

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЧАСТЬ 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

Учебно-методическое пособие
для студентов 1 и 2 курса Института фармации

**КАЗАНЬ
2022**

УДК 615.011.5 (075.8)
ББК 52.81 я 73

Печатается по решению
Центрального координационно-методического совета
Казанского государственного медицинского университета

Авторы:

доцент Института фармации КГМУ МЗ РФ,
к.фарм.н. **Ситенкова А.В.**;
доцент Института фармации КГМУ МЗ РФ,
к.фарм.н. **Ситенков А.Ю.**;
профессор Института фармации КГМУ МЗ РФ,
д.фарм.н. **Абдуллина С.Г.**

Рецензенты:

доцент Института фармации КГМУ МЗ РФ,
к.фарм.н. **Тимергалиева В.Р.**;
заместитель начальника исследовательского отдела
АО «Татхимфармпрепараты» **Насибуллин Ш.Ф.**

Аналитическая химия. Часть 1. Качественный анализ:
учебно-методическое пособие для студентов 1 и 2 курсов Института
фармации / Ситенкова А.В., Ситенков А.Ю., Абдуллина С.Г.;
Казанский государственный медицинский университет Министерства
здравоохранения Российской Федерации. – Казань: Казанский ГМУ,
2022. – 158 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов 1 и 2
курсов Института фармации КГМУ МЗ РФ. Руководство позволит
обучающимся ориентироваться в Рабочей программе по дисциплине
«Аналитическая химия», а также на дистанционном курсе
«Аналитическая химия» образовательного портала Казанского ГМУ.

УДК 615.011.5 (075.8)
ББК 52.81 я 73

© Ситенкова А.В., Ситенков А.Ю., Абдуллина С.Г., 2022
© Казанский государственный медицинский университет, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Планируемые результаты обучения по дисциплине	5
2. Требования к посещаемости	10
3. Текущий контроль	10
4. Промежуточная аттестация	14
5. Структура и содержание дисциплины	15
6. Тезисы лекций, планы занятий и организация самостоятельной работы	17
7. Организация самостоятельной работы обучающихся	130
8. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины	130
9. Список использованных источников	132
Приложения	136

ВВЕДЕНИЕ

Уважаемые обучающиеся!

Вы приступаете к изучению дисциплины «Аналитическая химия» в Институте фармации КГМУ Минздрава России. В ходе освоения данного курса вы сможете сформировать представление о химическом анализе веществ, овладеете навыками проведения качественного и количественного анализа, в том числе с использованием инструментальных методов, приобретете умения грамотно интерпретировать полученные результаты.

Мы надеемся, что изучаемая вами дисциплина даст знания, а также сформирует навыки и умения, необходимые для освоения Фармацевтической химии, одной из профессиональных дисциплин специальности 33.05.01 «Фармация».

Вы будете слушать лекции и посещать лабораторные занятия. Перед выполнением лабораторных работ проводится собеседование и выходной тестовый или письменный контроль, поэтому на занятия следует приходить подготовленными. На лабораторном занятии выполняется практическая работа. Следует ознакомиться и неуклонно соблюдать правила техники безопасности при работе в химической лаборатории. Для организации самостоятельной работы мы подготовили для вас вопросы и задания, которые представлены на дистанционном курсе «Аналитическая химия». Изучение дисциплины заканчивается экзаменом.

Данное учебно-методическое пособие позволит вам ориентироваться в рабочей программе по дисциплине «Аналитическая химия», а также на дистанционном курсе «Аналитическая химия» образовательного портала Казанского ГМУ. Часть 1 данного учебно-методического пособия посвящена изучению раздела «Качественный анализ», часть 2 – изучению раздела «Количественный анализ, часть 3 – изучению раздела «Инструментальные методы анализа».

І. ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Цель и задачи освоения дисциплины

Цель освоения дисциплины «Аналитическая химия» – формирование у студентов системных знаний теоретических основ химического анализа и практических умений и навыков его выполнения.

Задачи освоения дисциплины (модуля):

1. Приобретение теоретических знаний по основным методам анализа химического состава веществ, по методам идентификации и обнаружения, определения и разделения химических элементов, их соединений, а также методам установления химического строения соединений.

2. Формирование умения организовывать и выполнять качественный и количественный анализ веществ с использованием современных химических и физико-химических методов.

3. Закрепление теоретических знаний по основам общей неорганической химии, органической химии, физической и коллоидной химии, физике и математике.

Изучение дисциплины направлено на **формирование следующих компетенций:**

Наименование категории (группы) общепрофессиональных компетенций	Код и наименование компетенции	Код и наименование индикатора (индикаторов) достижения компетенции	Результаты обучения
Профессиональная методология	ОПК-1 Способен использовать основные биологические, физико-химические, химические, математические методы для разработки, исследований и экспертизы лекарственных средств, изготовления лекарственных препаратов	ОПК-1 (ИД 2) Применяет основные физико-химические и химические методы анализа для разработки, исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов	Знать: методы, приемы и способы выполнения химического и физико-химического анализа для разработки, исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов

		<p>ОПК-1 (ИД-4) Применяет математические методы и осуществляет математическую обработку данных, полученных в ходе разработки лекарственных средств, а также исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов</p>	<p>Уметь: проводить аналитические реакции качественного анализа, титриметрические и физико-химические методы для количественного анализа</p> <p>Владеть: основные приемами для проведения физико-химические и химические методы анализа для разработки, исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов</p> <p>Знать: математические методы и приемы статистической обработки данных, полученных в ходе разработки лекарственных средств, а также исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов</p> <p>Уметь: Проводить статистическую обработку полученных результатов в ходе разработки</p>
--	--	--	---

			<p>лекарственных средств, а также исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов</p> <p>Владеть: математическими методами и приемами статистической обработки данных, полученных в ходе разработки лекарственных средств, а также исследований и экспертизы лекарственных средств, лекарственного растительного сырья и биологических объектов</p>
<p>Обязательные профессиональные компетенции. Задачи профессиональной деятельности</p>	<p>Код и наименование компетенции</p>	<p>Код и наименование индикатора (индикаторов) достижения компетенции</p>	<p>Результаты обучения</p>
<p>Мониторинг качества, эффективности и безопасности лекарственных средств</p>	<p>ПК-4 Способен участвовать в мониторинге качества, эффективности и безопасности лекарственных средств и лекарственного растительного сырья</p>	<p>ПК 4 (ИД 2) Осуществляет контроль за приготовлением реактивов и титрованных растворов</p>	<p>Знать: основные принципы приготовления титрованных растворов и реактивов, методы контроля за приготовлением титрованных растворов и реактивов Уметь: готовить титрованные растворы и реактивы и проводить контроль за их</p>

		<p>ПК 4 (ИД 3) Стандартизует приготовленные титрованные растворы</p>	<p>изготовлением Владеть: основными принципами приготовления титрованных растворов и реактивов, методами контроля за приготовлением титрованных растворов и реактивов</p> <p>Знать: приемы стандартизации титрованных растворов Уметь: проводить стандартизацию титрованных растворов Владеть: приемами стандартизации титрованных растворов</p>
<p>Фармацевтическая разработка</p>	<p>ПК-10 Способен разрабатывать методику контроля качества</p>	<p>ПК 10 (ИД 1) Выбирает адекватные методы анализа для контроля качества</p>	<p>Знать: химические и физико-химические методы качественного и количественного анализа, принципы выбора адекватных методов анализа для контроля качества Уметь: выбирать адекватные методы анализа для контроля качества Владеть: химическими и физико- химическими методами качественного и количественного анализа, принципами выбора адекватных</p>

		<p>ПК 10 (ИД 2) Разрабатывает методику анализа</p>	<p>методов анализа для контроля качества</p> <p>Знать: принципы разработки методик количественного анализа Уметь: разрабатывать методики анализа Владеть: принципами разработки методик анализа</p>
		<p>ПК 10 (ИД 3) Проводит валидацию методики и интерпретацию результатов</p>	<p>Знать: принципы валидации методик и интерпретации результатов анализа Уметь: проводить валидацию методики и интерпретацию результатов анализа Владеть: принципами валидации методик и интерпретации результатов анализа</p>
		<p>ПК 10 (ИД 4) Проводит анализ образцов и статистическую обработку результатов</p>	<p>Знать: принципы статистической обработки результатов анализа Уметь: проводить анализ образцов и статистическую обработку результатов Владеть: принципами статистической обработки результатов анализа</p>

II. ТРЕБОВАНИЯ К ПОСЕЩАЕМОСТИ

Ожидается, что вы будете посещать все учебные мероприятия. Присутствие будет фиксироваться в журналах лекций и лабораторных работ. В случае заболевания или других причин, по которым вы не сможете присутствовать на занятиях, вы должны поставить в известность преподавателя, предоставить медицинскую справку. Отработка пропущенных лекций проводится на образовательном портале. Отработка пропущенных практических занятий потребует выполнения всех видов заданий, выполненных согласно программе дисциплины на этих занятиях. Для этого надо предупредить лаборанта, чтобы он подготовил задание. Студенты, которые пропустили более 50% занятий, должны будут пройти дисциплину повторно.

III. ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ

Виды текущего контроля:

РЗ	Решение задач	Т	Тестовый контроль
С	Собеседование (устный опрос)	К	коллоквиум
ПР	Практическая работа	ПН	Практические навыки
ПЗ	Практическая задача		

Критерии оценки фонда оценочных средств

Критерии оценки тестового контроля:

90-100% – оценка *«отлично»*

80-89% – оценка *«хорошо»*

70-79% – оценка *«удовлетворительно»*

Менее 70% правильных ответов – оценка *«неудовлетворительно»*.

Критерии оценки собеседования:

«Отлично» (10 баллов) ставится за такие знания, когда студент обнаруживает усвоение всего объема программного материала, выделяет главные положения в изученном материале, не допускает ошибок в воспроизведении изученного материала и не затрудняется при ответах на видоизмененные вопросы.

«Отлично» (9 баллов) ставится за знания, когда студент знает весь изученный материал, не допускает серьезных ошибок, легко

устраняет отдельные неточности с помощью дополнительных вопросов, отвечает без особых затруднений на вопросы преподавателя.

«Хорошо» (8 баллов) ставится за знания, когда студент в целом хорошо знает изученный материал, отвечает, как правило, без особых затруднений на вопросы преподавателя, но допускает отдельные неточности и затруднения в ответах на вопросы преподавателя.

«Удовлетворительно» (7 баллов) ставится за знания, когда студент обнаруживает усвоение основного материала, но испытывает затруднение при его самостоятельном воспроизведении и требует дополнительных и уточняющих вопросов преподавателя, предпочитает отвечать на вопросы, воспроизводящего характера и испытывает затруднение при ответах на видоизмененные вопросы.

«Неудовлетворительно» (6 баллов и менее) ставится, когда у студента имеются фрагментарные представления об изученном материале и большая часть материала не усвоена, либо за полное незнание студентом пройденного материала.

Критерии оценки решения задач:

«Отлично» (10 баллов) ставится за знания, когда студент в полном объеме решил задачу, привел правильный и развернутый ответ.

«Отлично» (9 баллов) ставится за знания, когда студент в полном объеме решил задачу, привел правильный и развернутый ответ, но в ответе или решении были отдельные неточности.

«Хорошо» (8 баллов) ставится за знания, когда студент решил задачу, привел правильный или частично правильный и неполный ответ, в ответе или решении были незначительные ошибки.

«Удовлетворительно» (7 баллов) ставится за знания, когда студент решил задачу, привел правильный или частично правильный и неполный ответ, в ответе или решении были существенные ошибки.

«Неудовлетворительно» (6 баллов и менее) ставится, когда студент не решил задачу или в ответе были незначительные фрагменты правильного решения.

Критерии оценки коллоквиума:

«Отлично» (90-100 баллов) – студент знает весь изученный материал, не допускает серьезных ошибок, легко устраняет отдельные неточности с помощью дополнительных вопросов, отвечает без особых затруднений на вопросы преподавателя.

«Хорошо» (80-89 баллов) – студент, в целом, хорошо знает изученный материал, отвечает, как правило, без особых затруднений на вопросы преподавателя, но допускает отдельные неточности и затруднения в ответах на вопросы преподавателя.

«Удовлетворительно» (70-79 баллов) – студент обнаруживает усвоение основного материала, но испытывает затруднение при его самостоятельном воспроизведении и требует дополнительных и уточняющих вопросов преподавателя, предпочитает отвечать на вопросы, воспроизводящего характера и испытывает затруднение при ответах на видоизмененные вопросы.

«Неудовлетворительно» (менее 70 баллов) – у студента имеются фрагментарные представления об изученном материале и большая часть материала не усвоена, либо за полное незнание студентом

Критерии оценки практической работы:

Оценивается самостоятельность при выполнении практической работы, активность работы в аудитории, правильность выполнения заданий, уровень подготовки к занятиям. Указывается диапазон баллов в алгоритме ответа к заданию.

Описание шкалы оценивания практических занятий:

- «отлично» (9-10 баллов);
- «хорошо» (8 баллов);
- «удовлетворительно» (7 баллов);
- «неудовлетворительно» (6 баллов и менее).

«Отлично» (10 баллов) ставится за такие знания, когда студент обнаруживает усвоение всего объема программного материала, выделяет главные положения в изученном материале, не допускает ошибок в воспроизведении изученного материала и не затрудняется при ответах на видоизмененные вопросы.

«Отлично» (9 баллов) ставится за знания, когда студент знает весь изученный материал, не допускает серьезных ошибок, легко устраняет отдельные неточности с помощью дополнительных вопросов, отвечает без особых затруднений на вопросы преподавателя.

«Хорошо» (8 баллов) ставится за знания, когда студент в целом хорошо знает изученный материал, отвечает, как правило, без особых затруднений на вопросы преподавателя, но допускает отдельные неточности и затруднения в ответах на вопросы преподавателя.

«Удовлетворительно» (7 баллов) ставится за знания, когда студент обнаруживает усвоение основного материала, но испытывает затруднение при его самостоятельном воспроизведении и требует дополнительных и уточняющих вопросов преподавателя, предпочитает отвечать на вопросы, воспроизводящего характера и испытывает затруднение при ответах на видоизмененные вопросы.

«Неудовлетворительно» (6 баллов и менее) ставится, когда у студента имеются фрагментарные представления об изученном материале и большая часть материала не усвоена, либо за полное незнание студентом пройденного материала.

Студентам предлагаются задачи различной степени сложности с профессионально-ориентированной ситуацией. Обучающиеся анализируют ситуацию, ищут варианты решения проблемы, предлагают и обосновывают оптимальные пути решения.

Описание шкалы оценивания практической задачи:

«Отлично» (90-100 баллов) – ответ по практической задаче верен, научно аргументирован, со ссылками на пройденные темы.

«Хорошо» (80-89 баллов) – ответ по практической задаче верен, научно аргументирован, но без ссылок на пройденные темы.

«Удовлетворительно» (70-79 баллов) – ответ по практической задаче верен, но не аргументирован, либо ответ неверен, но представлена попытка обосновать его с альтернативных научных позиций, пройденных в курсе.

«Неудовлетворительно» (0-69 баллов) – ответ по практической задаче неверен и не аргументирован.

Критерии оценки практических навыков:

«Отлично» (10 баллов) ставится за способность в полном объеме применять навыки техники химических экспериментов, проведения пробирочных реакций, навыки работы с химической посудой и простейшими приборами; простейшие операции при выполнении качественного и количественного анализа; важнейшие навыки по постановке и проведению качественных реакций с органическими соединениями.

«Отлично» (9 баллов) ставится за способность в полном объеме, с незначительными неточностями, применять навыки техники химических экспериментов, проведения пробирочных реакций, навыки работы с химической посудой и простейшими приборами; простейшие операции при выполнении качественного и

количественного анализа; важнейшие навыки по постановке и проведению качественных реакций с органическими соединениями.

«Хорошо» (8 баллов) ставится за способность не в полной мере применять навыки техники химических экспериментов, проведения пробирочных реакций, навыки работы с химической посудой и простейшими приборами; простейшие операции при выполнении качественного и количественного анализа; важнейшие навыки по постановке и проведению качественных реакций с органическими соединениями.

