4 (из конц. растворов)	Белый осадок Hg_2SO_4 (из конц. растворов)	Белый осадок PbSO_4 растворим в растворах щелочей, ацетата аммония, конц. HCl и H_2SO_4
H_2S или Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Черный осадок Ag_2S растворяется в HNO_3	Черный осадок Hg_2S разлагается на $\text{HgS} + \text{Hg}$	Черный осадок PbS растворяется в HNO_3
NaOH , KOH	Бурый осадок Ag_2O растворим в растворе аммиака	Черный осадок Hg_2O	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворим в щелочах
Водный раствор аммиака	Бурый осадок Ag_2O растворим в растворе аммиака	Черный осадок $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворим в щелочах
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Желтый осадок Ag_2CO_3 растворим в растворе аммиака	Желтый осадок Hg_2CO_3 разлагается на $\text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2$	Белый осадок $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ растворим в щелочах
Na_2HPO_4	Желтый осадок Ag_3PO_4 растворим в растворе аммиака	Белый осадок Hg_2HPO_4 растворим в HNO_3	Белый осадок $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяется в HNO_3 , в растворах щелочей
KI	Желтый осадок AgI растворим в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN	Желто-зеленый осадок Hg_2I_2 разлагается на $\text{Hg}^0 + \text{HgI}_2$	Золотисто-желтый осадок PbI_2 растворим в горячей воде, в избытке раствора KI , в уксусной кислоте
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COOH}$	Кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 или $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворим в растворе аммиака	Красный осадок Hg_2CrO_4 растворим в HNO_3	Желтый осадок PbCrO_4 растворим в щелочах
Сильные восстановители	Черный осадок Ag	Черный осадок Hg	Черный осадок Pb

3. Реакции идентификации катионов III аналитической группы.

Реакции с групповым реагентом. В пробирку с раствором солей, содержащую катионы III аналитической группы вносят несколько капель кислоты серной разбавленной H_2SO_4^* или раствор 2 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^*$. Водный раствор кислоты серной или сульфата аммония осаждают из водных растворов катионы третьей аналитической группы в виде осадков малорастворимых в воде сульфатов.

Реакции определения катиона Ca^{2+}

Реакция с кислотой серной. На предметное стекло помещают 1 каплю раствора CaCl_2 (15) и 1 каплю раствора H_2SO_4 (59). Под микроскопом наблюдают образовавшиеся игольчатые кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Уравнение реакции:

Реакция с аммония оксалатом.** В пробирку вносят 3 капли раствора CaCl_2 (15), прибавляют каплю раствора кислоты уксусной (33) и 3 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (22). Выпадает белый кристаллический осадок кальция оксалата.

Уравнение реакции:

Реакция с калия гексацианоферратом (II) (калия ферроцианидом).** В пробирку вносят 3–4 капли насыщенного водного раствора CaCl_2 (15), 2–3 капли раствора аммиака*. Нагревают раствор до кипения и прибавляют 5–6 капель свежеприготовленного насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (23). Выпадает белый кристаллический осадок.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции катионов стронция Sr^{2+}

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

Уравнение реакции:

Реакция с «гипсовой водой». В пробирку вносят 4 капли раствора хлорида стронция SrCl_2 (16), прибавляют 5–6 капель «гипсовой воды» (56), нагревают на водяной бане и оставляют на 10–15 минут. Постепенно выделяется белый осадок сульфата стронция.

Уравнение реакции:

Реакция с родизонатом натрия. На фильтровальную бумажку наносят по 1 капле растворов SrCl_2 (16) и каплю свежеприготовленного родизоната натрия*. Наблюдают появление красно-бурого окрашивания, которое исчезает при добавлении 1 капли 0,5 М раствора HCl^* .

Уравнение реакции:

Аналитические реакции катионов бария Ba^{2+}

Реакция с кислотой серной и растворимыми сульфатами. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $BaCl_2$ (17), прибавляют по каплям раствор H_2SO_4 (59). Выпадает белый мелкокристаллический осадок сульфата бария.

Уравнение реакции:

Реакция с карбонатом аммония. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $BaCl_2$ (17) и 3–4 капли раствора $(NH_4)_2CO_3^*$. Выпадает белый осадок карбоната бария.

Уравнение реакции:

Реакция с оксалатом аммония. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $BaCl_2$ (17) и 3–4 капли раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ (22). Выпадает белый осадок оксалата бария.

Уравнение реакции:

Реакция с родизонатом натрия. На фильтровальную бумажку наносят по 1 капле растворов $BaCl_2$ (17) и родизоната натрия*. Появляется красно-бурое окрашивание, которое при добавлении 1 капли 0,5 М раствора HCl^* становится розовым.

Уравнение реакции:

Реакция с хроматом калия и дихроматом калия. В пробирку вносят 2–3 капли раствора $BaCl_2$ (17) и 3–4 капли раствора $K_2Cr_2O_7$ (19) и 0,5 мл ацетатного буферного раствора (60) с рН 5. Выпадает осадок хромата бария желтого цвета. При данном рН калия дихромат переходит в хромат и выпадает в осадок. Аналогичный осадок образуется с хроматом калия (18) в нейтральной среде.

Уравнение реакции:

**Продукты некоторых аналитических реакций катионов
третьей аналитической группы**

Реагенты	Продукты аналитических реакций катионов		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
H_2SO_4	Белый осадок CaSO_4 нерастворим в разбав- ленных кислотах	Белый осадок SrSO_4 нерастворим в раз- бавленных кислотах	Белый осадок BaSO_4 нерастворим в разбавленных кислотах
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ насыщен- ный раствор	Бесцветный раствор $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	Белый осадок SrSO_4	Белый осадок BaSO_4
Гипсовая вода (насыщенный рас- твор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	—	Белый осадок SrSO_4	Белый осадок BaSO_4
NaOH , KOH	Белый осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Sr}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Ba}(\text{OH})_2$
	Осадки выпадают из концентрированных растворов. Заметно растворяются в воде		
Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Белый осадок CaCO_3	Белый осадок SrCO_3	Белый осадок BaCO_3
Na_2HPO_4 $\text{pH} \approx 5-6$ $\text{pH} \geq 7$	Белые осадки гидрофосфатов ($\text{pH} \approx 5-6$) и средних фосфатов ($\text{pH} \geq 7$)		
	CaHPO_4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	SrHPO_4 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	BaHPO_4 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$
	Осадки растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте		
K_2CrO_4		Желтый осадок SrCrO_4	Желтый осадок BaCrO_4
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Белый осадок CaC_2O_4 нерастворим в уксусной кислоте	Белый осадок SrC_2O_4 частично растворим в уксусной кислоте	Белый осадок BaC_2O_4 , растворим в уксусной кислоте при нагрева- нии
NaF , NH_4F	Белый осадок CaF_2	Белый осадок SrF_2	Белый осадок BaF_2
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый осадок $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	—	Белый осадок $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Родизонат натрия	Фиолетовый осадок $\text{CaC}_6\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ (из ще- лочных растворов) растворим в HCl	Красно-бурый осадок SrC_6O_6 растворим в HCl	Красно-бурый осадок BaC_6O_6

4. Окрашивание бесцветного пламени**

На петле из нихромовой проволоки вносят в пламя спиртовки несколько кристалликов одной из солей. Пламя окрашивается в соответствующий цвет.

Цвета окрашивания пламени катионами I–III аналитических групп

Катион	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Цвет пламени горелки						

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 2

Тема: ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) общей характеристики и классификации методов разделения и концентрирования; 2) основных понятий, используемых при разделении и концентрировании веществ методом жидкость-жидкостной экстракции; 3) способов количественной характеристики экстракционного равновесия; 4) влияния различных факторов на процесс экстракции.

Сформировать навыки: 1) проведения расчетов, связанных с экстракционными равновесиями; 2) применения жидкость-жидкостной экстракции для разделения веществ; 3) проведения реакций обнаружения катионов IV аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Литература

[1] С. 87–93; [2] С. 48–53, 158–169; [3] С. 319–351; [5] С. 22–24; [12] С. 14, 97–105.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика и классификация методов разделения и концентрирования.
2. Количественные характеристики эффективности разделения и концентрирования (коэффициент разделения, коэффициент концентрирования).
3. Основные понятия, используемые в методе жидкость-жидкостной экстракции: экстракция, экстрагент, экстракционный реагент, экстракт, рафинат, реэкстракция, реэкстрагент, реэкстракт.
4. Количественные характеристики экстракционного равновесия.
5. Экстракционные системы, экстрагенты и экстрагирующиеся соединения.
6. Влияние различных факторов на процесс экстракции. Способы осуществления экстракции.
7. Реакции обнаружения катионов IV аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Концентрационная константа распределения вещества А между органической и водной фазами:

$$K_D = \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{водн}}},$$

Коэффициент распределения — отношение сумм равновесных концентраций всех форм существования вещества в органической и водных фазах:

$$D = \frac{C_{A_{\text{орг}}}}{C_{A_{\text{водн}}}}.$$

R — *степень извлечения* при однократной экстракции:

$$R = \frac{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}} \times \frac{C_{\text{водн}}^{-1}}{C_{\text{водн}}^{-1}} \cdot \frac{V_{\text{орг}}^{-1}}{V_{\text{орг}}^{-1}} = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}}.$$

При равенстве объемов водной и органической фаз:

$$R = \frac{D}{D + 1}.$$

Если рассчитывать степень извлечения R как разность между количеством вещества в исходном растворе по сравнению с его остаточным количеством после экстракции, то

при однократной экстракции:

$$R = 1 - \frac{C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}}{C_{\text{водн}} V_{\text{водн}} + C_{\text{орг}} V_{\text{орг}}} = 1 - \frac{1}{1 + D \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}}.$$

при многократной экстракции:

$$R = 1 - \left(\frac{C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}}{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}} \right)^n = 1 - \left(\frac{1}{D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} + 1} \right)^n.$$

при равенстве объемов водной и органической фаз выражение упрощается

$$R = 1 - \left(\frac{1}{1 + D} \right)^n.$$

Нахождение *минимального числа экстракций* при $V_{\text{орг}} \neq V_{\text{водн}}$ и известном D :

$$n \cdot \lg \left(\frac{1}{D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} + 1} \right) = \lg(1 - R).$$

Следует отметить, что при получении дробного числа количества экстракций ответ всегда округляется в большую сторону.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

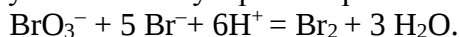
«ЭКСТРАКЦИЯ И РЕЭКСТРАКЦИЯ БРОМА. ЭКСТРАКЦИЯ НАДХРОМОВЫХ КИСЛОТ. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ»

Цель работы: ознакомление с экстракцией как одним из процессов разделения, выделения и концентрирования; выполнить качественные реакции на катионы четвертой аналитической группы.

Порядок выполнения работы

1. Применение жидкость-жидкостной экстракции для разделения веществ. Реэкстракция брома.

В методе бромометрического титрования, который будет рассмотрен позже, используется бромлирующая смесь. Получение молекулярного брома основано на реакции:



Как видно из приведенной реакции, количество бромид-ионов должно быть приблизительно в пять раз больше концентрации бромат-ионов. Данная смесь растворов солей достаточно стабильна при хранении. При подкислении бромат-бромидной смеси с помощью HCl образуется молекулярный бром, который и подвергается экстракции.

Для выполнения работы в делительную воронку на 200 мл вносят 10 мл хлороформа, 10 мл 0,1 М раствора KBrO_3 , 50 мл 0,1 М раствора KBr , раствор взбалтывают и наблюдают за цветом раствора. Затем водную фазу в делительной воронке подкисляют 5–6 мл 1 М раствором HCl , смесь тщательно перемешивают и дают отстояться до полного разделения фаз водного раствора и хлороформа.

Пробку делительной воронки открывают, сливают ~90 % объема хлороформа, вносят его в другую делительную воронку, добавляют 100–200 мл воды дистиллированной, тщательно встряхивают, дают разделиться фазам водного раствора и хлороформа. Делают вывод о составе водной фазы. Хлороформ из второй делительной воронки вновь сливается и вносится в первую воронку. Проводится изучение свойств полученной бромной воды реакциями обесцвечивания красителей метилового оранжевого либо проводится реакция взаимодействия с растительным маслом.

Наблюдения:

2. Реакции обнаружения катионов IV 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.

Реакции определения катиона Al^{3+}

Действие щелочей, аммиака и аммония хлорида.** 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 раствор 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:

Уравнение реакции:

Реакция с натрия гидроортофосфатом. В пробирку вносят 2 капли раствора соли алюминия (25) и прибавляют 2 капли раствора Na_2HPO_4 . Выпадает белый осадок алюминия ортофосфата.

Уравнение реакции:

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

На пятно наносят каплю раствора ализарина* и снова держат бумагу в парах аммиака*. Пятно вначале окрашивается в фиолетовый цвет (цвет фона ализарина). Бумагу подсушивают, наносят на нее 1–2 капли раствора кислоты уксусной (33) и снова высушивают. Пятно становится розово-красным.

Если в растворе одновременно с катионами алюминия присутствуют другие катионы, также дающие с ализарином комплексы, то капельную реакцию с ализарином проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (23). При нанесении капли раствора на такую бумагу образуются малорастворимые соединения мешающих катионов, дающие темное пятно, а катионы Al^{3+} , не дающие осадка, при прибавлении капли воды переносятся растворителем на периферию пятна, где после обработки парами аммиака и раствором ализарина образуют ализариновый комплекс алюминия. При высушивании бумаги фиолетовый фон ализарина исчезает, а красная окраска ализаринового лака — остается.

Уравнение реакции:

Реакции определения катиона Cr^{3+}

Действие щелочей и аммиака. В две пробирки вносят по несколько капель соли хрома (III). В пробирки прибавляют по каплям: в первую — раствор NaOH (58), во вторую — раствор аммиака* до выпадения серо-зеленого (или сине-фиолетового) осадка. При прибавлении в первую пробирку (по каплям) раствора NaOH (58) и перемешивании осадок растворяется с образованием раствора зеленого цвета. Добавление (по каплям) во вторую пробирку раствора аммиака* приводит лишь к частичному растворению осадка. Раствор над осадком становится фиолетовым — происходит образование аквакомплексов хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Уравнение реакции:

Реакция с натрия гидроортофосфатом. В пробирку вносят 2 капли раствора соли хрома (26) и прибавляют 2 капли раствора Na_2HPO_4 (9). Выпадает бледно-зеленый осадок ортофосфата хрома.

Уравнение реакции:

Реакция окисления Cr (III) до Cr (VI) в кислой среде. К 5–10 каплям раствора соли Cr^{3+} (26) (сульфата или нитрата) прибавляют раствор KMnO_4 (55) до появления не исчезающей при кипячении розовой окраски. Затем добавляют несколько капель раствора соли Mn(II) (30), доводят до кипения и фильтруют.

Уравнение реакции:

Реакция окисления Cr (III) до Cr (VI) в щелочной среде. К 5–10 каплям раствора соли Cr^{3+} (26) (сульфата или нитрата) прибавляют 2 М раствор 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.

Уравнение реакции:

Реакция образования надхромовых кислот. Желтый раствор, полученный при окислении хрома (III) пероксидом водорода (полученного в предыдущем опыте), нагревают до кипения, охлаждают под струей холодной воды, прибавляют 5 капель пероксида водорода и ~10 капель амилового спирта, тщательно перемешивают и прибавляют по каплям раствор H_2SO_4 . Верхний органический слой окрашивается в синий цвет. Аналогичный эффект наблюдается, если использовать раствор дихромата калия в кислой среде.

Уравнение реакции:

Реакции определения катиона Zn^{2+}

Действие щелочей и аммиака.** В пробирку вносят 5–6 капель раствора цинка хлорида $ZnCl_2$ (27), прибавляют 1–2 капли раствора $NaOH$ (58). Выпадает белый осадок цинка гидроксида. Продолжают прибавлять по каплям раствор щелочи при перемешивании содержимого пробирки — осадок растворяется. Аналогично проводят реакцию с аммиаком.

Уравнение реакции:

Реакция с дитизоном. В пробирку вносят несколько капель раствора $ZnCl_2$ (27) и добавляют по каплям 2 М раствор $NaOH$ (58) до тех пор, пока образовавшийся осадок цинка гидроксида не растворится. Затем к раствору прибавляют несколько капель хлороформного раствора дитизона и получившуюся смесь встряхивают. В щелочной среде в красный цвет окрашивается не только органическая, но и водная фаза (в отличие от дитизонатов других металлов)

Уравнение реакции:

Реакция с калия гексацианоферратом (II) (калия ферроцианидом)**. В пробирку с 5–10 каплями раствора $ZnCl_2$ (27) прибавляют 5–6 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ (23). Смесь нагревают до кипения. Выпадает белый осадок калия цинка гексацианоферрата (II).

Уравнение реакции:

Реакции определения катионов Sn^{2+} и Sn^{4+}

Действие аммиака. В пробирку вносят 5–6 капель раствора хлоридов олова $SnCl_2$ (28) и $SnCl_4^*$, прибавляют 1–2 капли раствора аммиака*. Выпадают белые осадки, нерастворимые в избытке аммиака.

Уравнение реакции:

Реакция образования молибденовой сини. В пробирку вносят 5–6 капель раствора фосфомолибдата аммония $(NH_4)_2[PMo_{12}O_{40}]^*$ и 2–3 капли раствора хлорида олова $SnCl_2$ (28). Наблюдают реакцию восстановления фосфомолибдата аммония $(NH_4)_2[PMo_{12}O_{40}]$ с образованием молибденовой сини.

Уравнение реакции:

**Продукты некоторых аналитических реакций катионов
четвертой аналитической группы**

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Zn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Sn^{2+}
NaOH, KOH	Белый осадок $Zn(OH)_2$	Белый осадок $Al(OH)_3$	Серо-зеленый осадок $Cr(OH)_3$	Белый осадок $Sn(OH)_2$
	Растворяются в растворах щелочей			
NaOH + H_2O_2	$[Zn(OH)_4]^{2-}$ в растворе	$[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_6]^{3-}$ в растворе	Желтый раствор $Cr_2O_7^{2-}$	$[Sn(OH)_6]^{2-}$ в растворе
Раствор NH_3	Белый осадок $Zn(OH)_2$	Белый осадок $Al(OH)_3$	Серо-зеленый осадок $Cr(OH)_3$	Белый осадок $Sn(OH)_2$
Na_2CO_3 , K_2CO_3	Белый осадок $(ZnOH)_2CO_3$	Белый осадок $Al(OH)_3$	Серо-зеленый осадок $Cr(OH)_3$	Белый осадок $Sn(OH)_2$
Na_2HPO_4	Белый осадок $Zn_3(PO_4)_2$ растворяется в щелочах, аммиаке, уксусной кислоте	Белый осадок $AlPO_4$ растворяется в щелочах, не растворяется в уксусной кислоте	Зеленый осадок $CrPO_4$ растворяется в щелочах, не растворяется в уксусной кислоте	Белый осадок $SnHPO_4$, $Sn_3(PO_4)_2$
$(NH_4)_2S$	Белый осадок ZnS	Белый осадок $Al(OH)_3$	Серо-зеленый (серо-фиолетовый) осадок $Cr(OH)_3$	Буро-черный осадок SnS
$H_2S + HCl$	Белый осадок ZnS	—	—	Буро-черный осадок SnS

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 3

Тема: ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) общей характеристики химического равновесия, уравнений закона действия масс для химического равновесия; 2) понятий «активность» и «коэффициент активности», влияния ионной силы на активность электролитов; 3) видов констант химического равновесия, используемых в аналитической химии и связи между ними; 4) общих принципов расчета состава равновесных систем; 5) общей характеристики и ходе анализа катионов V–VI аналитических групп.