«Удовлетворительно» (7 баллов) ставится за способность частично применять навыки техники химических экспериментов, проведения пробирочных реакций, навыки работы с химической посудой и простейшими приборами; простейшие операции при выполнении качественного и количественного анализа; важнейшие навыки по постановке и проведению качественных реакций с органическими соединениями.

«Неудовлетворительно» (6 баллов и менее) ставится за неумение и фрагментарные умения применять навыки техники химических экспериментов, проведения пробирочных реакций, навыки работы с химической посудой и простейшими приборами; простейшие операции при выполнении качественного и количественного анализа; важнейшие навыки по постановке и проведению качественных реакций с органическими соединениями.

IV. ПРОМЕЖУТОЧНАЯ АТТЕСТАЦИЯ

Промежуточная аттестация – экзамен – проводится письменно.

Посещаемость лекций, результаты коллоквиумов, текущая оценка на занятии (в виде средней арифметической), экзамена учитываются при выведении рейтинга студента.

Критерии оценки экзамена:

Экзаменационный билет включает 10 вопросов по 10 баллов каждый, всего 100 баллов. Билет включает теоретические вопросы, задачи и фармакопейные реакции.

90-100 баллов – ответ на билет дан в полном объеме.

80-89 баллов – ответ на билет дан, но встречаются небольшие неточности или вопрос освещен не в полной мере.

70-79 баллов – ответ на билет дан, но допущены негрубые ошибки.

Менее 70 баллов – нет ответа на билет или ответ содержит грубые ошибки.

V. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

№	Разделы / темы дисциплины	Общ. труд. (в час.)	Виды учебных занятий, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоёмкость (часы)			Формы текущего контроля успеваемости
			Аудиторные учебные занятия		Самостоятельная работа обучающихся	
			Лекции	Практ. занят		
	Раздел 1. Общие теоретические основы аналитической химии. Качественный анализ	131	14	55	62	
1.	Тема 1.1. Предмет и основное содержание аналитической химии. Правила работы в лаборатории. Аналитическая классификация катионов по группам. Катионы I-III аналитических групп.	11	1	5	5	С, ПР
2.	Тема 1.2. Чувствительность аналитических реакций. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп.	11	1	5	5	С, РЗ, ПР
3.	Тема 1.3. Основные положения растворов электролитов, используемые в аналитической химии. Закон действующих масс и его применение в аналитической химии. Гетерогенные равновесия.	13	2	5	6	С, РЗ, ПР
4.	Контроль №1 по темам 1.1. – 1.3.	11	-	5	6	К
5.	Тема 1.4. Кислотно-основное (протолитическое) равновесие. Катионы IV-VI аналитических групп.	13	2	5	6	С, РЗ, ПР
6.	Тема 1.5. Гидролиз солей. Буферные системы (растворы). Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп.	13	2	5	6	С, РЗ, ПР
7.	Контроль №2 по темам 1.5. – 1.6.	11	-	5	6	К

8.	Тема 1.6. Окислительно-восстановительные системы. Анионы I аналитической группы	12	2	5	5	С, РЗ, ПР
9	Тема 1.7. Равновесия в растворах комплексных соединений. Анионы II и III аналитических групп. Анализ смеси анионов I-III аналитических групп	13	2	5	6	С, РЗ, ПР,
10.	Тема 1.8. Методы разделения и концентрирования веществ. Экстракция. Хроматографические (неинструментальные) методы.	12	2	5	5	С, РЗ, ПР
11.	Контроль №3 по темам 1.6. – 1.8.	11	-	5	6	К
	Раздел 2. Количественный анализ	100	14	53	33	
12.	Тема 2.1. Основы титриметрического анализа. Статистическая обработка результатов анализа	13	2	5	6	С, РЗ, ПР
13.	Тема 2.2. Кислотно-основное титрование. Кривые кислотно-основного титрования	13	2	5	6	С, РЗ, ПР
14.	Тема 2.3. Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования. Титрование в неводных средах	12	2	5	5	С, РЗ, ПР
15.	Контроль №4 по темам 2.1. – 2.3.	11	-	5	6	К
	Итого за 2 семестр	180	20	75	85	
16.	Тема 2.4. Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия. Дихроматометрия. Иодиметрия. Иодометрия.	12	2	8	2	С, РЗ, ПР
17.	Тема 2.5. Йодатометрия. Иодхлорметрия. Броматометрия. Бромометрия. Цериметрия. Нитритометрия.	12	2	8	2	С, РЗ, ПР
18.	Тема 2.6. Осадительное титрование. Аргентометрия. Роданометрия.	7	2	4	1	С, РЗ, ПР
19.	Тема 2.7. Комплексиметрическое титрование.	8	2	4	2	С, РЗ, ПР
20.	Учебно-исследовательская работа студента	6	-	5	1	С, ПР
21.	Контроль №5 по темам 2.4. – 2.7.	6	-	4	2	К
	Раздел 3. Инструментальные методы анализа.	52	10	32	10	

22.	Тема 3.1. Оптические методы анализа. Рефрактометрия.	7	2	4	1	С, РЗ, ПР
23.	Тема 3.2. Фотоколориметрия.	6	1	4	1	С, РЗ, ПР
24.	Тема 3.3. Спектрофотометрия.	6	1	4	1	С, РЗ, ПР
25.	Тема 3.4. Электрохимические методы анализа. Кондуктометрия. Потенциометрия. Полярография. Кулонометрия.	11	2	8	1	С, РЗ, ПР
26.	Тема 3.5. Хроматографические методы анализа. Ионообменная хроматография.	7	2	4	1	С, РЗ, ПР
27.	Тема 3.6. Газовая и жидкостная хроматография.	7	2	4	1	С, РЗ, ПР
28.	Контроль №6 по темам 3.1. – 3.6.	4	-	2	2	К
29.	Итоговый контроль	4	-	2	2	Т
	Итого за 3 семестр	108	18	70	20	
	Итого за 2 и 3 семестр:	288	38	145	105	
	Экзамен	36				
	ВСЕГО:	324	38	145	105	36 экзамен

VI. ТЕЗИСЫ ЛЕКЦИЙ, ПЛАНЫ ЗАНЯТИЙ И ОРГАНИЗАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

II СЕМЕСТР

РАЗДЕЛ 1. ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.

Тема 1.1. Предмет и основное содержание аналитической химии. Правила работы в лаборатории. Аналитическая классификация катионов по группам. Катионы I-III аналитических групп

Лекция №1 (1 ч.)

Содержание: Предмет и основное содержание аналитической химии. Химический анализ. Основные понятия: метод и методика анализа, качественный и количественный анализ, фармацевтический анализ. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции. Типы аналитических реакций и реагентов.

Тезисы

Аналитическая химия – наука о методах определения состава и структуры химических систем.

Аналитическая химия – раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

Анализ – процедура получения опытным путем данных о химическом составе вещества.

Качественный анализ – обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца.

Количественный анализ – определение концентраций или масс компонентов анализируемого образца.

Дробный анализ – обнаружение иона или вещества с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы.

Систематический анализ – разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона.

Элементный анализ – качественный и количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

Функциональный анализ – открытие и определение различных функциональных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ и др.).

Молекулярный анализ – открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества.

Фазовый анализ – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

Таблица 1.

Масштабы аналитического эксперимента

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	$> 0,1$	$10 - 10^3$
Полумикроанализ	$0,01 - 0,1$	$10^{-1} - 10$
Микроанализ	$< 0,01$	$10^{-2} - 1$
Субмикроанализ	$10^{-4} - 10^{-3}$	$< 10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$< 10^{-4}$	$< 10^{-3}$

Метод анализа – краткое изложение принципов, положенных в основу анализа вещества (без указания определяемого компонента и объекта).

Методика анализа – подробное описание анализа данного объекта с использованием выбранного метода.

Аналитическая реакция – химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

Аналитические признаки – свойства анализируемого вещества, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов (цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением, в результате чего появляются полосы поглощения в ультрафиолетовой, инфракрасной и видимой областях спектра).

Качественный анализ катионов

В основу аналитической классификации катионов по группам положено их сходство или различие к действию аналитических реагентов и свойств образующихся продуктов реакции (растворимость в воде, кислотах и щелочах, растворах некоторых реагентов, способность к комплексообразованию, окислительно-восстановительные свойства). Существуют аммиачно-фосфатная, сульфидная, кислотнo-основная классификации. Согласно кислотнo-основной классификации, все катионы делятся на шесть аналитических групп (табл. 2).

Таблица 2.

Кислотно-основная классификация катионов

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика групп
I	K^+, Na^+, NH_4^+	Нет	Хлориды, сульфаты и гидроксиды хорошо растворимы в воде
II	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	Раствор HCl	Образуются нерастворимые в воде хлориды
III	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	Раствор H_2SO_4	Образуются нерастворимые в воде сульфаты
IV	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Cr^{3+}$	Раствор NaOH в присутствии H_2O_2	Образуются амфотерные гидроксиды, растворимые в избытке NaOH

V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Раствор NaOH или раствор аммиака (25%)	Образуются гидроксиды, нерастворимые в избытке щелочи
VI	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Раствор аммиака (25%)	Образуются растворимые в избытке реагента комплексные соединения – аммиакаты

Практическое занятие №1 (5 ч.)

Основные вопросы для обсуждения: Предмет и основное содержание аналитической химии. Химический анализ. Основные понятия: метод и методика анализа, качественный и количественный анализ, фармацевтический анализ. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции. Типы аналитических реакций и реагентов. Собеседование. Правила работы и техника безопасности в химической лаборатории. Общие требования к выполнению лабораторных работ и оформлению лабораторного журнала. Аммиачно-фосфатная, сульфидная и кислотно-основная классификации катионов. Аналитические реакции катионов 1-3 аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Цель занятия: закрепить основы теоретических знаний, расширить знания обучающихся об основных понятиях аналитической химии, качественных реакциях катионов 1-3 аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Технологическая карта занятия:

1	Организационный момент (проверка присутствия, рассадка по практическим работам)	5 мин
2	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по теоретической части. Устное собеседование.	30 мин
3	Инструктаж по технике безопасности при работе в лаборатории аналитической химии.	30 мин
4	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по практической работе. Устное собеседование.	40 мин
5	Проверка готовности к выполнению практической работы. Помощь преподавателя при выполнении и оформлении практической работы.	10 мин
6	Выполнение студентами практической работы: аналитические реакции катионов 1-3 аналитических групп по кислотно-основной классификации. Оформление практической работы.	70 мин
7	Доклад преподавателю о проделанной студентом работе и ее результатах. Общее обсуждение результатов.	30 мин

Форма текущего контроля: собеседование, практическая работа.

Техника безопасности в лаборатории аналитической химии

Большинство применяемых в аналитической химии веществ являются в той или иной степени токсичными, поэтому работать с ними следует осторожно, с соблюдением общих правил работы в химической лаборатории.

Приступать к выполнению какого-либо опыта следует после тщательного ознакомления с его описанием и подготовки необходимой посуды, оборудования и материалов. На рабочем столе, кроме этого, может находиться только лабораторный журнал для записи результатов работы.

Работу с летучими, огне- и взрывоопасными веществами, а также выпаривание растворов и прокаливание летучих соединений следует выполнять только в вытяжном шкафу, окна которого должны быть подняты на высоту, удобную для работы, но не более чем на одну треть. Недопустимо работать с воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, спирт и т.д.) и хранить их вблизи зажженной спиртовки. Нагревание их можно проводить только на водяной бане!

Если горючая жидкость разлилась по столу или по полу, её тушат сухим песком или одеялом. Никогда не следует задувать пламя. Пробирки с растворами нельзя нагревать в открытом пламени спиртовки. Их нагревание производится на водяной бане.

При работе со спиртовкой следует помнить, что нельзя зажигать спиртовку от другой горячей спиртовки и переносить горящую спиртовку. Тушат спиртовку только колпачком.

Концентрированными кислотами и концентрированными растворами щелочей следует пользоваться только под тягой. Остатки их выливают в специальную посуду в вытяжном шкафу.

Нельзя оставлять без надзора нагревательные и электрические приборы. Следует строго соблюдать правила работы с электроприборами (центрифугой, сушильным шкафом и др.).

Перед уходом из лаборатории обязательно проверить водопроводные краны (ни в коем случае не оставлять их открытыми), выключить электроприборы и электрический свет.

ЗАПРЕЩАЕТСЯ:

- Принимать пищу и пробовать вещества на вкус.
- При определении запаха вещества низко наклоняться над склянкой или подносить пробирку близко к лицу.
- Брать вещества руками.
- Оставлять неубранными рассыпанные или пролитые реактивы.
- Выливать или высыпать избыток реактивов в склянки и банки, из которых они взяты.
- Оставлять открытыми банки и склянки.
- Менять пробки у банок и склянок.
- Брать одной и той же пипеткой или одним и тем же шпателем разные вещества.

Меры неотложной помощи при несчастных случаях

При легких термических ожогах обожженное место смазывают глицерином или прикладывают вату, смоченную спиртом. На более сильные ожоги сразу же накладывают вату или марлю, обильно смоченную 3%-м раствором танина, таким образом обычно удается успокоить боль.

При попадании на кожу или одежду кислот и щелочей необходимо обмыть пораженное место большим количеством воды, затем 3%-м раствором натрия гидрокарбоната (при попадании кислоты) или 1-2%-м раствором уксусной кислоты (при попадании щелочи). При сильных ожогах кислотами и щелочами после обмывания водой на обожженное место накладывают повязку, смоченную одним из указанных растворов, применяемых при ожогах. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза их промывают водой, а затем 3%-м раствором натрия гидрокарбоната (если попала кислота) или насыщенным раствором борной кислоты (если попала щелочь).

При порезах стеклом удаляют из ранки осколок стекла, обрабатывают раствором йода и перевязывают.

Студенты, работающие в лаборатории, должны знать места расположения противопожарных средств и аптечки.

При любом несчастном случае студенты должны немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту.

Практическая работа №1.

Аналитические реакции катионов 1-3 аналитических групп

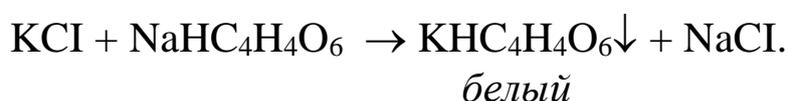
КАТИОНЫ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ K^+ , Na^+ , NH_4^+

Группового реагента нет.

Катионы I группы образуют соединения, хорошо растворимые в воде, и по всем аналитическим классификациям их относят к группе, не имеющей группового реактива. В растворах катионы I группы бесцветны, окраска их соединений обуславливается цветом аниона (хромат-, дихромат-, перманганат-ионами). Катионы I группы образуют малорастворимые соединения только с некоторыми анионами большого радиуса, например хлорат-, гексанитрокобальтат-ионами. Они также дают осадки с некоторыми органическими реагентами, имеющими крупную, легко деформируемую молекулу. В реакции комплексообразования катионы I группы не вступают, так как имеют малый заряд и слабую поляризирующую способность, но могут входить во внешнюю сферу комплексов. Ионы Na^+ и K^+ не вступают в реакции окисления-восстановления, а NH_4^+ вступает, изменяя степень окисления азота от -3 до +5. Гидроксиды калия и натрия – сильные основания, в растворах полностью ионизированы. Калиевые и натриевые соли слабых кислот подвергаются гидролизу, и их растворы имеют $pH > 7$. Соли же их, образованные сильными кислотами, не подвергаются гидролизу, и растворы их имеют нейтральную реакцию. Гидроксид аммония (раствор аммиака в воде) – слабое основание, поэтому растворы солей аммония, образованные сильными кислотами, имеют $pH < 7$ (благодаря гидролизу). Соли аммония, в отличие от солей калия и натрия, разлагаются при нагревании. Это свойство используется для удаления катионов NH_4^+ (прокаливанием). Соли калия и натрия окрашивают бесцветное пламя горелки, что также широко применяется для их идентификации.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КАЛИЯ

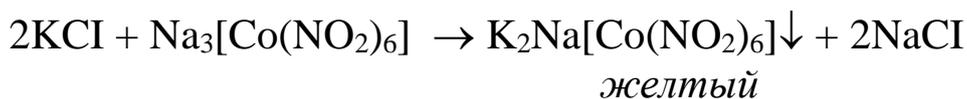
Реакция 1.1 (фармакопейная) с гидротартратом натрия. В пробирку помещают 5-6 капель раствора хлорида калия, добавляют столько же капель раствора гидротартрата натрия. При охлаждении и потирании стеклянной палочкой о стенки пробирки выпадает белый кристаллический осадок:



Осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах, а также при нагревании и нерастворим в уксусной кислоте.