Сформировать навыки: 1) вычисления ионной силы раствора и коэффициента активности; 2) проведения реакций обнаружения катионов V–VI аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Литература

[1] С. 93–110, 178–201; [2] С. 41–47, 63–72, 81–88; [5] С. 35–37; [12] С. 14–15, 21–28.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика химического равновесия. Константа химического равновесия. Термодинамическая и концентрационная (реальная и условная) константы химического равновесия. Ступенчатые и общие константы равновесия.

2. Активность и коэффициент активности. Среднеионные и индивидуальные коэффициенты активности. Ионная сила раствора. Зависимость активности электролита от ионной силы раствора.

3. Общие принципы расчета состава равновесных систем. Общая и равновесная концентрации, молярная доля формы вещества (α -коэффициент). Уравнения материального баланса и электронейтральности. Понятие о способах графического описания равновесий.

4. Реакции обнаружения катионов V–VI аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Ионная сила раствора рассчитывается по формуле:

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

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 $I \leq 0,01$):

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

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

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 Ba — 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 хлористоводородная 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 ($z=1$), 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 $a = 4 \text{ \AA}$ (табличные данные), 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:

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

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

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ V–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП»

Цель работы: выполнить качественные реакции на катионы V–VI аналитических групп.

Порядок выполнения работы

1. Реакции идентификации катионов V аналитической группы.

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

Реакции определения катиона Mg^{2+}

Реакция с растворимыми карбонатами. В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли магния (29) пару капель воды и 2–3 капли карбоната натрия (8). Выделяется белый аморфный осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

Уравнение реакции:

Реакция с гидроортофосфатами.** В пробирку вносят по 2–3 капли раствора соли Mg^{2+} (29) и Na_2HPO_4 (9), прибавляют 3–4 капли 2 М раствора HCl^* . Осадок при этом не должен выпадать. Затем в пробирку добавляют 1 каплю раствора фенолфталеина и по каплям 2 М раствор NH_3^* до появления слабо-розового окрашивания. После добавления каждой капли раствора NH_3 содержимое пробирки тщательно перемешивают. Для ускорения образования осадка MgNH_4PO_4 внутренние стенки пробирки можно потереть стеклянной палочкой.

Уравнение реакции:

Реакция с 8-гидроксихинолином. В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли Mg^{2+} (29) и столько же аммиачного буферного раствора pH 9 (60) (либо добавляют 2 капли 2 М раствора NH_3 и по каплям раствор NH_4Cl до растворения образовавшегося осадка). Затем

в пробирку вносят несколько капель раствора 8-гидроксихинолина* (при использовании спиртового раствора реагента для того, чтобы 8-гидроксихинолин при смешивании растворов не выпал в осадок, содержимое пробирки нагревают).

Уравнение реакции:

Аналитические реакции катионов марганца Mn^{2+}

Реакция со щелочами или аммиаком. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли марганца (II) (30) и прибавляют по каплям раствор NaOH (58) до прекращения выпадения белого осадка $Mn(OH)_2$. При стоянии осадок темнеет вследствие образования $MnO(OH)_2$.

Уравнение реакции:

Реакция с сульфидом натрия. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли марганца (II) (30) и прибавляют 1–2 капли раствора сульфида натрия Na_2S^* . Выпадает осадок сульфида марганца (II) телесно-розового цвета.

Уравнение реакции:

Реакции окисления катионов Mn^{2+} до перманганат-ионов персульфатом аммония. К 5–6 каплям раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ (36) прибавляют каплю 2 М раствора $H_2SO_4^*$, 1–2 капли концентрированной $H_3PO_4^*$, 1–2 капли раствора $AgNO_3$ (13) и нагревают. В нагретую смесь вносят при помощи стеклянной палочки минимальное количество раствора, содержащего ионы Mn^{2+} и не содержащего Cl^- , перемешивают. Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет.

Уравнение реакции:

Реакция с бензидином. На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора Mn^{2+} соли (30). Обращивают парами NH_3^* (пятно буреет). Затем действуют 1 каплей раствора ацетата бензидина * (пятно синеет).

Уравнение реакции:

Аналитические реакции катионов железа Fe^{2+}

Реакции со щелочами и аммиаком. В пробирку вносят 5–6 капель раствора соли железа (II) (31) и по каплям прибавляют раствор NaOH (58) до прекращения выпадения белого осадка $Fe(OH)_2$. На воздухе осадок постепенно темнеет.

Уравнение реакции:

Реакция с сульфидом натрия. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли железа (II) (31) и прибавляют 2–3 капли раствора сульфида натрия *. Выпадает черный осадок сульфида железа (II).

Уравнение реакции:

Реакция с калия гексацианоферратом (III) (калия феррицианидом)**. В пробирку вносят 2–3 капли раствора железа (II) соли (31), прибавляют 1–2 капли раствора HCl и 2–3 капли раствора калия ферроцианида (III) $K_3[Fe(CN)_6]$. (24). Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок турбулентной сини.

Уравнение реакции:

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

Уравнение реакции:

Аналитические реакции катионов железа Fe^{3+}

Реакция с сульфидом натрия. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли железа (III) (31) и прибавляют 2–3 капли раствора сульфида натрия*. Выпадает черный осадок сульфида железа (III).

Реакция с калия гексацианоферратом (II) (калия ферроцианидом)**. В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли железа (III) (31), прибавляют 1–2 капли раствора HCl и 2–3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ (23). Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется темно-синий осадок берлинской лазури.

Уравнение реакции:

Реакция с калия или аммония тиоцианатом.** В пробирку вносят 3–4 капли раствора железа (III) соли (31) и прибавляют 2–3 капли раствора аммония тиоцианата NH_4SCN (34) или калия тиоцианата KSCN (47). Раствор окрашивается в красный цвет.

Уравнение реакции:

Реакция с кислотами салициловой или сульфосалициловой. В пробирку вносят ~ 5 капель раствора соли железа (III), прибавляют ~ 10 капель раствора кислоты сульфосалициловой и ~ 0,5 мл (10 капель) раствора аммиака концентрированного. Раствор принимает желтую окраску. С кислотой салициловой методика аналогична.

Уравнение реакции:

Продукты аналитических реакций катионов V аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов					
	Mg ²⁺	Sb(III)	Bi(III)	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
NaOH, KOH, раствор NH ₃	Белый осадок Mg(OH) ₂	Белый осадок Sb(OH) ₃	Белый осадок Bi(OH) ₃	Белый осадок Mn(OH) ₂	Белый осадок Fe(OH) ₂	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃
NaOH (избыток) + H ₂ O ₂	Белый осадок Mg(OH) ₂	[Sb(OH) ₆] ⁻ в растворе	Белый осадок Bi(OH) ₃	Темно-коричневый осадок MnO(OH) ₂	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃
NaCO ₃	Белый осадок (MgOH) ₂ CO ₃	Белый осадок Sb(OH) ₃	Белый осадок BiOHCO ₃	Белый осадок (MnOH) ₂ CO ₃	Белый осадок FeCO ₃	Красно-бурый осадок FeOHCO ₃
Na ₂ HPO ₄	Белый осадок MgHPO ₄ , Mg ₃ (PO ₄) ₂ , (или белый осадок NH ₄ MgPO ₄ в среде NH ₃)	Белый осадок (SbO) ₃ PO ₄	Белый осадок BiPO ₄	Белый осадок MnHPO ₄ , Mn ₃ (PO ₄) ₂	Зеленый осадок FeHPO ₄ , Fe ₃ (PO ₄) ₂	Желтый осадок FePO ₄
(NH ₄) ₂ S	Белый осадок Mg(OH) ₂	Оранжевый осадок Sb ₂ S ₃	Черный осадок Bi ₂ S ₃	Осадок телесного цвета MnS	Черный осадок FeS	Черный осадок FeS + S
Разбавление водой	—	Белый осадок SbOCl	Белый осадок BiOCl	—	—	—

2. Реакции идентификации катионов VI аналитической группы.

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

Аналитические реакции катиона меди Cu²⁺

Реакция со щелочами. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли меди (II) (37) и прибавляют 1–2 капли раствора натрия гидроксида (58). Образуется осадок меди (II) гидроксида голубого цвета. Смесь осторожно нагревают до кипения и кипятят до потемнения осадка вследствие образования черного оксида меди.

Уравнение реакции:

Реакция с аммиаком. При прибавлении раствора аммиака* к раствору, содержащему соль меди (II) (37), вначале выпадает осадок основной соли меди (сине-зеленого цвета), который растворяется в избытке аммиака с образованием комплексного катиона [Cu(NH₃)₄]²⁺ ярко-синего цвета. Мешают катионы кобальта, никеля и олова.

В пробирку вносят 3–5 капель раствора соли меди (II) (37) и по каплям прибавляют раствор аммиака* при перемешивании смеси. Выпадающий вначале голубой осадок основной соли меди затем растворяется с образованием ярко-синего раствора. Прибавляют по каплям разбавленную кислоту (соляная, азотная, серная) окраска раствора снова переходит из ярко-синей в голубую, из-за разрушения аммиачного комплекса меди.

Уравнение реакции:

Реакция с гексацианоферратом (II) калия. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли меди (II) (37), прибавляют 2–3 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ (23). Выпадает красно-коричневый осадок.

Уравнение реакции:

Реакция с тиосульфатом натрия. В пробирку вносят 3–4 капли раствора соли меди (II) (37), 2–3 капли кислоты серной разбавленной (59) и несколько кристалликов тиосульфата натрия*. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь Cu_2S и S .

Уравнение реакции:

Реакция восстановления меди (II) металлами до металлической меди. В пробирку с подкисленным раствором соли меди (II) (37) погружают кусочек металлического алюминия, цинка либо железа. Постепенно поверхность металла покрывается красным слоем металлической меди.

Уравнение реакции:

Реакция окрашивания пламени. Соли меди (II) (37) окрашивают пламя горелки. Окраска пламени является более выраженной, если применять для опыта сухие соли меди*.

Наблюдения:

Аналитические реакции катиона кобальта Co^{2+}

Реакция со щелочами. В пробирку вносят 3 капли раствора хлорида кобальта (38) и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании прибавляют водный раствор натрия гидроксида (58). Образуется синий осадок, переходящий в розовый при дальнейшем прибавлении щелочи, который через некоторое время темнеет за счет окисления до $Co(OH)_3$.

Уравнение реакции:

Реакция с аммиаком. В пробирку вносят 3 капли хлорида кобальта (38) и медленно, по каплям, прибавляют раствор аммиака* до выпадения синего осадка. Добавляют несколько кристалликов хлорида аммония * и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора. При стоянии на воздухе раствор постепенно меняет окраску на вишнево-красную.

Уравнение реакции:

Реакция с тиоцианат-ионами. Катионы кобальта в слабокислой среде реагируют с тиоцианат-ионами CSN^- с образованием синего комплекса. В пробирку вносят 2–3 капли хлорида кобальта (38) и прибавляют 8–10 капель насыщенного раствора тиоцианата калия или аммония (47), 5–6 капель органического растворителя (этанола) и встряхивают смесь. Наблюдают появление синего окрашивания.

Уравнение реакции:

Реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом — реактивом Ильинского. В пробирку вносят 2–3 капли хлорида кобальта (38) прибавляют 2–3 капли кислоты уксусной (33), 2–3 капли 1% раствора 1-нитрозо-2-нафтола*. При осторожном нагревании наблюдают выделение пурпурно-красного осадка внутриккомплексного соединения.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции катиона никеля Ni^{2+}

Реакция со щелочами. В пробирку вносят 2–3 капли хлорида никеля (38) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи (58). Выпадает светло-зеленый осадок.

Уравнение реакции:

Реакция с аммиаком. В пробирку вносят 2–3 капли раствора хлорида никеля (38) и прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака* до выпадения зеленого осадка. Далее добавляют по каплям при перемешивании раствор аммиака концентрированный* до полного растворения осадка и образования раствора синего цвета.

Уравнение реакции:

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева). В пробирку вносят 3–4 капли хлорида никеля (38), прибавляют 3–4 капли раствора аммиака концентрированного* и каплю спиртового раствора диметилглиоксима (41). Выпадает розово-красный осадок комплекса.

Уравнение реакции:

Продукты аналитических реакций катионов VI аналитической группы

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

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 4

Тема: ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

Цель занятия

Сформировать знания: 1) основных положений протолитической теории кислот и оснований; 2) констант, характеризующих силу кислот и оснований; 3) влияния растворителя на кислотно-основные свойства растворенного вещества.

Сформировать навыки: проведения реакций обнаружения смеси катионов I–VI аналитических групп.

Литература

[1] С. 110, 204–221; [2] С. 54–62; [5] С. 35–38; [12] С. 29–38.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Важнейшие теории кислот и оснований: теория Аррениуса, протолитическая теория Бренстеда-Лоури, теория Льюиса.
2. Количественное описание силы кислот и оснований (константа кислотности, константа основности, константа кислотности сопряженной кислоты, их показатели). Водородный показатель.
3. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства растворенного вещества. Протонные и апротонные растворители. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам и полярности.
4. Автопротолиз растворителя. Константа автопротолиза.
5. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания.
6. Общая характеристика, систематический и дробный анализ катионов I–VI аналитической группы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНЫХ КАТИОНОВ»

Цель работы: установить качественный состав смеси, содержащей катионы I–VI аналитических групп.

Порядок выполнения работы

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

Анализ раствора без осадка

1. Предварительные испытания

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

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

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

в) Обнаружение катиона NH_4^+ . В отдельной пробе катион NH_4^+ определяют действием реактива Несслера (45) или раствора NaOH (58).

г) Обнаружение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Катион Fe^{2+} обнаруживают в отдельной пробе исследуемого раствора действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (24). Катион Fe^{3+} обнаруживают действием раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (23) или NH_4SCN (34). Образование с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ красно-бурого осадка вместо темно-синего — признак присутствия в исследуемом растворе ионов Cu^{2+} .

В отдельных небольших порциях анализируемого раствора (объемом примерно по 0,3–0,5 мл) определяют наличие катионов II–VI аналитических групп действием групповых реагентов — водного раствора кислоты хлористоводородной*, водного раствора кислоты серной (59) или сульфата аммония (21), водного раствора натрия гидроксида (58) в присутствии пероксида водорода* при нагревании, раствора аммиака концентрированного*.

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

2. Отделение и открытие катионов второй аналитической группы

Если в исследуемом растворе присутствуют катионы второй аналитической группы (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}), то их отделяют действием раствора кислоты хлористоводородной в виде смеси осадков хлоридов AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 белого цвета. Осадок отделяют от раствора и анализируют его согласно схеме разделения катионов по 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 раствором кислоты серной (59) или сульфата аммония (21) (с добавлением этанола* для полного осаждения катионов кальция). Выделяются белые осадки сульфатов катионов третьей аналитической группы — кальция CaSO_4 , стронция SrSO_4 , бария BaSO_4 , а также PbSO_4 (катионы свинца Pb^{2+} были неполностью отделены на предыдущем этапе при обработке раствора кислотой хлористоводородной, поскольку хлорид свинца заметно растворим в воде). Убеждаются в полноте оса-

ждения 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 ацетата натрия (20) при нагревании на водяной бане для удаления примесей сульфата свинца, который в этих условиях переходит в раствор. Операцию при необходимости повторяют до отрицательной реакции на катионы свинца (проба с дихроматом калия (19) в отдельной порции раствора). В осадке остаются сульфаты кальция, стронция и бария, которые переводят в карбонаты (растворимые в кислотах) для того, чтобы затем растворить эти карбонаты в кислоте и получить раствор, в котором содержались бы катионы кальция, стронция и бария. В растворе открывают данные катионы.

Для перевода сульфатов в карбонаты к осадку сульфатов кальция, стронция и бария прибавляют небольшое количество насыщенного водного раствора карбоната натрия (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 водой дистиллированной и к промывным водам прибавляют раствор хлорида бария (17). Если при этом не наблюдается образование мути (сульфата бария), то обработку осадка раствором соды прекращают, так как отсутствие сульфат-ионов свидетельствует о том, что сульфаты кальция, стронция и бария полностью перешли в карбонаты.

Оставшийся осадок уже карбонатов кальция, стронция и бария обрабатывают 2 М раствором кислоты уксусной (33) при нагревании. Осадок растворяется.

В отдельной пробе полученного раствора обнаруживают ионы Ba^{2+} прибавлением раствора дихромата калия (19). Если ионы бария обнаружены, то их осаждают раствором $K_2Cr_2O_7$ (19), чтобы они не мешали дальнейшему определению катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} . Осадок хромата бария отделяют от раствора. Затем катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} оставшиеся в растворе снова переводят в карбонаты, чтобы отделить их от избытка $Cr_2O_7^{2-}$. Осадок карбонатов обрабатывают 2 М раствором кислоты уксусной (33). К полученному раствору прибавляют насыщенный раствор сульфата аммония (21) и нагревают. Выпавший осадок $SrSO_4$ отделяют, а в растворе определяют катионы Ca^{2+} реакцией с оксалатом аммония (22).

4. Открытие катионов первой аналитической группы

Раствор, оставшийся после отделения катионов II и III аналитических групп, может содержать катионы I, IV, V и VI аналитических групп по кислотнo-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 гидрооксиды, основные соли катионов четвертой, пятой и шестой групп, который далее не исследуется. В отдельной порции полученного раствора проводят реакцию с гидрофосфатом аммония $(NH_4)_2HPO_4^*$ на наличие катиона Li^+ . Если его обнаруживают, то проводят полное осаждение катиона Li^+ , прибавляя к оставшемуся раствору гидрофосфат аммония*, поскольку катион Li^+ мешает определению ионов Na^+ . Выпавший осадок отбрасывают, а из раствора удаляют катион аммония. Для удаления NH_4^+ к 10 каплям раствора приливают 5 капель HNO_3 концентрированной*, выпаривают до суха. Операцию повторяют 2–3 раза. Сухой остаток растворяют в воде и используют для обнаружения K^+ и Na^+ .