Мешают катионы NH_4^+ .

Реакция 1.2 (фармакопейная) с гексанитрокобальтатом (III) натрия. В пробирку помещают 4-5 капель раствора хлорида калия, добавляют 1-2 капли раствора гексанитрокобальтат (III) натрия. Образуется желтый кристаллический осадок:



Осадок растворим в сильных кислотах (образование нестойкой, быстро разлагающейся кислоты $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$), в щелочах разлагается с выделением осадка $\text{Co}(\text{OH})_3$ бурого цвета, нерастворим в уксусной кислоте.

Мешают катионы NH_4^+ .

Реакция 1.3 (фармакопейная) – проба на окрашивание пламени. На кончике графитового стержня (или на нихромовой либо платиновой проволоке) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов KCl. Пламя окрашивается солями калия в фиолетовый цвет, а при рассматривании через синее стекло – в пурпурно-красный.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ

Реакция 1.4 (фармакопейная) с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора гидроксида натрия и нагревают раствор на водяной бане. Над раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу (или универсальную индикаторную бумагу), не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания на бумагу капелек щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают влажную красную лакмусовую бумагу в синий цвет:



Реакция 1.5 (фармакопейная) с реактивом Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$). В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли аммония и прибавляют 2-3 капли реактива Несслера. Образуется аморфный красно-бурый осадок:

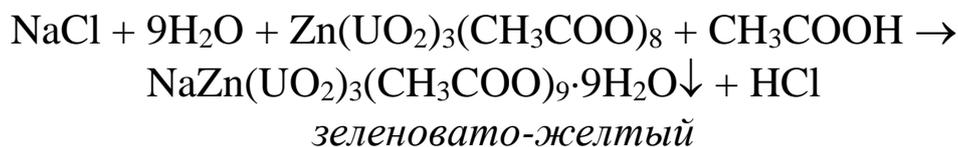


Реакция очень чувствительна. Она обычно рекомендуется для определения *следовых количеств* ионов аммония, так как в присутствии избытка аммонийных солей осадок может раствориться. Реакцию лучше проводить на часовом стекле.

Реагенты, применяемые для обнаружения ионов аммония, не вступают во взаимодействие с другими катионами I группы.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ НАТРИЯ

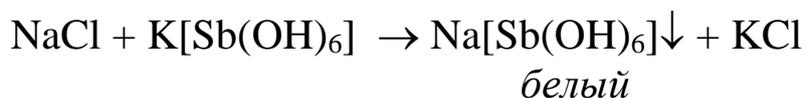
Реакция 1.6 с цинкуранилацетатом. На предметное стекло наносят каплю раствора хлорида натрия, слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата. Через 2-3 мин. наблюдают под микроскопом образование зеленовато-желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов:



Мешают катионы K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Реакция 1.7 (фармакопейная) – проба на окрашивание пламени. В пламя газовой горелки вносят несколько кристалликов NaCl. Пламя окрашивается в ярко-желтый цвет.

Реакция 1.8 (фармакопейная) с гексагидроксостибатом (V) калия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора хлорида натрия и 2-3 капли раствора гексагидроксостибата (V) калия (калия пироантимонат). Смесь выдерживают несколько минут, а для ускорения реакции пробирку с содержимым охлаждают и протирают её внутренние стенки палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок:



Осадок разлагается при действии кислот с образованием аморфного осадка метасурьмяной кислоты HSbO_3 , при действии щелочи осадок растворяется с образованием Na_3SbO_4 .

Мешают катионы NH_4^+ .

КАТИОНЫ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

Групповой реагент – 2 М хлористоводородная кислота.

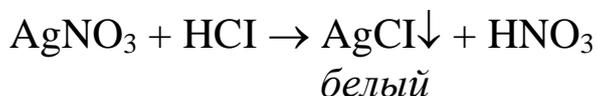
Вторая группа катионов – хлоридная группа, которая включает катионы серебра (I), свинца (II), комплексный катион ртути (меркуроион), образующие малорастворимые хлориды. При осаждении катионов 2 группы следует избегать использования избытка концентрированной соляной кислоты, так как могут образоваться растворимые комплексные соединения $\text{H}[\text{AgCl}_2]$, $\text{H}[\text{PbCl}_3]$. При температуре воды 100°C растворимость хлорида свинца увеличивается в 3 раза, в то время как растворимость хлорида серебра и хлорида ртути практически остается прежней. Это свойство используется для отделения катиона свинца от катиона серебра и меркуроиона. Необходимо учитывать, что из-за значительной растворимости хлорида свинца в холодной воде, ион свинца (II) не удастся полностью осадить действием соляной кислоты.

Хлорид серебра хорошо растворим под действием аммиака с образованием комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, в то время как хлорид ртути (I) при взаимодействии с раствором аммиака образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый хлорид меркураммония и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет.

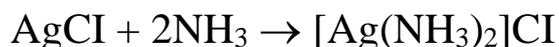
Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} в водных растворах бесцветны. Степень их окисления легко изменяется под действием окислителей и восстановителей. Из их солей в воде нерастворимы, кроме хлоридов, также сульфаты, сульфиды, йодиды, бромиды, хроматы, оксалаты, фосфаты и карбонаты, растворимы нитраты и ацетаты. При действии щелочей на Ag^+ и Hg_2^{2+} образуются гидроксиды, быстро разлагающиеся на оксиды Ag_2O , Hg_2O и воду. Pb^{2+} с щелочами образует белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, обладающий амфотерными свойствами.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА

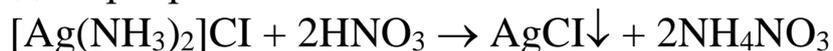
Реакция 2.1 (фармакопейная) с хлористоводородной кислотой.
В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра и столько же капель 2 М хлористоводородной кислоты. Выпадает белый осадок хлорида серебра:



Осадок хлорида серебра чернеет на свету вследствие разложения и выделения металлического серебра. Осадок нерастворим в сильных кислотах, но растворяется в избытке раствора аммиака с образованием бесцветного комплексного соединения хлорида диамминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



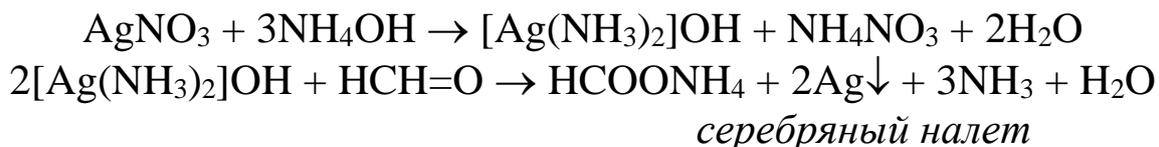
При подкислении раствора этого комплекса вновь выпадает осадок хлорида серебра:



Мешают катионы Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

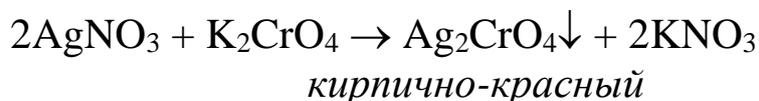
Реакция 2.2 (фармакопейная) с растворимыми хлоридами, бромидами, йодидами. Берут три пробирки. В одну пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида натрия, в другую – столько же капель раствора бромида натрия, в третью – столько же капель раствора йодида калия. В каждую пробирку добавляют по 3-5 капель раствора нитрата серебра. Наблюдается выпадение осадков: AgCl (белый), AgBr (желтоватый), AgI (желтый). Испытывают растворимость осадков, прибавляя в каждую пробирку по 5-10 капель концентрированного раствора аммиака. При этом осадок AgCl растворяется полностью, осадок AgBr – частично, осадок AgI – не растворяется. Раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ из первой пробирки делят примерно на две равные части. В одну из них прибавляют несколько капель раствора азотной кислоты, в другую – несколько капель раствора йодида калия. Наблюдается выпадение осадков AgCl и AgI соответственно.

Реакция 2.3 (фармакопейная) с формальдегидом (реакция серебряного зеркала). В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра, добавляют раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка, прибавляют 1-2 капли раствора формальдегида и подогревают. На стенках пробирки наблюдается образование налета металлического серебра:



Мешают катионы Hg_2^{2+} .

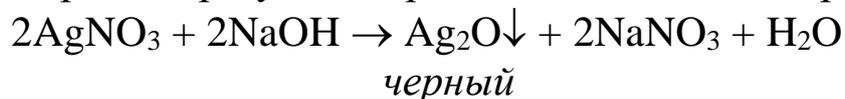
Реакция 2.4 с хроматом калия. В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра и 2-3 капли раствора хромата калия. Образуется кирпично-красный осадок:



Осадок растворяется в азотной кислоте и в растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{CrO}_4$.

Мешают катионы Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

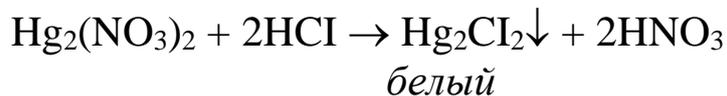
Реакция 2.5 с гидроксидами. В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра и прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Образуется черный осадок оксида серебра:



Мешают катионы Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} .

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ РТУТИ (I)

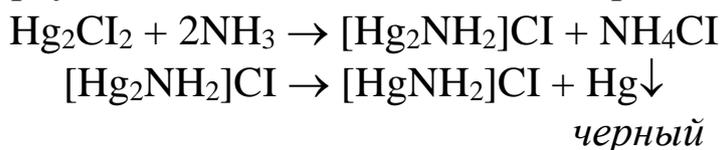
Реакция 2.6 с хлористоводородной кислотой. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли ртути (I) и прибавляют 2-3 капли 2 М раствора хлористоводородной кислоты. Образуется осадок каломели белого цвета:



Белый осадок каломели чернеет на свету вследствие разложения с выделением металлической ртути:



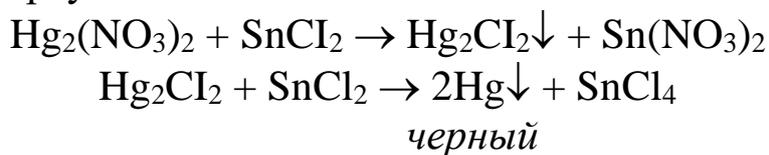
При взаимодействии с раствором аммиака каломель Hg_2Cl_2 образует $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$, который разлагается на $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ и металлическую ртуть, вследствие чего осадок чернеет:



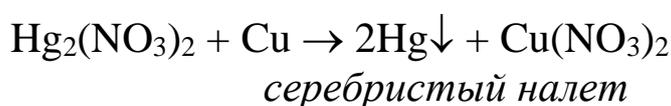
Мешают катионы Pb^{2+} , Ag^+ .

Реакция 2.7 восстановления ионов ртути (I) до металлической ртути:

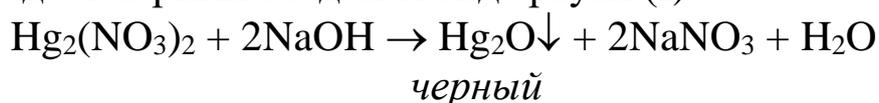
а) хлоридом олова (II). В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли ртути (I) и прибавляют 3-4 капли раствора SnCl₂. Выпадает белый осадок каломели, постепенно чернеющий за счет выделения металлической ртути:



б) металлической медью. На медную поверхность (например, на медную монету) наносят каплю раствора нитрата ртути (I). Через некоторое время на поверхности появляется серебристый налет металлической ртути:

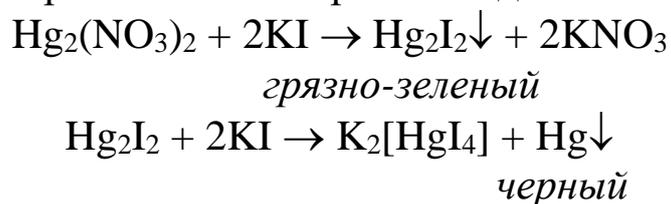


Реакция 2.8 с гидроксидами. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли ртути и 1-2 капли раствора гидроксида натрия или калия. Выпадает черный осадок оксида ртути (I):

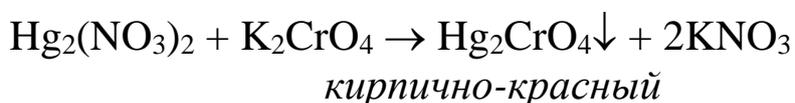


Осадок растворяется в азотной и концентрированной уксусной кислотах.

Реакция 2.9 с йодидами. В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата ртути (I) и прибавляют 1 каплю раствора йодида калия. Выпадает осадок грязно-зеленого цвета. Добавляют избыток (5-10 капель) раствора йодида калия. На дне пробирки под бесцветным раствором остается черный осадок металлической ртути:



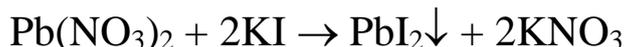
Реакция 2.10 с хроматами. В пробирку вносят 3-4 капли раствора нитрата ртути (I) и прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия. Осаждается кирпично-красный осадок, растворимый в азотной кислоте:



Мешают катионы Pb²⁺, Ag⁺, Sr²⁺, Ba²⁺.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ СВИНЦА

Реакция 2.11 (фармакопейная) с йодидами. В пробирку вносят 3-5 капель раствора нитрата свинца и прибавляют 3 капли раствора йодида калия. Наблюдают выпадение осадка йодида свинца желтого цвета. К содержимому пробирки приливают немного воды и нагревают до растворения осадка, охлаждают и наблюдают повторное выпадение осадка в виде искрящихся кристаллов (реакция «золотого дождя»). Добавляют избыток йодида калия до растворения осадка ввиду образования комплексной соли:



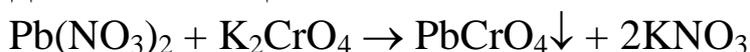
желтый



Осадок йодида свинца растворим также в растворе уксусной кислоты.

Мешают катионы Hg_2^{2+} , Ag^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Реакция 2.12 с хроматами. В пробирку помещают 5-6 капель раствора нитрата свинца и столько же капель раствора хромата калия. Образуется осадок желтого цвета:



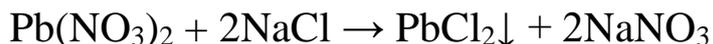
желтый

Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водном аммиаке, но растворяется в щелочах:



Мешают катионы Hg_2^{2+} , Ag^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Реакция 2.13 с хлористоводородной кислотой или хлоридами. В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата свинца и добавляют столько же капель раствора хлорида натрия. Осаждается белый осадок хлорида свинца:



белый

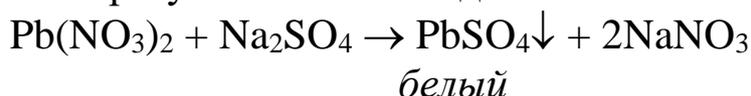
Хлорид свинца заметно растворим в воде, особенно при нагревании, поэтому катионы свинца осаждаются из растворов хлорид-ионами неполностью.

Осадок хлорида свинца растворяется в горячей воде; при охлаждении раствора из него снова выпадает хлорид свинца, но уже в форме игл.

Хлорид свинца нерастворим в азотной кислоте, в щелочной среде осадок растворяется вследствие образования комплекса $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.

Мешают катионы Hg_2^{2+} , Ag^+ .

Реакция 2.14 с сульфат-ионами. В пробирку вносят 5 капель раствора нитрата свинца, прибавляют столько же капель раствора сульфата натрия. Образуется белый осадок:

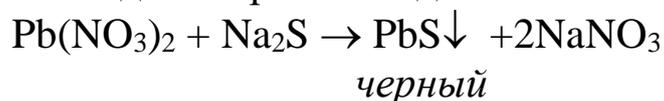


Осадок растворяется при нагревании в щелочах (в отличие от осадков сульфатов кальция, стронция, бария), в концентрированной серной кислоте и 30%-м растворе ацетата аммония:

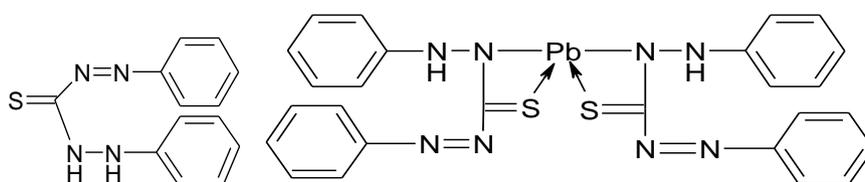


Мешают катионы Hg_2^{2+} , Ag^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} .