В первой части раствора проверяют наличие катионов K^+ реакцией с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6^*$ (нейтральная среда создается раствором кислоты уксусной (33), в которой гидротартрат калия нерастворим), а во второй — катионов Na^+ реакцией с гексагидроксоантимонатом (V) калия $K[Sb(OH)_6]^*$ (нейтральная среда, на холоду).

5. Отделение и открытие катионов четвертой группы

Ко второй части раствора, оставшегося после отделения катионов второй и третьей аналитических групп, прибавляют 3% раствор пероксида водорода* и избыток 6 М раствора

NaOH*. Полученную смесь нагревают при перемешивании. Выпадает осадок пятой и шестой групп, который отделяют и оставляют для дальнейшего исследования. В растворе остаются катионы четвертой группы. Если раствор катионов четвертой группы окрашен в желтый цвет, то можно сделать предположение о наличии в исходном растворе катиона Cr^{3+} .

К раствору катионов четвертой группы прибавляют насыщенный раствор хлорида аммония (7) и нагревают. В осадок выпадают $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а в растворе остаются хроматионы CrO_4^{2-} и аммиачный комплекс цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Осадок растворяют в растворе 2 М раствором HCl *. Катионы алюминия Al^{3+} обнаруживают реакцией с ализарином* на фильтровальной бумаге. Для связывания мешающих ионов фильтровальную бумагу пропитывают раствором гексацианоферрата (II) калия (23). Катионы олова (IV) восстанавливают металлическим железом* до олова (II) и обнаруживают реакцией с $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ * в щелочной среде.

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

6. Разделение и открытие катионов пятой и шестой аналитических групп

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

Азотнокислый раствор после отделения сурьмы нейтрализуют 1 М раствором Na_2CO_3 (8) до начала помутнения, прибавляют двух-трехкратный объем концентрированного раствора аммиака* и нагревают до 40–50°C. 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 М раствором аммиака*, водой. К осадку прибавляют насыщенный раствор хлорида аммония (7), пероксид водорода* и нагревают при перемешивании. В раствор переходят катионы Mg^{2+} , где их определяют посредством реакции с 8-оксихинолином*, а оставшийся осадок MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ обрабатывают раствором 2 М HNO_3 * при нагревании. В раствор переходят ионы Fe^{3+} и Bi^{3+} , а в осадке остается MnO_2 . Осадок обрабатывают кислотой азотной* в присутствии пероксида водорода* — в раствор переходят ионы марганца Mn^{2+} , которые определяют реакцией с 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 (6).

Аммиачный центрифугат, содержащий катионы шестой аналитической группы, нейтрализуют 1 М раствором кислоты серной (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 тиосульфат натрия*. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2–3 мин. Выпадает осадок сульфидов меди (I), ртути (II) и элементной 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 тиосульфата натрия* образуется осадок черного или темно-серого цвета, то предполагают наличие в нем сульфидов Cu_2S , HgS и элементарной серы. Осадок обрабатывают раствором кислоты азотной* при нагревании: Cu_2S растворяется, ионы Cu^+ окисляются кислотой азотной до Cu^{2+} , а в осадке остается HgS и S . В растворе определяют катионы Cu^{2+} реакцией с раствором аммиака*. Если после обработки кислотой азотной осадок стал желтым (элементарная сера), то его отбрасывают и делают вывод об отсутствии ионов Hg^{2+} . Если осадок черного цвета, то его обрабатывают смесью кислот азотной* и хлористоводородной* концентрированных (в соотношении 1:3). В полученном растворе открывают ионы Hg^{2+} реакцией с иодидом калия (6).

Сернокислый центрифугат, оставшийся после отделения меди (II) и ртути (II) действием тиосульфата натрия*, 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). В третьей части определяют Cd^{2+} реакцией с сульфидом натрия* при pH 0,5.

Анализ раствора с осадком

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

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

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

Осадок испытывают на растворимость в разбавленных растворах кислот уксусной (33), хлористоводородной* и азотной*. Если он полностью растворяется в какой-то из этих кислот, то раствор, полученный после растворения осадка, либо присоединяют к центрифугату и анализируют далее вместе, либо анализируют отдельно на присутствие тех или иных катионов.

Если осадок не растворяется в указанных разбавленных кислотах, то испытывают его растворимость в других растворителях — в более концентрированной (1:1) кислоте азотной*, в водном растворе кислоты винной (10), в водном 30 % растворе ацетата аммония (35).

В кислоте азотной (1:1)* растворяются осадки висмута оксохлорида BiOCl , PbCl_2 , в водном растворе кислоты винной (10) — сурьмы оксохлориды SbOCl и SbO_2Cl , в водном растворе аммония ацетата (35) — осадок свинца сульфата. В пробах полученных растворов открывают соответствующие катионы характерными реакциями на эти катионы.

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

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

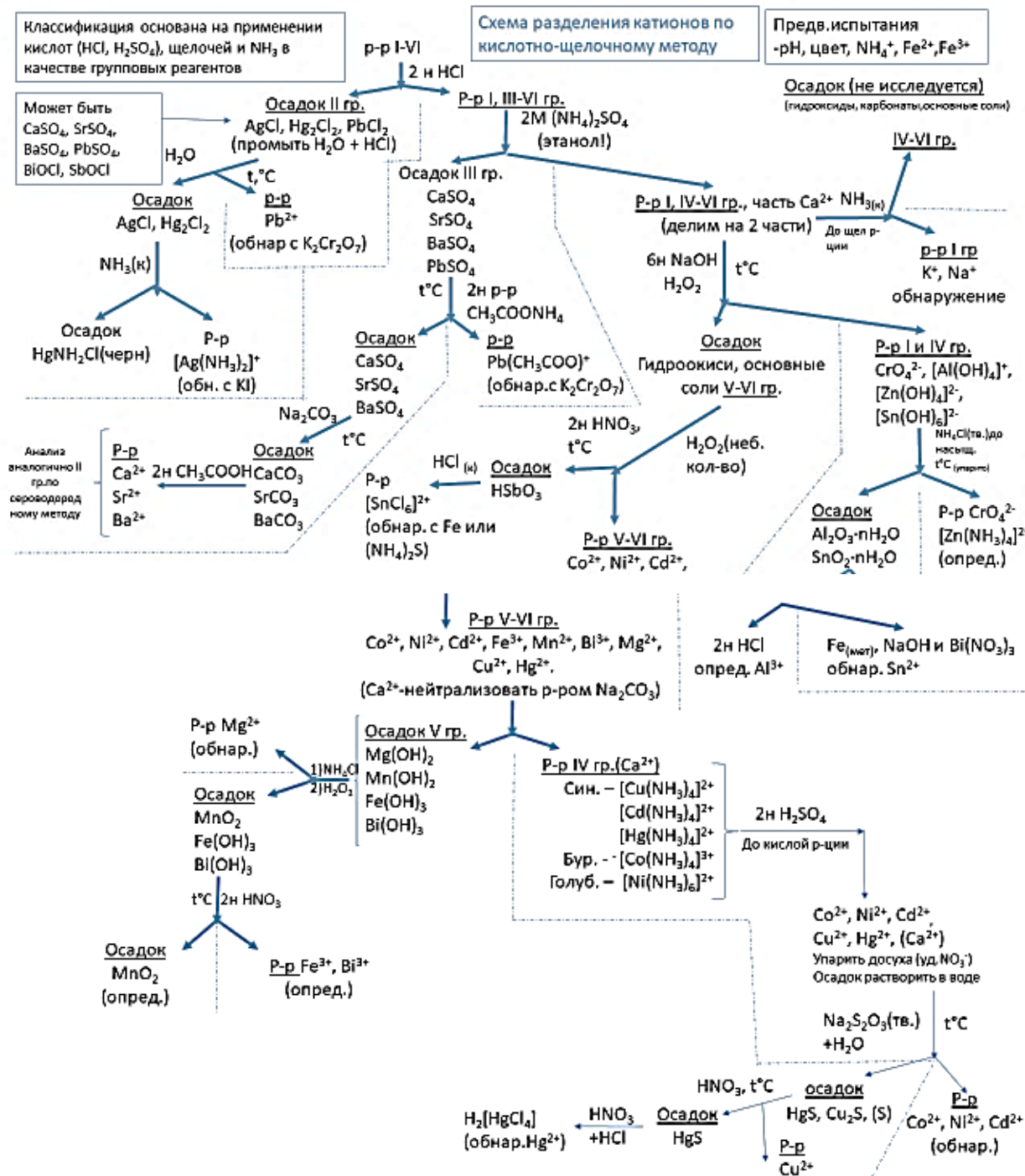
Отделенный от раствора осадок может содержать смесь хлоридов, оксохлоридов и сульфатов AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , SbOCl , SbO_2Cl . Осадок обрабатывают кипящей водой дистиллированной. При этом растворяется PbCl_2 . Катионы свинца Pb^{2+} открывают в пробе раствора реакциями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

Смесь центрифугируют, осадок отделяют, промывают горячей водой до отрицательной реакции на катионы свинца Pb^{2+} (реакция с раствором калия хромата (18)) и прибавляют к нему раствор аммиака концентрированный*. Хлорид серебра растворяется с образованием аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Если в осадке присутствовал хлорид ртути (I), то при обработке аммиаком* осадок чернеет вследствие выделения металлической ртути.

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

Осадок промывают водой дистиллированной и прибавляют к нему раствор кислоты винной (10) при нагревании. В раствор переходит сурьма, которую открывают в пробах раствора реакциями на сурьму.

Остаток осадка обрабатывают последовательно порциями горячего 30% раствора ацетата натрия (20) до полного растворения $PbSO_4$ (отрицательная реакция с раствором хромата калия (18) на катионы свинца Pb^{2+}). В осадке остаются сульфаты катионов третьей аналитической группы, которые переводят в карбонаты обработкой раствором соды (8), растворяют в кислоте уксусной (33) и в полученном растворе открывают катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .



Опишите ход (алгоритм) выполненного Вами анализа с указанием наблюдаемых аналитических эффектов и промежуточных выводов о составе пробы.

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 5

Тема: РАСЧЕТ pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРОТОЛИТОВ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) протолитических реакций в водных растворах, содержащих смеси кислот или оснований, многопротонные протолиты, амфолиты; 2) принципов расчета состава равновесных смесей протолитов при заданном значении pH и построения распределительных диаграмм; 3) классификации анионов по образованию малорастворимых солей бария и серебра и по окислительно-восстановительным свойствам анионов; 4) проведения реакций обнаружения анионов первой аналитических групп.

Сформировать навыки: 1) выполнения расчетов, связанных с расчетом состава равновесных смесей при заданном значении pH, 2) вычисления pH растворов, содержащих смеси кислот или оснований, многоосновных кислот или многокислотных оснований, амфолитов; 3) проведения реакций обнаружения анионов первой аналитической группы.

Литература

[1] С. 111–125, 221–236; [2] С. 54–62, 73–80, 106–117; [5] С. 8–13, 27–28; [12] С. 16–20, 39–47.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Расчет водородного показателя (рН) водных растворов сильных кислот и оснований.
2. Расчет рН водных растворов слабых кислот и оснований.
3. Расчет рН водных растворов, содержащих несколько кислот или оснований, многопротонных протолитов, амфолитов.
4. Расчет состава равновесных смесей протолитов при заданном значении рН.
5. Принципы классификации анионов. Общая химико-аналитическая характеристика анионов первой аналитической группы. Состав первой группы анионов, действие группового реагента.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

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

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

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

Для раствора слабой кислоты после логарифмирования вышеприведенного уравнения получим:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C_{\text{HА}}).$$

Для соединения, образованного катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, в результате протолитического взаимодействия с молекулами воды (гидролиза соли по катиону по теории Аррениуса), рН 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:

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

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 $\text{p}K_{\text{A}}$ кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_{\text{A}} + \lg C_{\text{B}}).$$

Величина рН для растворов амфолитов вычисляется по формуле:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2}.$$

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

$$\alpha(\text{A}^{2-}) = \frac{K_{a,1} K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1} K_{a,2}}.$$

Для одноосновной кислоты выражение упрощается:

$$\alpha(\text{A}^-) = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}.$$

Молярная доля недиссоциированной одноосновной слабой кислоты составляет:

$$\alpha(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}.$$

Разделив числитель и знаменатель предыдущей формулы на $[H_3O^+]$, а также с учетом того, что $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ и $K_a = 10^{-pK_a}$ формулу для молярной доли недиссоциированной одноосновной слабой кислоты можно переписать в виде:

$$\alpha(HA) = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}}.$$

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Рассчитайте: а) pH 10 % раствора аммиака ($NH_3 \cdot H_2O$), имеющего плотность $\rho = 0,958$ г/мл; б) pH 0,1 М раствора $NaHCO_3$.

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 pH слабого основания:

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

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

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

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

Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, $(BO_2)^-$, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	Раствор $BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде
II	Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	Раствор $AgNO_3$ в разбавленной (2 моль/л) азотной кислоте
III	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- и др.	Отсутствует

Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах

Группа	Анионы	Групповой реагент
Анионы-окислители	BrO_3^- , AsO_4^{3-} , NO_3^- ,	Раствор KI в сернокислой среде
Анионы-восстановители	S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	Раствор I_2 в KI
	S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^-	Раствор $KMnO_4$ в сернокислой среде
Анионы, обладающие как окислительными, так и восстановительными свойствами	SO_3^{2-} , NO_2^-	—
Индифферентные анионы	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $B_4O_7^{2-}$ (BO_2^-)	Отсутствует

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
«РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ⁵»

Цель работы: выполнить качественные реакции на анионы первой аналитической группы.

Порядок выполнения работы

Реакции идентификации анионов I аналитической группы

Реакция с групповым реагентом

К первой аналитической группе относятся анионы, образующие малорастворимые соединения с ионами бария (BaCl_2) в нейтральной или слабощелочной среде. Все эти осадки (кроме BaSO_4) способны растворяться в разбавленных минеральных кислотах.

Нитрат серебра также дает осадки с анионами первой группы кроме фторид-иона, однако осадки растворяются в азотнокислом растворе в отличие от осадков, образованных анионами второй аналитической группы.

Аналитические реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

Реакция с растворимыми бария солями^{}.** В пробирку вносят 3–4 капли раствора натрия сульфата (57) или другого растворимого сульфата и прибавляют каплю раствора кислоты хлористоводородной разведенной* и 2–3 капли бария хлорида (17). Выпадает белый осадок бария сульфата.

Уравнение реакции:

Реакция с растворимыми солями свинца. В пробирку вносят 3–4 капли ацетата свинца (14) и прибавляют 2–3 капли раствора сульфата натрия (57). Выпадает белый кристаллический осадок.

Уравнение реакции:

Реакция с родизонатом бария. Родизонат бария в присутствии сульфат-анионов разлагается и переходит в сульфат бария. На листок фильтровальной бумаги помещают 2–3 капли сульфата бария (17) и 2–3 капли раствора родизоната натрия*. На бумаге возникает красное пятно родизоната бария. На это пятно наносят 2–3 капли раствора, содержащего сульфат-ионы. Пятно обесцвечивается.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции сульфит-иона SO_3^{2-}

Реакция с растворимыми бария солями. В пробирку вносят 2–3 капли раствора сульфита натрия (50) и прибавляют 2–3 капли хлорида бария (17). Выпадает белый кристаллический осадок.

Уравнение реакции:

⁵Здесь и далее подразумевается классификация, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра, если иное не оговорено в тексте.

Реакция с сильными кислотами.** В пробирку вносят 5–6 капель раствора сульфита натрия (50) и столько же капель кислоты хлороводородной*. Постепенно выделяется газообразный диоксид серы с характерным запахом.

Уравнение реакции:

Реакция с окислителями. В пробирку прибавляют 2–3 капли раствора кислоты серной (59) и по каплям раствор перманганата калия (55). Вносят по каплям раствор сульфита натрия (50) и раствор обесцвечивается.

Уравнение реакции:

Реакция с фуксином. В пробирку помещают несколько капель раствора фуксина* и по каплям прибавляют раствор сульфита натрия (50). Раствор обесцвечивается из-за образования кислоты фуксинсернистой.

Уравнение реакции:

Реакция с нитропруссидом натрия. В пробирку помещают несколько капель раствора сульфита натрия (50) и по каплям прибавляют раствор нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (45). В нейтральной среде появляется красное окрашивание раствора. Ионы цинка усиливают окраску раствора.

Уравнение реакции:

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

Реакции с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 2–3 капли раствора натрия тиосульфата (49) и прибавляют 2–3 капли раствора хлорида бария (17). Выпадает белый осадок тиосульфата бария.

Уравнение реакции:

Реакции с нитратом серебра. В пробирку вносят 2–3 капли раствора тиосульфата натрия (49) и прибавляют 2–3 капли раствора нитрата серебра (13). Выделяется белый осадок тиосульфата серебра, который растворяется в избытке тиосульфат-ионов.

Уравнение реакции:

Реакции с разбавленными кислотами. В пробирку вносят 3–4 капли раствора тиосульфата натрия (49) и столько же капель разбавленного раствора кислоты хлороводородной*. Раствор мутнеет вследствие выделения элементарной серы, и ощущается характерный запах диоксида серы.

Уравнение реакции:

Реакция с перманганатом калия в кислой среде. В пробирку прибавляют 3–4 капли раствора тиосульфата натрия (49), 2–3 капли кислоты серной (59) и по каплям прибавляют перманганат калия. Раствор калия перманганата обесцвечивается.

Уравнение реакции:

Реакция с йодом. В пробирку вносят 3–4 капли раствора йода*, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия (49) до обесцвечивания йода.

Уравнение реакции:

Реакция с нитропруссидом натрия. В пробирку помещают несколько капель раствора тиосульфата натрия (49) и по каплям прибавляют раствор нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (45). Образуется соединение, окрашенное в синий цвет.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

Реакция с растворимыми бария солями. В пробирку вносят 2–3 капли раствора карбоната натрия (8) и прибавляют 2–3 капли раствора хлорида бария (17). Выпадает белый осадок бария карбоната.

Уравнение реакции:

Реакции с разбавленными кислотами.** В пробирку вносят 3–5 капель раствора карбоната натрия (8) и прибавляют столько же капель раствора HCl^* или H_2SO_4 (59). В пробирке наблюдается выделение пузырьков газа.

Уравнение реакции:

Реакции с растворимыми солями магния.** В пробирку вносят 3–5 капель раствора натрия карбоната (8) и прибавляют столько же капель насыщенного раствора магния сульфата (29). Выпадает белый осадок магния карбоната.