Реакция 2.15 (фармакопейная) с сульфидами. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли свинца и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпадает черный осадок:



Реакция 2.16 с дитизоном. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли свинца, прибавляют несколько капель хлороформного раствора дитизона и пробирку встряхивают. Образуется дитизонатный комплекс свинца $[\text{Pb}(\text{Dz})_2]$, экстрагирующийся из водной фазы в органическую и окрашивающий слой хлороформа в красный цвет:



Дитизон Дитизонатный комплекс
(красное окрашивание хлороформного слоя)

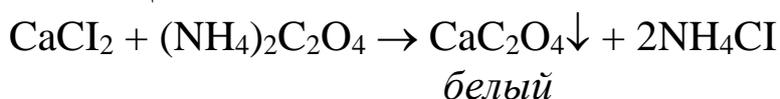
КАТИОНЫ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Групповой реагент – водный раствор серной кислоты (2 М H_2SO_4).

Катионы устойчивы к восстановлению и окислению, образуют большое количество малорастворимых в воде солей – сульфатов, карбонатов, фосфатов, оксалатов, хроматов (растворимость понижается от кальция к барию ввиду увеличения радиуса ионов и увеличения ковалентности связи). В воде растворимы галогениды (кроме фторидов), сульфиды, нитраты, ацетаты этих катионов. Качественное обнаружение катионов основано на реакциях образования и растворения осадков, получения цветных комплексов. Катионы также обнаруживают пробой на окрашивание пламени.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ

Реакция 3.1 (фармакопейная) с оксалатом аммония. В пробирку вносят 3-4 капли раствора хлорида кальция и прибавляют столько же капель раствора оксалата аммония. Выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция:



Осадок нерастворим в уксусной кислоте (в отличие от оксалатов бария и стронция) и растворе аммиака, растворим в растворах сильных кислот.

Реакцию лучше проводить в слабокислой среде ($\text{pH} \approx 6-6,5$).

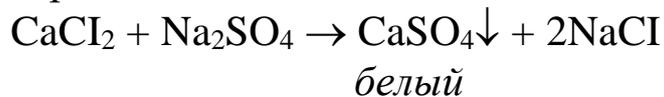
Мешают катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Реакция 3.2 (фармакопейная) – проба на окрашивание пламени. На кончике платиновой или нихромовой проволоки, смоченной раствором HCl , вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли кальция или каплю раствора CaCl_2 . Пламя окрашивается в кирпично-красный цвет.

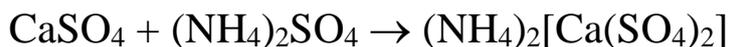
Реакция 3.3 с сульфатами. В три пробирки помещают по 3-4 капли раствора хлорида кальция, в первую добавляют столько же капель этилового спирта и 2-3 капли Na_2SO_4 , во вторую – 2-3 капли Na_2SO_4 , в третью добавляют сначала 3-4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а затем – его избыток.

Во всех трех пробирках выпадает белый осадок малорастворимого в воде сульфата кальция. В первую пробирку

добавляют этанол для увеличения полноты осаждения – в водно-этанольной среде растворимость сульфата кальция уменьшается по сравнению с растворимостью в чистой воде:



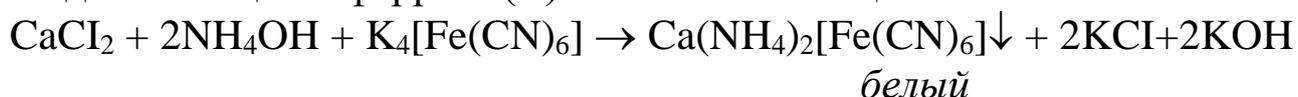
Осадок сульфата кальция нерастворим в кислотах и щелочах, но растворяется в насыщенном водном растворе сульфата аммония с образованием комплекса:



Поэтому в третьей пробирке при добавлении избытка сульфата аммония осадок растворяется.

Мешают катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Реакция 3.4 с гексацианоферратом (II) калия. В пробирку вносят 3-4 капли насыщенного водного раствора хлорида кальция, 2-3 капли раствора аммиака. Нагревают раствор до кипения и прибавляют 5-6 капель свежеприготовленного насыщенного раствора гексацианоферрата (II) калия. Выпадает белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) аммония и кальция:

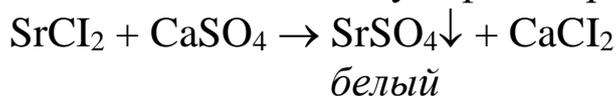


Осадок растворяется в соляной кислоте и не растворяется в уксусной кислоте.

Мешают катионы Ba^{2+} .

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ СТРОНЦИЯ

Реакция 3.5 с сульфатами. В качестве реагента используют гипсовую воду – насыщенный раствор сульфата кальция. К 4-5 каплям раствора хлорида стронция добавляют столько же гипсовой воды, нагревают на водяной бане и оставляют на 10-15 минут. Постепенно выделяется белый осадок сульфата стронция:

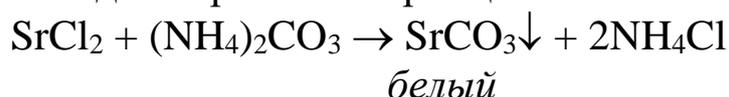


Осадок нерастворим в кислотах, щелочах, в растворе сульфата аммония (в отличие от сульфата кальция, который растворяется в этом реагенте).

Мешают катионы Ba^{2+} .

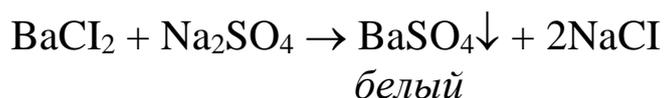
Реакция 3.6 – проба на окрашивание пламени. В пламя горелки вносят 1 каплю раствора или несколько кристалликов SrCl₂. Пламя горелки окрашивается в карминово-красный цвет.

Реакция 3.7 с карбонат-ионами. В пробирку вносят 3-5 капель раствора хлорида стронция, прибавляют столько же капель раствора карбоната аммония и осторожно нагревают пробирку с раствором. Выпадает белый осадок карбоната стронция:



ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ БАРИЯ

Реакция 3.8 (фармакопейная) с сульфатами. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида бария, прибавляют по каплям раствор сульфата натрия. Выпадает белый кристаллический осадок сульфата бария:

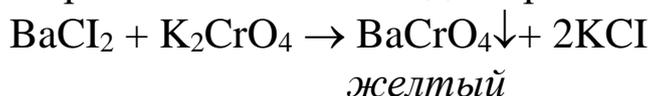


Осадок нерастворим в щелочах и кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты, в которой он заметно растворяется с образованием гидросульфата бария:

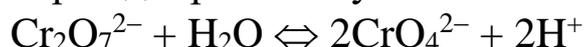


Мешают катионы Ca²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺.

Реакция 3.9 с хроматами. В две пробирки помещают по 3-4 капли раствора BaCl₂, в первую пробирку добавляют 3-4 капли раствора хромата калия K₂CrO₄, во вторую пробирку вносят 3-4 капли раствора дихромата калия K₂Cr₂O₇ и 4-5 капель раствора ацетата натрия CH₃COONa (для полноты осаждения). В обеих пробирках образуется желтый кристаллический осадок хромата бария:

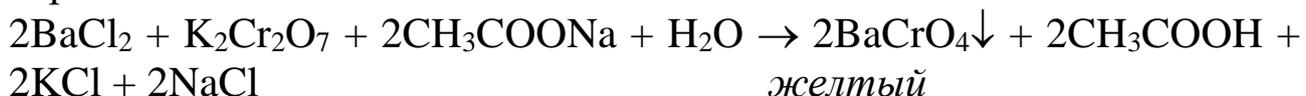


В водных растворах дихроматов устанавливается равновесие:



ПР(BaCrO₄) = 1,2·10⁻¹⁰, ПР(BaCr₂O₇) = 1,1·10⁻⁷, поэтому в осадок выпадает менее растворимый хромат бария. Добавление ацетата натрия приводит к связыванию ионов водорода в слабую уксусную кислоту, при этом равновесие смещается в сторону образования

хромат-ионов, что приводит к более полному осаждению хромата бария:



Осадок растворим в сильных кислотах, но нерастворим в слабых кислотах, в том числе и в уксусной (отличие от хроматов кальция и стронция).