Уравнение реакции:

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

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 2–3 капли раствора оксалата аммония (22) и прибавляют столько же капель раствора хлорида бария (15). Выпадает белый осадок оксалата бария.

Уравнение реакции:

Реакция с растворимыми солями кальция. В пробку помещают 3–4 капли оксалата аммония (22) и по каплям прибавляют раствор хлорида кальция (15). Выпадает белый осадок, растворимый в минеральных кислотах.

Уравнение реакции:

Реакция с перманганатом калия в кислой среде. В пробирку вносят 2–3 капли раствора оксалата аммония (22) и 3–5 капель раствора кислоты серной (59), нагревают смесь до 70–80 °С (не выше!) и медленно, по каплям, прибавляют разбавленный раствор перманганата калия (55). Раствор обесцвечивается, наблюдается выделение пузырьков газа.

Уравнение реакции:

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

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 3–4 капли раствора буры $Na_2B_4O_7$ (51) и прибавляют по каплям раствор хлорида бария (17) до прекращения образования белого осадка метабората бария.

Уравнение реакции:

Реакция с куркумином. В пробирку вносят 4–6 капель раствора буры (51), 2–3 капли раствора HCl^* . В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около одной минуты и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно красную или коричневую (цвет комплекса). Бумагу смачивают раствором аммиака, цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

Уравнение реакции:

Реакция образования этилового эфира кислоты борной. В фарфоровый тигель помещают 2–3 капли раствора $Na_2B_4O_7$ (51), выпаривают досуха и охлаждают. К сухому остатку добавляют при перемешивании стеклянной палочкой несколько капель H_2SO_4 концентрированной и $C_2H_5OH^*$. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в характерный ярко зеленый цвет.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции силикат-иона SiO_3^{2-}

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку помещают 2–3 капли раствора силиката натрия* и по каплям прибавляют раствор хлорида бария (17). Выпадает белый студенистый осадок.

Уравнение реакции:

Реакция с нитратом серебра. В пробирку помещают 2–3 капли раствора силиката натрия* и по каплям прибавляют раствор серебра нитрата (13). Выпадает желтый осадок.

Уравнение реакции:

Реакции с кислотами разбавленными. В пробирку помещают 2–3 капли раствора силиката натрия* и по каплям прибавляют раствор кислоты хлористоводородной разведенной*. Образуется коллоидная кислота кремниевая $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, имеющая вид белого студенистого осадка.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции фторид-иона F^-

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 3–4 капли раствора фторида натрия или калия (3) и прибавляют по каплям раствор хлорида бария (17) до образования белого объемистого осадка.

Уравнение реакции:

Реакция с тиоцианатом железа (III). В пробирку вносят 2–3 капли раствора соли железа (III), прибавляют одну каплю разбавленного раствора тиоцианата калия KSCN (34). Раствор окрашивается в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа. К полученному раствору прибавляют по каплям раствор фторида калия (3) до обесцвечивания раствора.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

Реакция с растворимыми солями бария. В пробирку вносят 4–6 капель гидроортофосфата натрия (9) и 2–3 капли раствора аммиака* и прибавляют по каплям раствор хлорида бария (17) до прекращения образования белого осадка среднего бария ортофосфата.

Уравнение реакции:

Реакция с нитратом серебра.** В пробирку вносят 4–5 капель раствора натрия фосфата или гидрофосфата (9) и прибавляют по каплям раствор серебра нитрата (13) до прекращения выделения желтого осадка.

Уравнение реакции:

Реакция с магниальной смесью. В пробирку вносят 3–4 капли раствора гидроортофосфата натрия (9) и прибавляют столько же капель раствора магниальной смеси* и перемешивают содержимое пробирки. Образуется белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония.

Уравнение реакции:

Реакция с аммония молибдатом.** В пробирку вносят 1–2 капли раствора натрия гидроортофосфата (9) и прибавляют 6–7 капель кислоты азотной концентрированной* и 9–10 капель раствора аммония молибдата концентрированного $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. При нагревании раствора до 40–50 °С он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок аммония фосфомолибдата. В пробирку добавляют 2–3 капли SnCl_2^* (восстановитель). Наблюдается образование молибденовой сини.

Уравнение реакции:

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 6

Тема: КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) рН и буферной емкости кислотно-основных буферных растворов; 2) принципов выбора буферных растворов, подходящих для поддержания необходимого значения рН; 3) общей характеристики и хода анализа смеси анионов II–III аналитических групп.

Сформировать навыки: 1) вычислять рН и буферную емкость кислотно-основных буферных растворов; 2) выбирать буферный раствор, подходящий для поддержания необходимого значения рН; 3) проведения реакций обнаружения смеси анионов II–III аналитических групп.

Литература

[1] С. 126–135, 237–242; [2] С. 73–80, 126–132, 140–144; [5] С. 28–29; [12] С. 16–20, 48–50.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятие о буферных системах. Кислотно-основные буферные растворы. Механизм буферного действия. Расчет рН буферного раствора.
2. Уравнение Гендерсона-Хассельбаха.
3. Буферная емкость. Факторы, влияющие на величину буферной емкости. Рабочая область буферного раствора.
4. Выполните предложенные ниже реакции обнаружения смеси анионов I–III аналитических групп.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

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

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

Буферная емкость такой системы рассчитывается по уравнению:

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

Пример решения типовой задачи

Условие задачи. Рассчитайте: а) эквимолярной смеси кислоты уксусной и натрия ацетата; б) соотношение $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2$, для буферной системы с pH 7,35.

Решение. а) Поскольку данный раствор представляет собой буферную систему, воспользуемся уравнением Гендерсона–Хассельбаха

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

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

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ АНИОНОВ II–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП»

Цель работы: выполнить качественные реакции на анионы II–III аналитических групп.

Порядок выполнения работы

1. Реакции идентификации анионов II аналитической группы.

Групповым реагентом на анионы второй аналитической группы является водный раствор нитрата серебра (13) в кислоте азотной разведенной*. В присутствии катионов серебра анионы этой группы образуют осадки солей серебра, практически нерастворимые в воде и в разбавленной кислоте азотной, за исключением сульфида серебра, который растворяется в кислоте азотной при нагревании. Все анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде.

Аналитические реакции хлорид-ионов Cl^-

Реакция с серебром нитратом.** В пробирку вносят 3–4 капли раствора NaCl (46) и прибавляют по каплям раствор серебра нитрата (13) до прекращения образования белого осадка серебра хлорида.

Уравнение реакции:

Реакция с ацетатом свинца (II). В пробирку вносят 3–4 капли раствора NaCl (46) и прибавляют по каплям раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (14) до прекращения образования белого осадка хлорида свинца.

Уравнение реакции:

Реакция окисления перманганатом калия (проводят под тягой). В пробирку вносят 5–6 капель раствора NaCl (46), прибавляют 5–6 капель раствора KMnO_4 концентрированного (55), 2–3 капли H_2SO_4 концентрированной* и нагревают смесь. Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается. Каплю смеси наносят на иодид-крахмальную бумагу*. На бумаге возникает синее пятно.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции бромид-ионов Br^-

Реакция с серебра нитратом **. В пробирку вносят 3–4 капли раствора KBr (5) и прибавляют по каплям раствор AgNO_3 (13) до прекращения образования бледно-желтого осадка бромида серебра.

Уравнение реакции:

Реакция с ацетатом свинца (II). В пробирку вносят 3–4 капли раствора KBr (5) и прибавляют по каплям раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (14) до прекращения образования светло-желтого осадка бромида свинца.

Уравнение реакции:

Реакция окисления перманганатом калия. В пробирку помещают 3–4 капли раствора KBr (5), прибавляют 2–3 капли 1 М раствора H_2SO_4 (59), 1–2 капли перманганата калия (55) и 3–4 капли хлороформа*. Смесь встряхивают и наблюдают оранжевую окраску хлороформного слоя, вследствие экстракции образовавшегося Br_2 .

Уравнение реакции:

Аналитические реакции иодид-ионов I^-

Реакция с серебра нитратом.** В пробирку вносят 3–4 капли раствора KI (6), прибавляют 4–5 капель раствора AgNO_3 (13). Выпадает светло-желтый осадок серебра йодида.

Уравнение реакции:

Реакция с ацетатом свинца (II). В пробирку вносят 3–4 капли раствора KI (6) и прибавляют по каплям раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (14). Выпадает желтый осадок йодида свинца.

Уравнение реакции:

Реакция окисления перманганатом калия. В пробирку помещают 3–4 капли раствора KI (6), прибавляют по 2–3 капли растворов H_2SO_4 (59) и KMnO_4 (55) и 3–4 капли хлороформа*. Наблюдают фиолетовое окрашивание хлороформного слоя.

Уравнение реакции:

Йодкрахмальная реакция. В пробирку вносят 3–4 капли раствора KI (6), каплю раствора HCl*, 2–3 капли раствора NaNO₂ (11) и добавляют каплю свежеприготовленного водного раствора крахмала*. Смесь приобретает синюю окраску.

Уравнение реакции:

Реакция с нитритом натрия (выполнять под тягой!). К раствору KI (6) прибавляют раствор CH₃COOH (33) до pH 6, затем добавляют несколько капель раствора NaNO₂ (11). Раствор окрашивается в бурый цвет. При нагревании раствора выделяются фиолетовые пары йода, и раствор постепенно обесцвечивается.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции сульфид-ионов S²⁻

Реакция с хлоридом кадмия. В пробирку вносят 2–3 капли раствора Na₂S* и прибавляют по каплям раствор CdCl₂ (40). Выпадает желтый осадок сульфида кадмия.

Уравнение реакции:

Реакция окисления перманганатом калия. В пробирку вносят 2–3 капли раствора Na₂S* и прибавляют по каплям раствор KMnO₄ концентрированный (55). Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается.

Уравнение реакции:

Реакция с нитропруссидом натрия. В пробирку вносят 2–3 капли раствора Na₂S*, прибавляют 3–4 капли раствора NaOH (58) или аммиака* и каплю раствора Na₂[Fe(CN)₅NO]*. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции тиоцианат-ионов SCN⁻

Реакция с нитратом меди. В пробирку вносят 2–3 капли раствора NH₄SCN (34) и прибавляют по каплям раствор Cu(NO₃)₂ (37). Раствор окрашивается в изумрудно-зеленый цвет. Продолжают прибавлять по каплям раствор NH₄SCN (34) до выпадения черного осадка Cu(SCN)₂.

Уравнение реакции:

Реакция с хлоридом железа (III). На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора NH_4SCN (34) и каплю раствора FeCl_3 (32). Бумага окрашивается в красный цвет.

Уравнение реакции:

2. Реакции идентификации анионов III аналитической группы.

Аналитические реакции нитрит-ионов NO_2^-

Реакция с сильной кислотой (выполнять под тягой!).** В пробирку вносят 2–3 капли раствора NaNO_2 (11) и прибавляют 2–3 капли H_2SO_4 разведенной (59). Выделяются желто-бурые пары оксидов азота.

Уравнение реакции:

Реакция с дифениламином. В сухую пробирку вносят 3–4 капли раствора дифениламина в кислоте серной концентрированной* и каплю (или кристаллик) NaNO_2 (11). Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время переходит в бурый и желтый.

Уравнение реакции:

Реакция с реактивом Грисса (смесь кислоты сульфаниловой с 1-амино-2-нафтолом). На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора NaNO_2 (11), прибавляют каплю раствора кислоты сульфаниловой* и каплю раствора 1-амино-2-нафтола*. Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования соответствующего азокрасителя.

Уравнение реакции:

Реакция с антипирином (феназоном).** В пробирку вносят 4–5 капель раствора NaNO_2 (11), прибавляют 4–5 капель раствора антипирина (феназона)* и каплю раствора H_2SO_4 (59) или HCl *. Встряхивают пробирку. Раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет.

Уравнение реакции:

Реакция с йодидом калия. В пробирку вносят 2–3 капли раствора KI (6), прибавляют 3–4 капли H_2SO_4 разведенной (59), каплю свежеприготовленного раствора крахмала* и 2–3 капли раствора NaNO_2 (11). Смесь окрашивается в синий цвет.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции нитрат-ионов NO_3^-

Реакция восстановления металлической медью в сернокислой среде (выполнять под тягой!). В пробирку вносят 2–3 капли раствора KNO_3 (48), 2–3 капли кислоты серной

концентрированной (59), кусочек металлической меди* и осторожно нагревают пробирку. Выделяются буро-желтые пары диоксида азота.

Уравнение реакции:

Реакция восстановления металлическим цинком в щелочной среде (выполнять под тягой!). В пробирку вносят 2–3 капли раствора KNO_3 (48), 2–3 капли концентрированного раствора натрия гидроксида*, кусочек металлического цинка* и осторожно нагревают пробирку. Влажной лакмусовой бумажкой* обнаруживают выделение аммиака.

Уравнение реакции:

Реакция с дифениламином. В сухую пробирку вносят 3–4 капли раствора дифениламина в кислоте серной концентрированной* и каплю KNO_3 (48). Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время переходит в бурый и желтый.

Уравнение реакции:

Реакция с антипирином. В пробирку вносят 2–3 капли раствора KNO_3 (48), прибавляют 2–3 капли раствора антипирина* и осторожно по каплям прибавляют 10 капель H_2SO_4 концентрированной*. Встряхивают пробирку. Раствор окрашивается в ярко-красный цвет.

Уравнение реакции:

Аналитические реакции ацетат-ионов CH_3COO^-

Реакция с кислотой серной (выполнять под тягой!). В пробирку помещают 3–4 капли CH_3COONa (20), 3–4 капли кислоты серной (59) и нагревают. Отмечают характерный запах уксуса.

Уравнение реакции:

Реакция образования этилацетата (выполнять под тягой!)*. В пробирку вносят 3–4 капли раствора CH_3COONa концентрированного (20), прибавляют 4–5 капель кислоты серной концентрированной*, 4–5 капель этанола* и осторожно нагревают смесь. Ощущается характерный приятный запах этилацетата.

Уравнение реакции:

Реакция с железом (III) хлоридом.** В пробирку вносят 6–7 капель раствора CH_3COONa (20) и прибавляют 2–3 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) ацетата основного.

Уравнение реакции:

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 7

Тема: ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХЕМОМЕТРИКА. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Цель занятия

Сформировать знания: 1) правил отбора и усреднения проб при проведении химического анализа; 2) особенностей отбора проб газообразных, жидких и твердых веществ; 3) основных методов разложения проб в процессе проведения пробоподготовки; 4) статистической обработки данных результатов количественного химического анализа.

Сформировать умение: 1) проведения расчетов, связанных с пробоотбором и пробоподготовкой; 2) проведения статистической обработки результатов количественного химического анализа; 3) провести реакции определения анионов в смеси анионов I–III аналитических групп.

Литература

[1] С. 29–65, 136–137; [2] С. 145–157; [5] С. 49–53; [12] С. 88–96, 114–124.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Проба. Виды проб.
2. Отбор пробы и ее усреднение. Причины погрешностей при отборе проб.
3. Разложение пробы. Разложение проб путем растворения, сплавления и озоления. Нежелательные процессы, происходящие при разложении пробы.
4. Основные понятия математической статистики, используемые в аналитической химии.
5. Приближенные вычисления и значащие цифры. Понятие об аналитическом сигнале. Эталонные и безэталонные методы количественного анализа. Стандартные вещества и стандартные образцы. Понятие «неопределенность измерения» и «погрешность измерения». Виды погрешностей
6. Пример статистической обработки и представления результатов анализа. Обнаружение грубых погрешностей (промахов). Воспроизводимость (сходимость, повторяемость) и правильность результатов анализа. Основные приемы, используемые для оценки правильности.
7. Анализ смеси анионов I–III аналитических групп.

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:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}.$$

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 $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 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 с критическими значениями Q , можно сделать вывод, что при $\alpha = 0,05$ (доверительная вероятность 95 %) величина $X = 5,8$ является промахом и в дальнейших расчетах во внимание не принимается. 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 $S_{\bar{X}}$:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}} = 0,1.$$

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 «ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕИЗВЕСТНЫХ АНИОНОВ»

Цель работы: установить качественный состав смеси, содержащей анионы I–III аналитических групп.

Порядок выполнения работы

Анализ смеси анионов дробным методом

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

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

Предварительные испытания

1. Определение pH среды. Определяют значение pH анализируемого раствора обычно с помощью универсальной индикаторной бумаги*. Если $\text{pH} < 2$, то в анализируемом растворе отсутствуют анионы неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде, т.е. SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- . В кислой среде ($\text{pH} \leq 5$) также не могут сосуществовать анионы-восстановители и анионы-окислители (например, I^- и NO_2^-). В щелочной среде могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

2. Проба на выделение газов. Если $\text{pH} > 2$, то для определения наличия в анализируемом растворе неустойчивых (разлагающихся в кислой среде) кислот в пробирку отбирают 4–5 капель этого раствора, прибавляют 4–5 капель кислоты серной разведенной (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 горящей серы) — раствор содержал ионы SO_3^{2-} ;

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

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

Помутнение раствора при его подкислении свидетельствует о наличии в нем тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 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 иодидом калия (6) в сернокислой среде (pH 1) в присутствии раствора крахмала* (или органического экстрагента). Окислители переводят йодид-ионы в I_2 , при образовании которого крахмальный раствор окрашивается в синий цвет (или органический слой экстрагента принимает фиолетовую окраску).

К 5–6 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли H_2SO_4 разведенной (59), 1–2 капли свежеприготовленного раствора крахмала* и 2–3 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 перманганата калия (55) в сернокислой среде (раствор перманганата калия 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^-).

а) К 5–6 каплям анализируемого раствора прибавляют 1–2 капли р кислоты серной разведенной (59), 2–3 капли разбавленного раствора перманганата калия (55) и при необходимости (если раствор не обесцветился) осторожно нагревают смесь. Если раствор обесцвечивается, то в нем присутствуют анионы-восстановители, указанные выше.

б) К 3–4 каплям анализируемого раствора прибавляют каплю кислоты серной разведенной (59) и 2–3 капли раствора йода*. Обесцвечивание раствора указывает на присутствие в нем анионов S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$.

5. Проба на присутствие анионов первой аналитической группы.

В отдельной пробе анализируемого раствора (несколько капель) устанавливают присутствие или отсутствие анионов первой аналитической группы. Бариевые соли этих анионов малорастворимы в воде (рН 7–9), поэтому при добавлении раствора хлорида бария (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 солей бария полученную смесь раствора с осадком подкисляют разбавленной HCl *. При этом все соли бария анионов первой аналитической группы растворяются в кислой среде, за исключением сульфата бария, который остается в осадке. Если же осадок полностью растворился при прибавлении HCl , то это означает, что среди анионов первой аналитической группы в растворе отсутствует сульфат-ион.

В пробирку вносят 4–5 капель анализируемого раствора, доводят (при необходимости) значение рН раствора до 7–9, добавляя по каплям раствор $Ba(OH)_2^*$, и прибавляют 4–5 капель раствора $BaCl_2$ (17). Образование белого осадка указывает на присутствие в растворе анионов первой аналитической группы. К смеси раствора с осадком прибавляют по каплям избыток HCl разведенной* при перемешивании. Если осадок растворился не полностью, то это означает, что в исходном анализируемом растворе присутствует сульфат-ион SO_4^{2-} . Полное растворение осадка указывает на отсутствие сульфат-ионов в растворе.

6. Проба на присутствие анионов второй аналитической группы. В отдельной пробе раствора (несколько капель) устанавливают наличие или отсутствие анионов второй аналитической группы. Если в анализируемом растворе присутствуют анионы этой группы, дающие малорастворимые в азотнокислой среде соли серебра, то при прибавлении раствора $AgNO_3$ (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.

В пробирку вносят 4–5 капель анализируемого раствора, прибавляют 1–2 капли разбавленной HNO_3^* и 4–5 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 хлоридом бария (17) в кислой среде, как описано выше.

Открытие сульфид-иона S^{2-} . К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют HCl разведенную*, над раствором помещают фильтровальную бумагу, обработанную $(CH_3COO)_2Pb$ (14). Если происходит ее почернение, то 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, т. к. эти анионы мешают определению друг друга.

а) Обнаружение и отделение S^{2-} . К капле щелочного исследуемого раствора прибавляют каплю нитропруссид натрия (45). Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие S^{2-} . Если сульфид-ион обнаружен, то к 5 каплям раствора прибавляют немного твердого $CdCl_2^*$ и взбалтывают. Отделив осадок, проверяют полноту осаждения каплей нитропруссид натрия (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 3–4 капли 2 М раствора HCl^* и нагревают. Образование белой или желтоватой мути (сера) указывает на присутствие тиосульфат-иона.

в) К оставшемуся центрифугату прибавляют до полного осаждения раствор соли стронция (16), выпавший осадок тщательно промывают, взмучивают с 2–4 каплями воды. К полученной мутной жидкости прибавляют 2–3 капли 2 М раствора HCl^* и по каплям раствор иода*. Если раствор обесцвечивается, присутствуют ионы SO_3^{2-} .

Открытие карбонат-иона CO_3^{2-} .

а) Если в анализируемом растворе отсутствуют сульфит-ион SO_3^{2-} и тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$, то карбонат-ион открывают по выделению 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 — SO_2 , вызывающего помутнение баритовой или известковой воды, то карбонат-ион открывают следующим способом.

К пробе анализируемого раствора (5–8 капель) в пробирке прибавляют 5–6 капель 3 % раствора $H_2O_2^*$ и слегка нагревают пробирку на водяной бане. Сульфит-ион окисляется до сульфат-иона, а тиосульфат-ион — до тетраионат-иона $S_4O_6^{2-}$, которые уже не мешают открытию карбонат-иона.

Открытие оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$. В пробирку вносят 10 капель анализируемого раствора, прибавляют по каплям кислоту уксусную разведенную (33) до pH 4–5 (по универсальной индикаторной бумаге), 10 капель раствора хлорида кальция (15) (избыток) и нагревают пробирку на водяной бане. Выпадает белый осадок оксалата кальция, который отделяют центрифугированием, тщательно промывают 2–3 раза горячей водой дистиллированной, отделяют промывные воды, к осадку (в пробирке) прибавляют 8–10 капель кислоты серной разведенной (59) и несколько минут нагревают смесь на водяной бане. К горячему (60–70 °C) раствору (предварительно его можно отделить от осадка сульфата кальция центрифугированием) прибавляют по каплям и при встряхивании пробирки раствор перманганата калия (55). Если прибавляемый раствор перманганата калия обесцвечивается, то исходный анализируемый раствор содержит оксалат-ионы.

Открытие ортофосфат-иона PO_4^{3-} . К 1–2 каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель 6 М раствора HNO_3^* и нагревают до кипения (для удаления восстановителей), затем добавляют 9–10 капель раствора молибдата аммония*. 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 (4–6 капель) по окрашиванию в зеленый цвет пламени горелки сложными эфирами кислоты борной.

В тигель помещают 2–3 капли раствора $Na_2B_4O_7$ (51), выпаривают досуха и охлаждают. К сухому остатку добавляют при перемешивании стеклянной палочкой несколько капель $H_2SO_4^*$ концентрированной и $C_2H_5OH^*$. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

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

Готовят раствор тиоцианатных комплексов железа (III). К раствору $FeCl_3$ (32) прибавляют каплю раствора $KSCN$ разбавленного (47) и 2–3 капли HCl^* разведенной. В пробирку вносят 6–8 капель анализируемого раствора и по каплям при перемешивании прибавляют красный раствор тиоцианатных комплексов железа (III). Если первые прибавляемые капли красного раствора обесцвечиваются, то это указывает на присутствие фторид-ионов в анализируемом растворе.

Открытие тиоцианат-ионов SCN^- .

а) Если в растворе отсутствуют йодид-ионы, то тиоцианат-ионы открывают реакцией с раствором $FeCl_3$ (32) в кислой среде (рН 2–3). Образуются тиоцианатные комплексы железа (III) $[Fe(SCN)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$, окрашивающие раствор в красный цвет. В кислой среде анионы кислот, разлагающихся в кислых растворах, не мешают проведению реакции, поскольку они не могут существовать в таких растворах. Для ускорения разложения этих анионов подкисленную (раствором HCl) пробу анализируемого раствора предварительно нагревают непродолжительное время, а затем уже открывают в ней тиоцианат-ионы.

В пробирку вносят 10 капель анализируемого раствора, 5 капель HCl разведенной*, осторожно нагревают (под тягой!) раствор почти до кипения (3–4 мин) и охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют по каплям раствор хлорида железа (III) (32). Если в растворе присутствуют тиоцианат-ионы, то он окрашивается в красный цвет вследствие образования красных тиоцианатных комплексов железа (III).

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

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

В пробирку вносят 6 капель анализируемого раствора, 2–3 капли HCl^* разведенной, 3–4 капли хлороформа*, 6 капель раствора хлорида железа (III) (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^- .

Если в растворе отсутствуют тиоцианат-ионы, то хлорид-ион открывают следующим образом. К азотнокислой пробе анализируемого раствора прибавляют раствор $AgNO_3$ (13) до полного выпадения осадка солей серебра различных анионов, имевшихся в растворе, в том числе и осадка серебра хлорида. Осадок смеси солей отделяют и обрабатывают насыщенным водным раствором $(NH_4)_2CO_3^*$. Серебряные соли остальных анионов остаются в осадке. Бромид серебра, частично растворяющийся в водном аммиаке, в данном случае остается в осадке, так как он практически нерастворим в растворе карбоната аммония концентрированном. 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 карбоната аммония с образованием комплексов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

В пробирку вносят 5–10 капель анализируемого раствора, прибавляют 0,5 мл кислоты азотной разведенной* и медленно, по каплям добавляют раствор AgNO_3 (13) до прекращения образования осадка солей серебра. Смесь центрифугируют. Центрифугат отделяют от осадка и к осадку прибавляют 10–12 капель насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^*$. Смесь тщательно перемешивают, центрифугируют, отделяют центрифугат и прибавляют к нему по каплям 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 1-амино-2-нафтола*. Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования соответствующего азокрасителя (реакция с реактивом Грисса).

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

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

Для того чтобы убедиться в полноте протекания реакции, в пробирку прибавляют каплю раствора йодида калия (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 прореагировал с катионами аммония полностью.

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

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

Открытие ацетат-иона CH_3COO^- . Ацетат-ион CH_3COO^- открывают в отдельной пробе раствора реакцией образования уксусноэтилового эфира, обладающего характерным приятным запахом. При отсутствии мешающих анионов ацетат-ион открывают также реакцией с FeCl_3 (32).

В пробирку вносят 6–8 капель анализируемого раствора, 4–5 капель H_2SO_4 концентрированной*, 6–8 капель этанола* и 1–2 капли раствора AgNO_3 (13). Осторожно нагревают смесь на водяной бане. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира.

Систематический ход анализа

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

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

Опишите ход (алгоритм) выполненного Вами анализа с указанием наблюдаемых аналитических эффектов и промежуточных выводов о составе пробы.

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 8

Тема: ИТОГОВОЕ ЗАНЯТИЕ ПО ТЕМАМ «ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ»

Цель занятия

Закрепить знания предмета, задач и основных понятий аналитической химии; химического равновесия, протолитической теории, расчета рН протолитических равновесий, расчета рН буферных систем, буферной емкости; систематического и дробного анализа катионов и анионов, хода анализа неизвестного неорганического вещества.

Сформировать навыки идентификации неизвестного неорганического вещества (соли или смеси солей).

Литература

См. литературу к темам №№ 1–7.

[1] С. 137–143; [2] С. 152–157; [5] С. 21–22.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Предмет аналитической химии. Принцип, метод и методика анализа. Аналитическая служба. Методы аналитической химии.
2. Аналитические реакции. Важнейшие характеристики аналитической реакции (избирательность, предел обнаружения).
3. Систематический метод анализа. Дробный метод анализа. Способы устранения мешающего влияния ионов.
4. Кислотно-основная классификация катионов. Общая характеристика и анализ катионов I-VI аналитических групп.
5. Общая характеристика и классификация анионов по растворимости солей бария и серебра, а также по окислительно-восстановительным свойствам. Анализ смеси анионов.
6. Проба. Виды проб. Отбор пробы и ее усреднение. Причины погрешностей при отборе проб.
7. Разложение пробы. Разложение проб путем растворения, сплавления и озоления. Нежелательные процессы, происходящие при разложении пробы.
8. Общая характеристика и классификация методов разделения и концентрирования.
9. Основные понятия, используемые в методе жидкость-жидкостной экстракции. Количественные характеристики экстракционного равновесия.
10. Влияние различных факторов на процесс экстракции. Способы осуществления экстракции.
11. Пример статистической обработки и представления результатов анализа. Обнаружение грубых погрешностей (промахов). Сравнение воспроизводимости и средних значений результатов анализа.
12. Основные характеристики аналитической методики: предел обнаружения, предел определения, границы определяемых содержаний, чувствительность, воспроизводимость, правильность.
13. Химическое равновесие. Виды констант химического равновесия, используемые в аналитической химии.
14. Активность и коэффициент активности. Отклонение от идеальности в растворах сильных электролитов.
15. Ионная сила раствора. Расчет коэффициентов активности по предельному закону Дебая-Хюккеля и по расширенному уравнению Дебая-Хюккеля.
16. Важнейшие теории кислот и оснований. Количественное описание силы кислот и оснований.
17. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства растворенного вещества. Протонные и апротонные растворители.
18. Автопротолиз растворителя. Константа автопротолиза. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам.
19. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания. Расчет pH растворов сильных кислот и оснований.
20. Растворы слабых кислот и оснований. Расчет pH растворов слабых кислот и оснований. Расчет pH растворов, содержащих анион (сопряженное основание) слабой кислоты или катион (сопряженную кислоту) слабого основания (pH гидролиза солей по теории Аррениуса).
21. Расчет pH для смесей кислот и оснований, амфолитов, pH в растворах многопротонных протолизов.
22. Расчет состава равновесных смесей протолизов при заданном значении pH.
23. Буферные растворы. Принцип действия. Расчет pH буферных растворов. Буферная емкость.
24. Понятие об аналитическом сигнале. Эталонные и безэталонные методы количественного анализа. Стандартные вещества и стандартные образцы.

25. Способы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала.

26. Понятие «неопределенность измерения» и «погрешность измерения». Виды погрешностей. Основные понятия математической статистики, используемые в аналитической химии.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕИЗВЕСТНОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА»

Цель работы: освоить методический подход дробного и систематического анализа неизвестной соли, определить какие ионы входят в состав анализируемого неорганического вещества.

Порядок выполнения работы

В общем случае анализируемый твердофазный объект может содержать любой из катионов всех шести аналитических групп и анионов по классификации, основанной на образовании малорастворимых солей.

Проведение анализа такого объекта — длительная и трудоемкая процедура. В учебных целях эту процедуру целесообразно упростить, взяв для анализа соль или смесь солей, содержащих лишь ограниченное число катионов и анионов. В связи существуют два варианта лабораторной работы:

- 1) упрощенный вариант анализа;
- 2) общий вариант полного анализа.

Упрощенный вариант анализа (анализ «сухой» соли)

Контрольную задачу получают в виде измельченной сухой соли или смеси солей. В учебные контрольные задачи не включаются соли, содержащие следующие ионы: Li^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn(II) , Sn(IV) , S^{2-} , CN^- . Следовательно, отсутствуют малорастворимые соли: AgCl , AgBr , AgI , Ag_2S и другие малорастворимые сульфиды, Hg_2Cl_2 .

Необходимо учитывать, что при смешении возможны химические реакции между компонентами смеси, приводящие к образованию новых (в том числе окрашенных) соединений.

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

Методика выполнения работы

1. Предварительные наблюдения и испытания. Имеют целью на основании визуальных наблюдений и выполнении некоторых дробных реакций обнаружения катионов и анионов сделать предварительные выводы о качественном составе анализируемого образца.

1.1. Органолептический анализ

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

Так, характерная окраска исследуемого образца может быть обусловлена как наличием окрашенных солей катионов хрома, железа, кобальта, никеля, меди, так и продуктов их взаимодействия (например, роданида железа). Бесцветная же окраска образца свидетельствует об отсутствии этих катионов. Обводненность смеси может быть следствием ее гигроскопичности или растворения одной соли в кристаллизационной воде другой соли.

1.2. Окрашивание пламени газовой горелки позволяет обнаружить некоторые катионы

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

1.3. Действие кислоты серной разведенной

К небольшому (0,01 г) количеству исследуемого вещества прибавляют несколько капель кислоты серной разведенной. При наличии карбонат-иона происходит энергичное вспенивание за счет выделения CO_2 , сопровождающееся шипением. При наличии сульфит-, тиосульфат- или ацетат-ионов выделяются бесцветные газы, имеющие характерный запах. При наличии нитрат-иона выделяется красно-бурый газ с резким запахом.

1.4. Действие кислоты серной концентрированной

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

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

2. Перевод вещества в растворенное состояние.

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

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

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

2.1. Растворение в воде

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

2.2. Растворение в кислотах разведенных (уксусной, азотной, хлороводородной)

Испытание на растворимость в кислотах проводят, если соль полностью не растворяется в воде. Для этого используют 2–3 мг сухой соли. Следует учитывать, что сульфаты катионов третьей группы и свинца не растворяются в указанных выше кислотах. Для их перевода в раствор прибегают к обработке насыщенным раствором карбоната натрия или калия.

2.3. Обработка насыщенным раствором карбоната натрия (сода) или карбоната калия (потааша)

Сульфаты катионов третьей аналитической группы и свинца переводят в раствор путем многократной обработки насыщенным раствором карбоната натрия при нагревании и последующем растворении осадка в 2 М растворе кислоты уксусной. Вместо соды в этом процессе можно применить карбонат калия (потааш).

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

3. Обнаружение катионов

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

3.1. Предварительные испытания

Присутствие отдельных катионов (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) определяют дробным методом, используя специфические и характерные реакции. Присутствие отдельных групп катионов, действуя групповыми реагентами по ходу анализа.

3.2. Обнаружение катиона по систематическому ходу анализа

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

4. Обнаружение анионов

В зависимости от присутствующего катиона выбирают соответствующую схему анализа.

4.1. Присутствует только катион первой группы

В этом случае 0,2–0,3 г анализируемой смеси растворяют в 10 мл воды дистиллированной. В полученном растворе определяют анион, используя ранее изученную схему анализа смеси анионов.

4.2. Присутствует катион второй — шестой групп

В этом случае катион отделяют от аниона способом «содовой вытяжки» или методом ионообменной хроматографии. Предварительно испытывают анализируемую соль на содержание карбонат-иона.

Отделение катиона способом «содовой вытяжки» проводят следующим образом.

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

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

Нейтрализованную кислотой уксусной «содовую вытяжку» используют для обнаружения анионов.

Опишите ход (алгоритм) выполненного Вами анализа с указанием наблюдаемых аналитических эффектов и промежуточных выводов о составе пробы.

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 9

Тема: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) основных понятий, связанных с титриметрическими методами анализа; 2) общей характеристики кислотно-основного титрования; 3) правил работы с мерной посудой.

Сформировать навыки: 1) расчета концентрации растворов для титрования; 2) проведения проверки вместимости мерной посуды; 3) приготовления растворов титрантов кислотно-основного титрования и проведения их стандартизации.

Литература

[1] С. 243–270; [2] С. 195–219; [5] С. 55–64, 77–79; [12] С. 138–153.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Основные понятия, связанные с титриметрическими методами анализа: титрование, титрант, точка эквивалентности, конечная точка титрования, индикатор, кривая титрования, степень оттитрованности. Способы обнаружения конечной точки титрования.

2. Классификация титриметрических методов анализа и способов титрования. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.

3. Характеристика основных видов мерной посуды, используемых для точного и приблизительного измерения объема жидкости. Основные правила работы с мерной посудой. Проверка вместимости мерной посуды.

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

5. Стандартные растворы и стандартные вещества в титриметрических методах анализа.

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

7. Понятие об индикаторах. Классификация индикаторов.

8. Кислотно-основные индикаторы. Причины изменения окраски. Протолитические равновесия в растворах метилового оранжевого, фенолфталеина и сульфопфталеиновых индикаторов.

9. Интервал перехода окраски кислотно-основных индикаторов и его связь с pK_a индикатора. Факторы, влияющие на интервал перехода окраски. Показатель титрования. Смешанные, контрастные и универсальные индикаторы.

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

11. Расчеты, связанные с титрованием. Вывод основных расчетных формул, используемых в титриметрии.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Количественный анализ неорганических соединений — процедура определения концентраций или масс компонентов в исследуемом растворе или смеси веществ. Приступая к количественному анализу, необходимо точно знать состав исследуемого вещества; зная качественный состав образца и примерное содержание компонентов, можно правильно выбрать метод количественного определения или определения примесей.

Титриметрическими называют методы анализа, основанные на титровании.

Титрование — это процесс определения вещества, при котором к нему постепенно прибавляют небольшие порции реагирующего с ним другого вещества до того момента, пока все определяемое вещество не вступит в реакцию. Реагент, используемый для титрования, называется титрантом

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 $\omega(m/m)$:

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

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

где $m(B)$ — 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:

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

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

Молярная концентрация:

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

Количество молей вещества в растворе:

$$n_B = C_B V_B,$$

где n_B — количество молей вещества в растворе; C_B — молярная концентрация вещества в растворе моль/л; V_B — объем раствора, л.

Титр вещества в растворе титранта показывает, сколько грамм содержится в 1 мл, обычно приводится с точностью до четырех значащих цифр. Титр вещества рассчитывается по формуле:

$$T = C_T \times 10^{-3} \times M_T,$$

где C_B — молярная концентрация вещества титранта; 10^{-3} — переход от л (дм³) к мл (см³); M_T — молярная масса вещества титранта.

Титр соответствия показывает, сколько грамм определяемого вещества взаимодействует с 1 мл титранта.

Масса определяемого вещества B в реакциях титрования при использовании титра соответствия

$$m = T_{B/T} \times V_T$$

В реакциях титрования, если реагирующие вещества являются бинарными электролитами, образованными однозарядными ионами:

$$C_B V_B = C_T V_T$$

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

В реакциях обратного титрования, если реагирующие вещества являются бинарными электролитами, образованными однозарядными ионами:

$$C_B \times V_B = C_{T_1} \times V_{T_1} - C_{T_2} \times V_{T_2}.$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
«ПРОВЕРКА ВМЕСТИМОСТИ МЕРНОЙ ПОСУДЫ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ
РАСТВОРОВ ТИТРАНТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ЩЕЛОЧИ»

Цель работы: выполнить проверку вместимости (калибровку) мерной посуды; приготовить титрант из фиксанала и стандартизировать его по раствору первичного стандарта, определить концентрацию щелочи методом титрования.

Порядок выполнения работы

1. Проверка вместимости мерной посуды.

Проверка вместимости мерной колбы. Измеряют с помощью аналитических весов массу (m_1) сухой пустой мерной колбы, имеющей номинальную вместимость 25,0 мл. Затем заполняют колбу до метки водой дистиллированной и снова измеряют ее массу (m_2). Перед измерением массы капельки воды, которые находятся на внутренней поверхности колбы выше метки, аккуратно удаляют с помощью 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 объем точно 1000 мл. [2, С. 201].

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

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

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

Расчеты:

Проверка вместимости пипетки и бюретки. Пипетки градуированы на вытекание жидкости при условии, что стенки смочены раствором. Поэтому вначале чистую сухую пипетку заполняют водой дистиллированной, которую сливают. Вновь заполняют пипетку водой. Вначале воду набирают в пипетку немного выше метки. Кончик пипетки осторожно осушают фильтровальной бумагой. 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 сек. *Жидкость из пипетки нельзя выдувать или вытряхивать!* Измеряют массу воды, вылитой из пипетки. Не выливая воду из стаканчика, процедуру повторяют еще два раза. Из трех 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.

Расчеты:

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. Опыт повторяют не менее трех раз.

Расчеты:

2. Приготовление и стандартизация растворов титрантов

Приготовление 0,1 М раствора HCl из фиксаналя

Используя фиксаналь, готовят *раствор HCl* с концентрацией растворенного вещества 0,1 моль/л. Перед использованием фиксаналя (стандарт-титра) снимают надпись с ампулы и промывают наружную поверхность водой дистиллированной. В мерную колбу емкостью 1000 мл вставляют стеклянную воронку диаметром около 10 см. Затем в воронку вставляют боек с утолщением.

При перенесении содержимого в колбу ампула поворачивается дном вниз и слегка ударяется углублением об острие бойка, затем, не перевертывая ампулы, вторым бойком пробивается верхнее (или боковое) углубление ампулы и дают полностью выйти содержимому. Не изменяя положения ампулы, последнюю тщательно промывают изнутри водой дистиллированной в количестве 5–6 кратного объема ампулы. После растворения содержимого ампулы, объем жидкости доводят до метки и тщательно перемешивают раствор путем 5–6 кратного полного переворачивания мерной колбы. Используют пробку / притертую пробку при перемешивании.

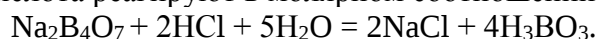
Стандартизация 0,1 М раствора HCl с помощью первичного стандартного вещества — декагидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$

На аналитических весах взвешивают стаканчик из термостойкого стекла. Взвешивают точную навеску около 4,75 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ($M=381,37$ г/моль). Растворяют взвешенное вещество в 40–50 мл горячей дистиллированной воды и количественно с помощью воронки переносят в мерную колбу объемом 100 мл. После охлаждения до комнатной температуры доводят объем раствора до метки по нижнему мениску водой дистиллированной. Рассчитывают точную концентрацию тетрабората натрия по формуле:

$$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m}{381,37 \times 0,1} = \quad ,$$

где m — масса точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, определенная на аналитических весах, г; 0,100 л — объем мерной колбы

В 3 конические колбы для титрования отмеривают пипеткой по 10,0 мл раствора тетрабората натрия, добавляют в каждую по 1–2 капли 1% спиртового раствора *метилового оранжевого Р* и титруют приготовленным раствором HCl до перехода желтой окраски раствора в красную. При необходимости исключают промахи. Исходя из того, что тетраборат натрия и хлороводородная кислота реагируют в молярном соотношении 1 : 2:



молярная концентрация HCl в растворе равна:

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

где $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ — концентрация тетрабората натрия; $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 10,0$ мл, объема раствора тетрабората натрия, взятого на титрование; V_{HCl} — среднее значение объема (мл) раствора HCl , израсходованного на титрование.

Расчет поправочного коэффициента κ _____

3. Кислотно-основное титрование.

Приготовление и титрование 0,1 М раствора KOH (NaOH) стандартизированным раствором HCl

Для того чтобы приготовить 100 мл 0,1 М раствора KOH (NaOH) масса навески этого вещества должна составлять приблизительно 0,6 г ($56 \times 0,1 \times 0,1 = 0,56$ г) или 0,42 г NaOH . Вешивают 0,6 г KOH или 0,42 г NaOH , растворяют в воде дистиллированной и количественно переносят в мерную колбу на 100,0 мл.

В 3 конических колбы для титрования отмеривают пипеткой по 10,0 мл полученного раствора, добавляют в каждую колбу по 5 капель 1% раствора *фенолфталеина Р* (рТ 9) и титруют приготовленным и стандартизированным ранее *раствором HCl* до обесцвечивания. Аналогично проводят титрование в присутствии *метилового оранжевого Р* (рТ 4). Сравнивают между собой средние объемы титранта в обоих случаях. Делают вывод о причинах, объясняющих близость или различие обеих цифр. Для расчета берут среднее значение, полученное для одного из индикаторов.

Молярную концентрацию KOH (NaOH) в растворе рассчитывают по формуле:

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

где C_{HCl} — точная концентрация стандартизированного раствора HCl , моль/л; V_{HCl} — среднее значение объема раствора HCl , израсходованного на титрование, мл; V_{KOH} — объем раствора KOH , взятого для титрования (10,0 мл).

Расчет κ _____

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 10

Тема: ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КРИВЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ. ПОГРЕШНОСТИ ТИТРОВАНИЯ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) принципов построения кривых кислотно-основного титрования; 2) факторов, влияющих на величину скачка титрования в кислотно-основном титровании; 3) выбора индикатора для кислотно-основного титрования; 4) определения вида и расчетов величины систематической индикаторной погрешности кислотно-основного титрования.

Сформировать навыки: 1) построения кривых титрования сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований; 2) проведения анализа смеси натрия карбоната и гидрокарбоната методом кислотно-основного титрования с двумя индикаторами; 3) определения аммония хлорида способом обратного кислотно-основного титрования.

Литература

[1] С. 271–286, 289; [2] С. 219–229, 240–241; [5] С. 57–64; [12] С. 154–167.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Основные типы кривых кислотно-основного титрования. Принципы их построения.
2. Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой. Факторы, влияющие на величину скачка кислотно-основного титрования.
3. Кривые титрования слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой.
4. Кривые титрования многоосновных кислот, многокислотных оснований, смесей кислот или смесей оснований.
5. Индикаторные погрешности титрования: причины их возникновения и способы расчета.
6. Анализ смеси карбоната и гидроксида щелочного металла, карбоната и гидрокарбоната.
7. Способы титриметрического определения солей аммония.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«АНАЛИЗ СМЕСИ ГИДРОКАРБОНАТА И КАРБОНАТА ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММОНИЯ ХЛОРИДА СПОСОБОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ»

Цель работы: определить массовую долю солей натрия гидрокарбоната и карбоната в анализируемом образце; определить массовую долю солей аммония методом обратного титрования.

Порядок выполнения работы

1. Определение солей в смеси карбоната и гидрокарбоната.

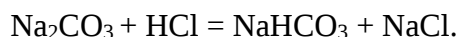
Для приготовления 100 мл раствора следует взять точную навеску массой около 1 г. $M(\text{NaHCO}_3) = 84$ г/моль; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль. Навеску берут для анализируемых образцов, которые содержат одно вещество либо их смесь.

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

В 3 колбы для титрования пипеткой отмеривают по 10,0 мл полученного раствора, прибавляют в каждую колбу по 3–5 капель 1% спиртового раствора *фенолфталеина Р*. Содержимое первой колбы титруют 0,1 М ($\kappa = \text{_____}$) раствором *HCl* до почти полного обесцвечивания раствора, затем прибавляют 2–3 капли 0,1% раствора *метилового оранжевого Р* и продолжают титрование до появления оранжевого оттенка в окраске раствора. Аналогичным образом поступают с содержимым оставшихся двух колб. Рассчитывают среднее арифметическое результатов титрования, при условии отсутствия промахов, которые необходимо устранить.

Расчеты:

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

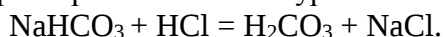


Массовую долю Na_2CO_3 рассчитывают по формуле:

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

Расчеты:

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



Массовую долю NaHCO_3 в исходной смеси рассчитывают по формуле:

$$\omega, \% \text{NaHCO}_3 = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{MO}} - 2V_{\text{Ф}}) \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{NaHCO}_3} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}}.$$

где $V_{\text{Ф}}$ и $V_{\text{МО}}$ — объемы стандартизированного раствора HCl с точной концентрацией, израсходованные при титровании, соответственно, с фенолфталеином P и метиловым оранжевым P (берут средние значения для трех определений), мл; $V_{\text{м.к.}} = 100$ мл; $V_{\text{п}} = 10,0$ мл.

Расчеты:

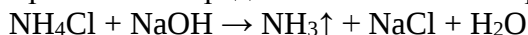
В данной расчетной формуле количество титранта, пошедшего на титрование с фенолфталеином берется в удвоенном количестве, поскольку на превращение образовавшегося гидрокарбоната в кислоту угольную требуется точно такой же объем титранта (NaOH), какой был израсходован на первой стадии — образование гидрокарбоната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

Массовая доля солей в анализируемых образцах.

	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4
NaHCO_3				
Na_2CO_3				

2. 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. При этом целесообразно выполнять такой анализ, т.к. аммиак может улетучиваться из соли при хранении. Для этого к известному количеству соли аммония, NH_4Cl в данном случае, добавляют заведомый избыток стандартного раствора щелочи NaOH . Концентрация 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 лакмусовой бумаги, если ее поднести к отверстию пробирки с пробой. Избыток щелочи, не вступивший в реакцию, оттитровывают стандартным раствором HCl .

Вначале готовят раствор NH_4Cl с концентрацией приблизительно 0,1 М. Для этого точную навеску образца с $m_{\text{образца}} = 0,54$ г растворяют в мерной колбе на 100 мл, доводят объем раствора до метки водой дистиллированной и перемешивают.

В 3 колбы для титрования отмеривают по 10,0 мл полученного раствора NH_4Cl , прибавляют в каждую колбу по 20,0 мл 0,1 М ($\kappa = \underline{\hspace{2cm}}$) раствора NaOH (заведомый, точно известный избыток), нагревают на плитке до кипения и кипятят 10 мин, а затем охлаждают на воздухе. Добавляют в каждую из колб 2–3 капли 0,1% раствора метилового оранжевого P и титруют 0,1 М ($\kappa = \underline{\hspace{2cm}}$) раствором HCl до перехода окраски из красной в оранжевую.

Количество остаточной щелочи NaOH 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_{NaOH} и C_{HCl} — точные концентрации стандартизированных *растворов NaOH* и *HCl* соответственно; V_{NaOH} и V_{HCl} — объемы прибавленного *раствора NaOH* в мл и ушедшего на титрование *раствора HCl* в мл соответственно; 10^{-3} — переход от мл к л.

Массовую долю NH_4Cl в растворе рассчитывают по формуле:

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

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

Расчеты:

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 11

ТЕМА: КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ. ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) критериев выбора растворителя для кислотно-основного титрования; 2) принципов и методик титрования в неводной среде; 3) титрантов, стандартных веществ и индикаторов кислотно-основного неводного титрования, используемого в фармацевтическом анализе.

Сформировать навыки: 1) выбора растворителя для кислотно-основного неводного титрования; 2) проведения кислотно-основного титрования кофеина в среде кислоты уксусной безводной.

Литература

[1] С. 286–302; [2] С. 230–241; [5] С. 148–167, 168–173; [10] С. 758; [11] С. 560–562; [12] С. 154–167.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Ограничение возможностей кислотно-основного титрования в водных растворах. Понятие о неводном титровании.
2. Критерии выбора растворителя для кислотно-основного титрования. Константа титрования.
3. Титранты, стандартные вещества и индикаторы, используемые при кислотно-основном титровании в неводных средах.
4. Определение оснований и кислот методом кислотно-основного титрования в неводных средах.
5. Применение кислотно-основного титрования в фармацевтическом анализе. Определение азота в органических соединениях методом Кьельдаля. Определение борной кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
«ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ»

Цель работы: определить массовую долю кофеина в анализируемом образце методом неводного титрования.

Порядок выполнения работы

Приготовление титранта

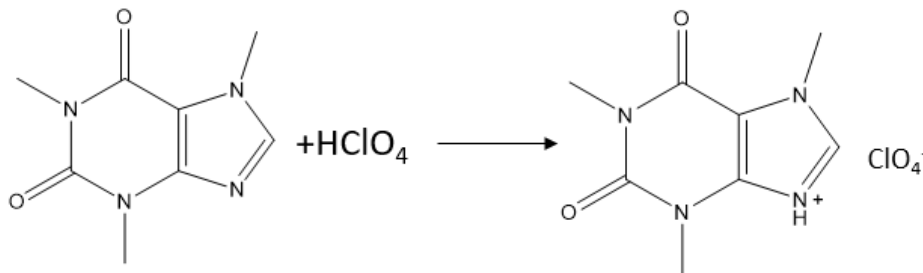
Стандартный 0,1 М раствор HClO_4 в кислоте уксусной ледяной Р ($t_{\text{плавл}}=16,75^\circ\text{C}$) можно приготовить по следующей методике: 1,1 мл г 65% раствора HClO_4 ($\rho=1,6$ г/мл) растворяют в 50 мл кислоты уксусной ледяной Р (суммарное количество воды в полученном растворе не должно превышать 0,01–0,2 %), при необходимости к полученному раствору для удаления лишней воды добавляют некоторое количество отнимающего воду агента. После раствор доводят кислотой уксусной ледяной Р до объема 100 мл в мерной колбе.

Стандартизация титранта по гидрофталату калия

Стандартизацию титранта проводят по гидрофталату калия. Для этого к 10,0 мл 0,1 М раствора калия гидрофталата в кислоте уксусной безводной Р прибавляют 3–5 капель 0,5% раствора кристаллического фиолетового Р в кислоте уксусной ледяной Р и титруют приготовленным раствором до перехода окраски из желтой в фиолетовую.

Расчет к _____

Титрование кофеина в среде уксусной кислоты



В колбу для титрования помещают точную навеску образца массой 0,2 г, 10 мл кислоты уксусной ледяной Р, 20 мл бензола Р и 10–15 капель раствора кристаллического фиолетового Р. После растворения образца полученную смесь титруют 0,1 М ($\kappa =$ _____) раствором HClO_4 в кислоте уксусной ледяной Р до перехода окраски раствора из фиолетовой в желтую. Рассчитывают массовую долю кофеина в образце.

Расчет массовой доли кофеина (ω , %) в образце проводят по формуле:

$$\omega = \frac{C_{\text{HClO}_4} \times V_{\text{HClO}_4} \times 10^{-3} \times M_{\text{кофеина}} \times 100}{m_{\text{образца}}},$$

где молярная масса кофеина $M=194,2$ г/моль.

Расчеты:

Проведите необходимые расчеты через титр соответствия:

Расчеты:

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 12

Тема: РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) классификации комплексных соединений; 2) констант и факторов, характеризующих равновесия комплексообразования; 3) общей характеристики и классификации органических реагентов в реакциях комплексообразования.

Сформировать навыки: 1) выполнения расчетов, связанных с равновесиями комплексообразования; 2) приготовления и стандартизации раствора натрия эдетата; 3) определения цинка хлорида.

Литература

[1] С. 303–340, 349–354; [2] С. 97–105; [5] С. 13–17; [12] С. 51–68, 176–178.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Основные понятия, связанные с комплексными соединениями: комплексная частица, комплексообразователь, лиганд, координационное число, дентатность лиганда.

2. Классификация комплексных соединений. Внешнесферные комплексы. Хелаты. Внутриклеточные соединения.

3. Виды констант равновесия, используемые для характеристики комплексов. Кинетическая устойчивость комплексных соединений.

4. Влияние различных факторов (природа комплексообразователя и лигандов, температура, ионная сила, побочные реакции) на процесс комплексообразования и устойчивость комплексных соединений. Ряд Ирвинга-Уильямса.

5. Влияние концентрации реагирующих веществ на комплексообразование. Расчет молярных долей свободных ионов металла и комплексов в равновесной смеси. Функция закомплексованности. Среднее лигандное число.

6. Понятие об органических реагентах. Органические реагенты как хелатообразующие лиганды. Органические реагенты, принимающие участие в процессах, не связанных с комплексообразованием. Применение органических реагентов в аналитической химии.

7. Функционально-аналитическая группировка. Факторы, влияющие на реакционную способность органических реагентов. Классификация органических реагентов по типу донорных атомов. Важнейшие органические реагенты, применяемые в химическом анализе.

8. Возможности использования комплексных соединений в фармацевтическом анализе.

Основные расчетные формулы, необходимые при подготовке к занятию

Термодинамическая константа устойчивости комплексного соединения:

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n},$$

где β_n^0 — общая термодинамическая константа устойчивости комплексного соединения, n — количество лигандов в комплексной частице; a_{ML_n} — активность комплексного соединения в растворе; a_M — активность комплексообразователя, не связанного в комплексные частицы, a_L — активность лиганда в растворе

Концентрационная константа устойчивости комплексного соединения:

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

где β_n — общая концентрационная константа 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.

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-комплексообразователя при $pH \neq 7$; m и n — стехиометрические коэффициенты.

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:

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

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 $[Ag[(NH_3)_2]]^+$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА (СУЛЬФАТА) ЦИНКА»

Цель работы: приготовить 0,1 М раствор натрия эдетата и стандартизовать его (установить поправочный коэффициент), определить массовую долю цинка хлорида в образце.

Порядок выполнения работы

Методика приготовления 0,1 М раствора натрия эдетата

Для приготовления стандартного раствора в комплексонометрическом титровании используется дигидрат динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$). При необходимости он может быть получен в чистом виде высушиванием в

течение нескольких дней при 80 °С и относительной влажности 50 % и использоваться в качестве первичного стандартного вещества. Однако чаще стандартные растворы данного титранта являются вторичными. Для их стандартизации применяют металлический цинк, висмут и другие вещества.

Молярная масса $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 372,24 г/моль. Для приготовления 250 мл 0,1 М натрия эдетата необходимо взять $372,24 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 9,3$ г этого вещества. Навеску $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переносят в мерную колбу на 250 мл, растворяют в 100 мл воды дистиллированной, прибавляют 25 мл 1 М раствора натрия гидроксида и перемешивают до полного растворения, прибавляют воды дистиллированной до метки.

Стандартизация 0,1 М натрия эдетата

Три точные навески цинковой пыли (цинка) массой около 0,12 г помещают в конические колбы для титрования на 100 мл, растворяют в 4 мл 1 М HCl, охлаждают до комнатной температуры добавляют в каждую колбу по 10 мл аммиачного буферного раствора pH 10,0 Р, около 0,1 г индикаторной смеси эриохрома черного Т и титруют приготовленным раствором натрия эдетата до перехода фиолетовой окраски в ярко-синюю (без фиолетового оттенка).

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

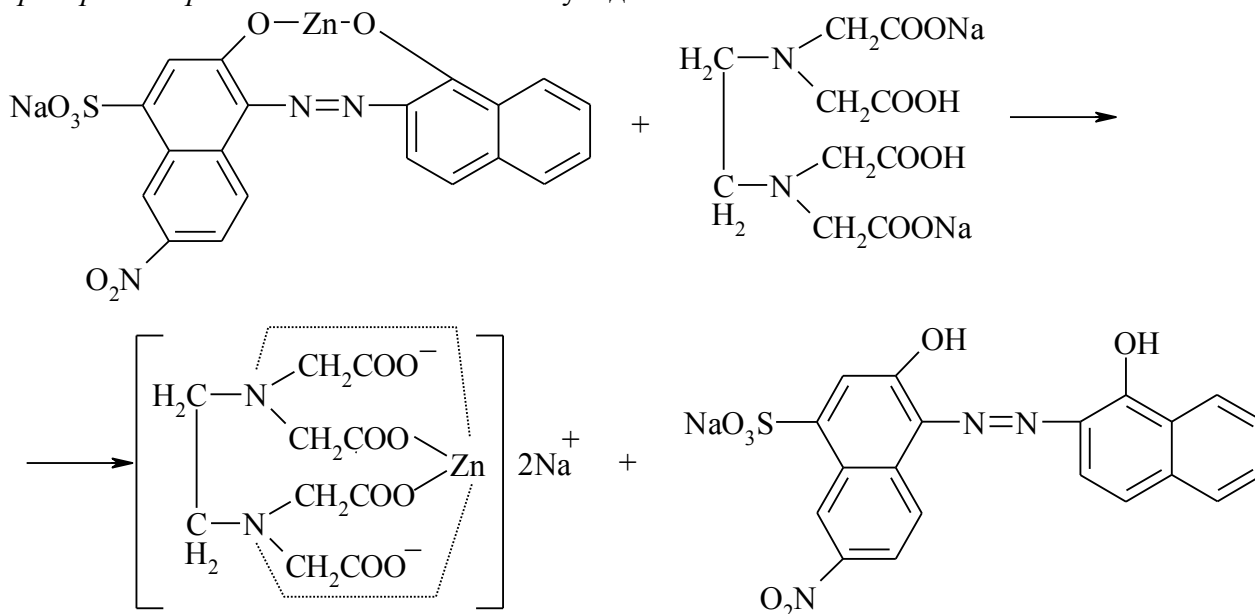
$$C_{\text{ЭДТА}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}} V_{\text{ЭДТА}}} .$$

Расчеты:

Расчет к

Комплексометрическое определение хлорида (сульфата) цинка

Берут точную навеску цинка хлорида (сульфата) массой около 0,1 г, переносят в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 20 мл воды, растворяют и доводят растворителем до метки. 2,00 мл полученного раствора помещают в коническую колбу, прибавляют 5 мл воды, 2 мл аммиачного буферного раствора pH 10,0 и титруют 0,1 М ($\kappa = \text{_____}$) раствором натрия эдетата до перехода окраски от красно-фиолетовой к синей, используя индикаторную смесь эриохрома черного Т. Рассчитайте массовую долю.



Расчеты:

Проведите необходимые расчеты через титр соответствия:

Расчеты:

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 13

Тема: КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) общей характеристики и классификации методов комплексонометрического титрования и требований к используемым реакциям; 2) основных физико-химических свойствах ЭДТА и принципа ее взаимодействия с ионами металлов; 3) факторов, влияющих на величину скачка титрования, и способов обнаружения конечной точки комплексонометрического титрования, 4) общей характеристики и принципов действия металлоиндикаторов.

Сформировать навыки: 1) построения кривых комплексонометрического титрования; 2) определения солей кальция и магния при их совместном присутствии.

Литература

[1] С. 342–378; [2] С. 247–258; [5] С. 64–66; [10] С. 221, 7594 [12] С. 173–192.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика и классификация методов комплексонометрического титрования. Требования, предъявляемые к реакциям.
2. Меркуриметрическое титрование: принцип метода, условия проведения титрования, титранты, стандартные вещества, обнаружение конечной точки титрования, определяемые вещества. Практическое применение меркуриметрического титрования в фармацевтическом анализе.
3. Общая характеристика комплексонометрического титрования.
4. Характеристика свойств этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и ее взаимодействие с катионами металлов. Равновесия в водных растворах ЭДТА. Состав и устойчивость комплексонов металлов. Натрия эдетат.
5. Кривая комплексонометрического титрования. Факторы, влияющие на величину скачка титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования в комплексонометрии.
6. Металлоиндикаторы: общая характеристика, классификация, взаимодействие с ионами металлов, интервал перехода окраски металлохромных индикаторов, индикаторные погрешности. (эриохром черный Т, мурексид)
7. Титранты и способы комплексонометрического титрования. Определяемые вещества. Применение комплексонометрического титрования в фармацевтическом анализе.

Пример решения типовой задачи

Условие. 10 таблеток лекарственного препарата «Кардиомагнил», содержащего ацетилсалициловую кислоту и магния гидроксид, растерли, обработали уксусной кислотой разведенной, 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 и около 100 мг индикаторной смеси эриохрома черного Т (соотношение индикатор/NaCl = 1/100). Раствор нагрели до температуры около 40 °С и оттитровали при этой температуре 0,100 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 к 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 прибавляли 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:

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

Тогда

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

Среднее количество $Mg(OH)_2$ в пересчете на одну таблетку составит:

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

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДЕ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ»

Цель работы: определить содержание ионов кальция и магния в анализируемом образце воды при их совместном присутствии.

Порядок выполнения работы

Определение содержания Ca^{2+}

Ионы кальция и магния нельзя оттитровать в смеси, основываясь только на разнице в константах устойчивости образующихся комплексов. Поэтому используется различие в растворимости их гидроксидов в зависимости от pH.

В аликвоте объемом 10,0 мл создают pH >12, для чего прибавляют 5 мл 2 М раствора NaOH и титруют 0,1 М ($\kappa = \text{_____}$) раствором натрия эдетата до перехода окраски из красной в сине-фиолетовую в присутствии 0,1 г индикаторной смеси: мурексид/NaCl=1/200. Ионы магния в этих условиях осаждаются и не взаимодействуют с натрия эдетатом.

Расчет содержания ионов кальция проводится по формуле:

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{C_{ЭДТА} \times V_{I(ЭДТА)}}{V_{пробы}},$$

где $V_{I(ЭДТА)}$ — объем натрия эдетата, ушедший на титрование раствора в присутствии NaOH (pH~12)

Расчеты:

Определение суммы Mg^{2+} и Ca^{2+}

В аликвоте объемом 10,0 мл создают pH~10, для чего прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора pH 10,0 и титруют 0,1 М раствором натрия эдетата до перехода

окраски из красной в синюю в присутствии 0,1 г индикаторной смеси: *эриохром черный* $T/\text{NaCl}=1/200$.

$$C_{\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \times V_2(\text{ЭДТА})}{V_{\text{пробы}}},$$

где $V_2(\text{ЭДТА})$ — объем натрия эдетата, ушедший на титрование раствора в присутствии аммиачного буферного раствора pH 10,0

Расчеты:

Содержание магния рассчитывают как разность между общим содержанием вышеуказанных катионов и содержанием катиона кальция

$$C_{(\text{Mg}^{2+})} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} (V_2 - V_1)}{V_{\text{пробы}}}.$$

Расчеты:

Концентрация (моль/л) катионов в анализируемых образцах.

	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4
Ca^{2+}				
Mg^{2+}				

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 14

Тема: ИТОГОВОЕ ЗАНЯТИЕ ПО ТЕМАМ

«КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ И КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ»

Цель занятия

Закрепить знания равновесий комплексообразования, кислотно-основного и комплексометрического титрования.

Сформировать умения по титриметрическому определению борной кислоты.

Литература

См. литературу к занятиям №№ 9–13

Вопросы для подготовки к занятию

1. Характеристика мерной посуды, используемой для точного измерения объема жидкости. Очистка мерной посуды и подготовка ее к работе. Правила работы с мерной посудой. Проверка вместимости мерной посуды.

2. Основные понятия, связанные с титриметрическими методами анализа. Классификация титриметрических методов анализа и способов титрования.

3. Титранты и стандартные вещества в титриметрических методах анализа. Способы описания количественного состава растворов. Расчеты в титриметрических методах анализа.

4. Общая характеристика и классификация индикаторов. Кислотно-основные индикаторы. Интервал перехода окраски кислотно-основных индикаторов.

5. Принцип кислотно-основного титрования. Ацидиметрия и алкалиметрия. Приготовление и стандартизация растворов титрантов кислотно-основного титрования. Определяемые вещества.

6. Факторы, влияющие на величину скачка кислотно-основного титрования. Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования.

7. Способы титриметрического определения солей аммония. Определение азота в органических соединениях методом Кьельдаля. Определение борной кислоты.

8. Практическое применение кислотно-основного неводного титрования в фармацевтическом анализе. Растворители, титранты, стандартные вещества и индикаторы.

9. Кривые титрования слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой.

10. Понятие о кривой титрования. Степень оттитрованности. Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой.

11. Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований. Анализ смеси гидроксида и карбоната щелочного металла, смеси карбоната и гидрокарбоната.

12. Титрование в неводных средах. Критерии выбора растворителя для кислотно-основного титрования. Константа титрования.

13. Основные понятия, связанные с комплексными соединениями. Классификация комплексных соединений. Константы равновесия, используемые для характеристики комплексных соединений. Кинетическая устойчивость комплексных соединений.

14. Влияние концентрации реагирующих веществ на комплексообразование. Расчет молярных долей свободных ионов металла и комплексов в равновесной смеси. Функция закомплексованности. Среднее лигандное число.

15. Влияние различных факторов (природа комплексообразователя и лигандов, температура, ионная сила, побочные реакции) на процесс комплексообразования и устойчивость комплексных соединений.

16. Общая характеристика и классификация методов комплексометрического титрования. Меркуриметрическое титрование.

17. Общая характеристика комплексометрического титрования. Характеристика свойств этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее взаимодействие с катионами металлов. Натрия эдетат.

18. Способы обнаружения конечной точки титрования в комплексометрии. Металлоиндикаторы. Общая характеристика, классификация, взаимодействие с ионами металлов.

19. Кривая комплексометрического титрования. Факторы, влияющие на величину скачка титрования.

20. Титранты комплексометрического титрования. Стандартные вещества. Способы комплексометрического титрования и его применение в фармацевтическом анализе. Определяемые вещества.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ»

Цель работы: определить концентрацию борной кислоты в анализируемом растворе.

Порядок выполнения работы

Борная кислота является очень слабой кислотой и ее количественное определение путем титрования щелочью затруднено в связи с тем, что точка эквивалентности наступает при $pH \approx 11$, в этой области может использоваться тимолфталейн, либо смесь фенолфталейна с тимолфталейном. С другой стороны, при действии щелочи на борную кислоту образуются соли не ортоборной кислоты H_3BO_3 , как это следовало бы ожидать, а соли тетраборной кислоты $H_2B_4O_7$, и в конечном счете, соли метаборной кислоты HBO_2 . Поэтому если титровать борную кислоту гидроксидом натрия, то образующаяся при этом соль метаборной кислоты подвергается гидролизу, щелочная реакция раствора ($pH \approx 9$, фенолфталейн) наступает значительно ранее достижения точки эквивалентности.

Вследствие этих причин непосредственное титрование борной кислоты натрия гидроксидом с необходимой точностью почти невозможно. Кроме того, содержащийся в воздухе CO_2 может поглощаться с образованием карбонатов, на этот процесс расходуется часть щелочи. Поскольку угольная кислота сильнее борной, то карбонаты не будут с ней реагировать. Поэтому в процессе титрования наблюдается ошибка, проявляющаяся в завышении результатов по борной кислоте. Именно поэтому при титровании слабых кислот используют свежеприготовленные растворы щелочи на дегазированной воде, в частности, прокипяченной для удаления CO_2 .

Чтобы усилить кислотные свойства борной кислоты, используют ее способность реагировать с многоатомными спиртами или сахарами (глицерин, маннит, сорбит и др.) с образованием комплексных соединений с более сильными кислотными свойствами, чем сама борная кислота. Эти соединения можно с необходимой точностью титровать натрия гидроксидом в присутствии фенолфталеина. Применение маннита или глицерина переводит процесс титрования глицероборной или маннитоборной кислоты в область pH 9, что делает возможным при титровании применение в качестве индикатора фенолфталеина.

Методика определения

В три конические колбы для титрования вносят по 0,5 мл раствора борной кислоты (2 %, 3 % или 4 %), прибавляют 5 мл 85 % глицерина, нейтрализованного 0,1 М раствором натрия гидроксида по фенолфталеину Р до устойчивого розового окрашивания, прибавляют 2 капли 1 % спиртового раствора фенолфталеина Р, перемешивают и титруют 0,1 М ($\kappa = \text{_____}$) раствором NaOH до появления розового окрашивания. Рассчитать концентрацию борной кислоты в растворе. 1 мл 0,1 М раствора натрия гидроксида соответствует 6,183 мг борной кислоты.

Расчеты:

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 15

Тема: РАВНОВЕСИЯ «ОСАДОК-РАСТВОР»

Цель занятия

сформировать знания: 1) понятия «произведение растворимости», его видов и связи с ионной и молекулярной растворимостью; 2) факторов, влияющих на процессы образования и растворения осадков.

Сформировать навыки: 1) выполнения расчетов, связанных с равновесиями «осадок — насыщенный раствор»; 2) выполнения argentометрического определения галогенидов.

Литература

[1] С. 379–404, 429–444; [2] С. 118–134, 259–270; [5] С. 17–19, 67–70; [10] С. 759; [12] С. 69–77.

Вопросы для подготовки к занятию:

1. Равновесия в системе осадок-раствор. Термодинамическое, концентрационное и условное произведение растворимости.

2. Растворимость. Связь ионной растворимости с произведением растворимости. Использование произведения растворимости для определения возможности выпадения осадка

3. Молекулярная растворимость. Расчет молекулярной растворимости комплексных соединений и слабых кислот.

4. Влияние различных факторов (природа растворяемого вещества и растворителя, температура, ионная сила, присутствие общего (одноименного) иона, побочные реакции —

протолитические реакции и реакции комплексообразования) на растворимость малорастворимых электролитов. Общие принципы растворения осадков малорастворимых электролитов.

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-комплексообразователя 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 воде дистиллированной; 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 растворе NH_3 . Возможностью образования комплексных соединений Ag^+ с Cl^- в данных условиях пренебречь.

Решение. а) Растворимость $AgCl$ в воде дистиллированной 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 воде дистиллированной:

$$\frac{S_a}{S_0} = \frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-10}} = 7,2 \cdot 10^4 \text{ раз.}$$

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 $\alpha(\text{Ag}^+) = 5,9 \cdot 10^{-8}$ при концентрации аммиака 1 М было рассчитано в предыдущей работе. Тогда, значение K'_S будет равно:

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

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 NH_3 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 в растворе аммиака можно принять, что AgCl растворяется, а AgI не растворяется в растворе $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ»

Цель работы: приготовить и стандартизировать титрант раствор серебра нитрата по стандартному веществу, используя метод Мора.

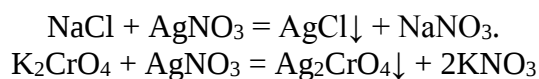
Порядок выполнения работы

Приготовление и стандартизация 0,1 М AgNO_3

Точную навеску AgNO_3 массой около 17,0 г растворяют в мерной колбе на 1000 мл и доводят объем раствора до метки.

Навеску NaCl массой около 0,0500 г растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 50 мл и доводят водой дистиллированной до метки.

В три колбы для титрования вносят по 10,0 мл приготовленного раствора NaCl, прибавляют 3–4 капли 5% раствора K_2CrO_4 и титруют раствором AgNO_3 до появления красноватого осадка Ag_2CrO_4 .



Расчет молярной концентрации AgNO_3 в стандартизируемом растворе проводят по формуле:

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

Расчеты:

Расчет κ

Количественное определение натрия хлорида

50,0 мг испытуемого образца *натрия хлорида* растворяют в *воде Р* и доводят этим же растворителем до объема 50 мл и титруют 0,1 М ($\kappa =$ _____) *раствором серебра нитрата*, используя в качестве индикатора *калия хромат Р*.

1 мл 0,1 М *раствора серебра нитрата* соответствует 5,844 г NaCl.

Содержание натрия хлорида в образце должно быть: не менее 99,0 % и не более 100,5 % (в пересчете на сухое вещество).

Уравнения реакций:

Расчеты:

Заключение:

Содержание в % в исследуемых образцах.

	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4
NaCl				

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 16

Тема: ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) общей характеристики и классификации методов осадительного титрования; 2) способов обнаружения конечной точки титрования, принципа действия адсорбционных индикаторов; 3) факторов, влияющих на величину скачка титрования и способах обнаружения конечной точки осадительного титрования,

Сформировать навыки: 1) построения кривых осадительного титрования; 2) приготовления и стандартизации раствора нитрата серебра; 3) выполнения argentометрического определения галогенидов методом Мора.

Литература

[1] С. 430–448; [2] С. 259–271; [5] С. 67–69; [12] С. 193–202.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика и классификация методов осадительного титрования. Требования, предъявляемые к реакциям.
2. Кривая осадительного титрования. Факторы, влияющие на величину скачка титрования.
3. Меркурометрическое титрование: принцип метода, условия проведения титрования, титранты, обнаружение конечной точки титрования, определяемые вещества.
3. Аргентометрическое титрование. Сущность метода. Титранты аргентометрического титрования, способы приготовления, стандартизация.
4. Обнаружение конечной точки аргентометрического титрования: методы Мора, Фольгарда и Фаянса. Условия применения и выбор адсорбционных индикаторов. Определяемые вещества. Практическое применение аргентометрического титрования в фармацевтическом анализе.

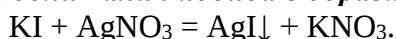
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДОВ И ЙОДИДОВ»

Цель работы: определить массовые доли бромидов и йодидов в анализируемом образце аргентометрическим методом.

Порядок выполнения работы

1. Определение массовой доли калия йодида в образце по методу Фаянса:



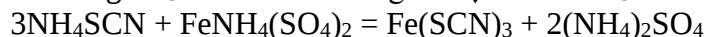
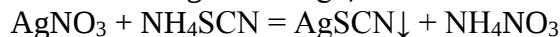
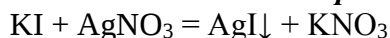
Точную навеску образца калия йодида массой около 0,15 г растворяют в воде в мерной колбе на 100 мл, раствор доводят до метки водой дистиллированной. К аликвоте раствора 10,0 мл прибавляют 1 мл 30% раствора кислоты уксусной Р, 3–4 капли 0,1% раствора натрия эозината Р (эозина) и титруют 0,1 М ($\kappa = \text{_____}$) раствором AgNO_3 до перехода окраски осадка от желтой до розовой.

Проводят расчет результатов анализа.

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

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

2. Определение массовой доли калия йодида в образце по методу Фольгарда:



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

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

Расчеты:

Проведите необходимые расчеты через титр соответствия:

Расчеты:

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 17

Тема: ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Цель занятия

Сформировать знания: 1) принципов гравиметрического метода анализа, его основных видов; 2) основных этапов гравиметрического определения вещества методом осаждения.

Сформировать навыки: 1) выполнения основных операций гравиметрии; 2) проведения гравиметрического анализа на примере определения содержания сульфата магния в кристаллогидрате.

Литература

[1] С. 406–428; [2] С. 172–193; [5] С. 53–54, 70–72; [12] С. 126–137.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки. Виды гравиметрических определений. Осаждаемая и гравиметрическая формы, требования, предъявляемые к ним.

2. Основные этапы методики гравиметрического определения методом осаждения. Понятие о механизме образования осадка. Образование первичных центров кристаллизации. Относительное пересыщение и его влияние на характер образующегося осадка. Коллоидная стадия образования малорастворимого соединения.

3. Аморфные и кристаллические осадки, условия образования. Метод «возникающих реагентов». Основные процессы, приводящие к загрязнению осадка, их причины и способы устранения. Техника взвешивания на аналитических и прецизионных весах. Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе.

4. Методы прямой и косвенной отгонки. Методы выделения в гравиметрии.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТА МАГНИЯ В КРИСТАЛЛОГИДРАТЕ»

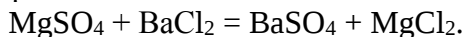
Цель работы: определить содержание магния сульфата в кристаллогидрате гравиметрическим методом.

Порядок выполнения работы

1. Предварительные расчеты

Расчет массы навески образца сульфата магния. Магния сульфат, кроме безводной соли, образует три кристаллогидрата: $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Для удобства расчетов можно воспользоваться молярной массой только одного из них — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При добавлении к раствору MgSO_4 раствора BaCl_2 происходит выпадение осадка BaSO_4 , который не образует кристаллогидратов. Продукт осаждения сульфат-иона — бария сульфат является кристаллическим осадком высокого удельного веса. Его оптимальная

масса при гравиметрических определениях составляет примерно 0,2–0,5 г. В основе гравиметрического определения лежит реакция:



Массу навески можно рассчитать следующим образом:

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

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

$$n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaSO}_4) = \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

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

Расчет объема 0,25 М раствора BaCl₂ (осадителя):

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

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

С учетом 1,5-кратного избытка объем раствора BaCl₂ составит 12 мл.

2. Методика определения

Взятие навески образца MgSO₄ · 7H₂O. Взвешивают точную навеску образца MgSO₄ · 7H₂O массой около 0,5 г. Полученную навеску помещают в коническую колбу и добавляют 100–150 мл дистиллированной воды. Результаты измерений заносят в таблицу.

Измеряемая масса	Результат, г
Масса навески	
Масса фильтра	
Масса чашки Петри	
Масса чашки Петри с фильтром после сушильного шкафа	
Масса бария сульфата	

Получение осадка BaSO₄. К приготовленному раствору сульфата магния прибавляют 2 мл 1 М раствора HCl. Раствор нагревают до кипения и к горячему раствору при постоянном перемешивании прибавляют по каплям 10 мл 0,25 М раствора BaCl₂. Полученный раствор с осадком снова нагревают до кипения. Оставляют на 2 часа для охлаждения и старения осадка.

Отделение осадка BaSO₄. Определяют массу фильтра. Результаты измерений заносят в таблицу. Осадок отфильтровывают методом декантации через бумажный фильтр («синяя лента»). Для этого складывают бумажный фильтр, помещают его в воронку, а воронку — в пустую коническую колбу. Смачивают фильтр водой таким образом, чтобы между стеклом и бумагой не осталось пузырьков воздуха. Осторожно сливают через воронку отстоявшуюся жидкость над осадком (по стеклянной палочке во избежание расплескивания жидкости). Фильтр нельзя заполнять до краев! Палочку после декантации оставляют в колбе с осадком.

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

Фильтр с осадком переносят в предварительно взвешенную чашку Петри и помещают в сушильный шкаф при температуре 100–105 °С.

Находят массу полученного сульфата бария по разнице масс. По полученным данным делают расчет на среднее содержание в кристаллогидрате сульфата магния и определяют среднее количество кристаллизационной воды в MgSO₄ · nH₂O.

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

Тогда, на один моль безводного MgSO₄ приходится в среднем nH₂O.

Соотношение двух форм *магния сульфата* кристаллогидратов, как для смеси двух веществ при $n < 7$, рассчитывают по формуле:

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

где x — количество моль кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, приходящихся на один моль магния сульфата.

Исходя из того, что существует два кристаллогидрата: $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Рассчитывают их соотношение по формуле:

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

Рассчитывают среднее значение результатов анализа, полученных всеми студентами группы.

Расчеты:

Вывод: _____

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 18

Тема: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Цель занятия

Сформировать знания: 1) основных понятий, связанных с окислительно-восстановительными реакциями; 2) способов количественной оценки окислительно-восстановительной способности веществ.

Сформировать навыки: 1) выполнения расчетов, связанных с окислительно-восстановительными равновесиями; 2) предсказания продуктов окислительно-восстановительных реакций и направления их протекания.

Литература

[1] С. 449–472; [2] С. 133–139; [5] С. 19–20; [12] С. 78–87.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика окислительно-восстановительных равновесий.
2. Количественная оценка окислительно-восстановительной способности веществ. Электродный потенциал. Стандартный электродный потенциал полуреакции. ЭДС реакции. Уравнение Нернста. Формальный электродный потенциал.
3. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.
4. Влияние различных факторов (температура, посторонние ионы, pH, побочные реакции) на протекание окислительно-восстановительных реакций.
5. Использование окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии и фармацевтическом анализе.

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 (ред-окс) потенциалы для каждой полуреакции при указанных концентрациях реагентов.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для пар ионов:

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

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

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

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:

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

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 19

Тема: ИТОГОВОЕ ЗАНЯТИЕ ПО ИЗУЧЕННЫМ ТЕМАМ

Цель занятия

Закрепить знания по изученным в осеннем семестре темам занятий.

Сформировать навыки выполнения расчетов и представления результатов химического анализа.

Литература

См. литературу к темам №№ 1–17.

Вопросы для подготовки к итоговому занятию:

1. Предмет аналитической химии. Аналитическая служба. Принцип, метод и методика анализа. Виды анализа. Методы аналитической химии.
2. Аналитический эффект и аналитическая реакция. Классификация аналитических реакций и реагентов (групповые, селективные, специфические).
3. Систематический метод анализа. Дробный метод анализа. Способы устранения мешающего влияния ионов.
4. Типы классификации катионов: сульфидная, кислотнo-основная, аммиачно-фосфатная. Реакции обнаружения катионов I–VI аналитических групп по кислотнo-основной классификации.
5. Общая характеристика и классификация методов разделения и концентрирования. Количественные характеристики эффективности разделения и концентрирования (коэффициент разделения, коэффициент концентрирования).
6. Влияние различных факторов на процесс экстракции. Способы осуществления экстракции.
7. Основные понятия, используемые в методе жидкoсть-жидкoстной экстракции. Количественные характеристики экстракционного равновесия.
8. Проба. Виды проб. Отбор пробы и ее усреднение. Причины погрешностей при отборе проб.
9. Разложение пробы. Разложение проб путем растворения, сплавления и озоления. Нежелательные процессы, происходящие при разложении пробы.
10. Понятие об аналитическом сигнале. Эталонные и безэталонные методы количественного анализа. Стандартные вещества и стандартные образцы.
11. Способы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала.
12. Аналитические реакции. Важнейшие характеристики аналитической реакции (избирательность, предел обнаружения).
13. Основные характеристики аналитической методики: предел обнаружения, предел определения, границы определяемых содержаний, чувствительность, воспроизводимость, правильность.
14. Пример статистической обработки и представления результатов анализа. Обнаружение грубых погрешностей (промахов). Сравнение воспроизводимости и средних значений результатов анализа.
15. Понятие «неопределенность измерения» и «погрешность измерения». Виды погрешностей. Основные понятия математической статистики, используемые в аналитической химии.
16. Характеристика мерной посуды, используемой для точного измерения объема жидкости. Очистка мерной посуды и подготовка ее к работе. Правила работы с мерной посудой. Проверка вместимости мерной посуды.

17. Общая характеристика химического равновесия. Константа химического равновесия. Виды констант химического равновесия, используемые в аналитической химии.
18. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора. Зависимость активности сильного электролита от ионной силы раствора.
19. Общие принципы расчета состава равновесных систем. Общая и равновесная концентрации, молярная доля формы вещества. Уравнения материального баланса и электронейтральности. Понятие о способах графического описания равновесий.
20. Важнейшие теории кислот и оснований. Количественное описание силы кислот и оснований
21. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания.
22. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства растворенного вещества. Протонные и апротонные растворители. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам и полярности. Автопротолиз растворителя.
23. Водородный показатель. Расчет pH водных растворов сильных и слабых кислот, а также смесей нескольких кислот.
24. Расчет pH водных растворов сильных и слабых оснований, амфолитов и смесей нескольких оснований.
25. Кислотно-основные буферные растворы. Общая характеристика. Принцип действия. Расчет pH буферного раствора. Буферная емкость.
26. Расчет состава равновесных смесей протолитов при заданном значении pH.
27. Основные понятия, связанные с титриметрическими методами анализа. Классификация титриметрических методов анализа и способов титрования.
28. Титранты и стандартные вещества в титриметрических методах анализа. Способы описания количественного состава растворов. Расчеты в титриметрических методах анализа.
29. Общая характеристика и классификация индикаторов. Кислотно-основные индикаторы. Интервал перехода окраски кислотно-основных индикаторов.
30. Принцип кислотно-основного титрования. Ацидиметрия и алкалиметрия. Приготовление и стандартизация растворов титрантов кислотно-основного титрования.
31. Факторы, влияющие на величину скачка кислотно-основного титрования. Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования.
32. Понятие о кривой титрования. Степень оттитрованности. Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой.
33. Кривые титрования слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой.
34. Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований. Анализ смеси гидроксида и карбоната щелочного металла, смеси карбоната и гидрокарбоната.
35. Титрование в неводных средах. Критерии выбора растворителя для кислотно-основного титрования. Константа титрования.
36. Практическое применение кислотно-основного неводного титрования в фармацевтическом анализе. Растворители, титранты, стандартные вещества и индикаторы.
37. Способы титриметрического определения солей аммония. Определение азота в органических соединениях методом Кьельдаля. Определение борной кислоты.
38. Основные понятия, связанные с комплексными соединениями. Классификация комплексных соединений. Константы равновесия, используемые для характеристики комплексных соединений. Кинетическая устойчивость комплексных соединений.
39. Влияние концентрации реагирующих веществ на комплексообразование. Расчет молярных долей свободных ионов металла и комплексов в равновесной смеси. Функция закомплексованности. Среднее лигандное число.

40. Влияние различных факторов (природа комплексообразователя и лигандов, температура, ионная сила, побочные реакции) на процесс комплексообразования и устойчивость комплексных соединений.

41. Общая характеристика и классификация методов комплексометрического титрования. Меркуриметрическое титрование.

42. Общая характеристика комплексонометрического титрования. Характеристика свойств этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее взаимодействие с катионами металлов. Натрия эдетат.

43. Способы обнаружения конечной точки титрования в комплексонометрии. Металлоиндикаторы. Общая характеристика, классификация, взаимодействие с ионами металлов.

44. Кривая комплексонометрического титрования. Факторы, влияющие на величину скачка титрования.

45. Титранты комплексонометрического титрования. Способы комплексонометрического титрования и его применение в фармацевтическом анализе.

46. Произведение растворимости. Использование произведения растворимости для определения возможности выпадения осадка. Растворимость. Связь ионной и молекулярной растворимости вещества с произведением растворимости.

47. Влияние различных факторов (природа растворяемого вещества и растворителя, температура, ионная сила, присутствие общего иона, побочные реакции) на растворимость малорастворимых электролитов. Общие принципы растворения осадков малорастворимых электролитов.

48. Общая характеристика и классификация методов осадительного титрования. Меркурометрическое титрование.

49. Кривая аргентометрического титрования. Факторы, влияющие на величину скачка титрования. Определяемые вещества.

50. Обнаружение конечной точки аргентометрического титрования: методы Мора, Фольгарда и Фаянса. Титранты аргентометрического титрования и его применение в фармацевтическом анализе. Стандартные вещества.

51. Общая характеристика гравиметрии. Виды гравиметрических определений. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Основные этапы методики гравиметрического определения методом осаждения. Гравиметрия в фармацевтическом анализе.

52. Понятие о механизме образования осадка. Образование первичных центров кристаллизации. Относительное пересыщение и его влияние на характер образующегося осадка. Коллоидная стадия образования малорастворимого соединения.

53. Основные процессы, приводящие к загрязнению осадка. Их причины и способы устранения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА»

Цель работы: провести статистическую обработку результатов химического эксперимента.

Порядок выполнения

Выполнив оценку однородности выборки (необходимо взять значения со всего курса, но не менее восьми) и статистическую обработку результатов количественного определения, представьте в виде среднего значения и полуширины его доверительного интервала

массовую долю аммония хлорида, хлорида (сульфата) цинка, хлорида натрия; йодида калия;

концентрацию раствора щелочи, серебра нитрата;

массу борной кислоты.

Расчеты:

Вывод: _____

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. 2-е изд. Москва : НИЦ ИНФРА-М; Минск : Новое знание, 2020. 542 с.
2. Жебентяев, А. К. Аналитическая химия. Практикум / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2013. 429 с.
3. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2021. 360 с.
4. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа / А. И. Жебентяев. Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2013. 206 с.

Дополнительная

5. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия в вопросах, задачах и тестовых заданиях : пособие для студентов учреждений высш. образования, обучающихся по специальности 1-79 01 08 «Фармация» / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. Витебск : ВГМУ, 2019. 183 с.
6. Харитонов, Ю. А. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ : учеб. пособие / Ю. А. Харитонов, В. Ю. Краснюк, И. И. Григорьева. 8-е изд. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2022. 688 с.
7. Гармаш, А. В. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Химические методы анализа : учеб. пособие / А. В. Гармаш, Ю. М. Глубоков, А. А. Ищенко. Москва : Физматлит, 2019. 456 с.
8. Ищенко, А. А. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 2. Часть 1. Инструментальные методы анализа : учеб. пособие / А. А. Ищенко, М. А. Алов, Н. В. Гольдштрах. Москва : Физматлит, 2019. 472 с.
9. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы : учеб. пособие / Ю. А. Золотов, Т. Н. Шеховцова, К. В. Осолок. 3-е изд. Москва : Лаборатория знаний, 2020. 413 с.
10. Государственная фармакопея Республики Беларусь (ГФ РБ II) : разработана на основе Европейской фармакопеи. В 2 т. Т. 1 : Общие методы контроля качества лекарственных средств / М-во здравоохранения Респ. Беларусь, Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении; под общ. ред. А. А. Шерякова. Молодечно : Победа, 2012. 1220 с.
11. Государственная фармакопея Республики Беларусь (ГФ РБ II) : разработана на основе Европейской фармакопеи. В 2 т. Т. 2 : Контроль качества субстанций для фармацевтического использования и лекарственного растительного сырья / М-во здравоохранения Респ. Беларусь, Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении; под общ. ред. С. И. Марченко. Молодечно : Победа, 2016. 1368 с.
12. Жерносек, А. К. Аналитическая химия для будущих провизоров. В 2 ч. Ч. 1 / А. К. Жерносек, И. Е. Талуть ; под ред. А. И. Жебентяева. Витебск, ВГМУ, 2003. 360 с.
13. Беляцкий, В. Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии / В. Н. Беляцкий. Минск : БГМУ, 2015. 40 с.
14. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. Москва : Химия, 1989. 454 с.

Учебное издание

Беяцкий Владимир Николаевич
Лукашов Роман Игоревич

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум для студентов фармацевтического факультета

В двух частях

Часть 1

3-е издание

Ответственный за выпуск Р. И. Лукашов
Компьютерная вёрстка А. В. Янушкевич

Подписано в печать 03.06.25. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 10,69. Уч.-изд. л. 5,6. Тираж 119 экз. Заказ 384.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный медицинский университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/187 от 24.11.2023.
Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.