Мешают катионы Ag^+ , Pb^{2+} . Не мешают катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Реакция 3.10 окрашивания пламени. Ионы бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет.

Самостоятельная работа

Требования к выполнению самостоятельной работы: изучить литературу по теме занятия, написать реакции.

Вопросы для самоконтроля:

1. Основные понятия: аналитическая химия, методы аналитической химии, средства химического анализа, метод и методика анализа.

2. Классификация методов аналитической химии.

3. Дайте определения понятиям: аналитическая реакция, дробный, систематический анализ, макро-, полумикроанализ.

4. Аналитические классификации катионов: сероводородная, аммиачно-фосфатная, кислотнo-основная.

5. Назовите групповые реагенты, применяемые в кислотнo-основном методе качественного анализа. Какие катионы входят в состав 1,2,3 аналитических групп по кислотнo-основной классификации?

6. Какие реагенты и реакции называются специфическими, селективными и групповыми?

7. Дайте общую характеристику первой аналитической группы катионов.

8. Дайте общую характеристику второй аналитической группы катионов.

9. Дайте общую характеристику третьей аналитической группы катионов.

10. Напишите формулы и назовите реагенты, используемые для обнаружения ионов: а) натрия, б) калия, в) аммония, г) серебра, д) свинца, е) ртути (I), ж) кальция, з) стронция, и) бария.

11. В каких условиях проводят обнаружение катионов калия гидротартратом натрия и почему?

12. Напишите реакцию обнаружения иона натрия цинкуранилацетатом. Почему эту реакцию нельзя проводить в сильноокислой и сильнощелочной среде?

13. Напишите реакцию обнаружения иона калия гексанитрокобальтатом (III) натрия. Почему эту реакцию нельзя проводить в сильноокислой и сильнощелочной среде?

14. Укажите химический состав реактива Несслера.

15. Какие катионы первой группы окрашивают пламя газовой горелки? Укажите окраску пламени.

16. Хлорид какого катиона хорошо растворяется в горячей воде?

17. Какая реакция называется реакцией «золотого дождя»?

18. Напишите уравнения реакций растворения: а) хромата свинца в гидроксиде натрия; б) сульфата кальция в сульфате аммония; в) сульфата свинца в гидроксиде натрия и ацетате натрия.

19. В какой цвет окрашивают пламя летучие соли катионов третьей аналитической группы?

20. Фармакопейные реакции катионов третьей аналитической группы. Напишите уравнения реакций

Основная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

Дополнительная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>

2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум [Электронный ресурс] / Ю.Я.Харитонов, В.Ю.Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970413852.html>

Периодические издания по теме:

1. Фармация.
2. Химико-фармацевтический журнал.

Интернет-ресурсы:

1. Электронный каталог научной библиотеки Казанского ГМУ.

http://lib.kazangmu.ru/jirbis2/index.php?option=com_irbis&view=irbis&Itemid=108&lang=ru

2. Студенческая электронная библиотека «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>.

Тема 1.2. Чувствительность аналитических реакций. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп

Лекция №1 (1 ч.)

Содержание: Характеристика чувствительности аналитических реакций.

Тезисы: Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе данной реакцией. Характеризуется:

Предельное разбавление V_{lim} – максимальный объем раствора, в котором данной аналитической реакцией может быть обнаружен 1 г вещества, мл/г.

Предельная концентрация C_{lim} – наименьшая концентрация вещества, которая может быть обнаружена данной аналитической реакцией, г/мл.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора V_{min} – наименьший объем раствора, необходимый для обнаружения вещества данной аналитической реакцией, мл.

Открываемый минимум (предел обнаружения) m – наименьшая масса вещества, которую можно открыть в минимальном объеме предельно разбавленного раствора, мкг.

Основные формулы:

$$C_{lim} = \frac{1}{V_{lim}} \quad ; \quad m = C_{lim} \cdot V_{min} \quad ; \quad C(\text{моль/л}) = \frac{C_{lim} \cdot 1000}{M(\text{иона})}$$

Практическое занятие №2 (5 ч.)

Основные вопросы для обсуждения: Характеристика чувствительности аналитических реакций. Анализ смеси катионов второй аналитической группы.

Систематический анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Цель занятия: закрепить основы теоретических знаний, расширить знания обучающихся о чувствительности аналитических реакций, закрепить практические навыки по проведению систематического анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Технологическая карта занятия:

1	Организационный момент (проверка присутствия, рассадка по практическим работам)	5 мин
2	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по теоретической части рассматриваемой темы. Устное собеседование. Решение задач.	50 мин
3	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по практической работе рассматриваемой темы. Устное собеседование.	35 мин
4	Проверка готовности к выполнению практической работы. Помощь преподавателя при выполнении и оформлении практической работы.	25 мин
5	Выполнение студентами практической работы: систематический анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп по кислотно-основной классификации. Оформление практической работы.	70 мин
6	Доклад преподавателю о проделанной студентом работе и ее результатах. Общее обсуждение результатов.	30 мин
7	Пояснения преподавателя по домашнему заданию.	10 мин

Форма текущего контроля: собеседование, решение задач, практическая работа.

Задачи

1. При обнаружении катионов кальция оксалат-ионами, минимальный объем предельно разбавленного раствора равен 0,01 мл, предел обнаружения – 0,04 мкг. Рассчитайте минимальную молярную концентрацию катионов кальция.

2. Предельная концентрация катионов калия в реакции с гексахлорплатинат-ионами составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Рассчитайте минимальный объем предельно разбавленного раствора, если предел обнаружения катионов калия данной реакцией равен 5 мкг.

3. Предельное разбавление для реакции катионов никеля с реактивом Чугаева составляет $3 \cdot 10^5$ мл/г. Рассчитайте минимальную молярную концентрацию катионов никеля.

4. Предельное разбавление для реакции обнаружения катионов калия гексахлорплатинат-ионами равно $1 \cdot 10^4$ мл/г. Определите предел обнаружения катионов калия, если минимальный объём предельно разбавленного раствора составляет 0,05 мл.

5. Предельное разбавление для реакции обнаружения ионов серебра хлорид-ионами равно 10^6 мл/г, минимальный объём предельно разбавленного раствора – 0,03 мл. Рассчитайте предел обнаружения хлорид-ионов для данной реакции.

6. В реакции обнаружения катионов калия гексахлорплатинат-ионами минимальная молярная концентрация катионов калия составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте предельное разбавление и предельную концентрацию катионов калия.

7. Рассчитайте минимальную молярную концентрацию катионов калия при обнаружении их тетрафенилборатом натрия, если минимальный объём предельно разбавленного раствора – 0,05 мл, а предел обнаружения составляет 5 мкг.

8. Для реакции обнаружения катионов висмута β -нафтиламином минимальная молярная концентрация катионов висмута равна 0,005 моль/л. Рассчитайте предел обнаружения катионов висмута, если минимальный объём предельно разбавленного раствора равен 0,01 мл.

9. Рассчитайте предельное разбавление и предел обнаружения катионов кальция оксалат-ионами, если минимальная молярная концентрация катионов кальция – 0,0001 моль/л, а минимальный объём предельно разбавленного раствора – 0,01 мл.

10. Рассчитайте предел обнаружения катионов никеля реактивом Чугаева, если минимальный объём предельно разбавленного раствора составляет 0,05 мл, а минимальная молярная концентрация равна $5,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

11. Предельное разбавление для реакции обнаружения катионов кальция оксалат-ионами составляет $2,5 \cdot 10^5$ мл/г. Рассчитайте минимальную молярную концентрацию катионов кальция.

Практическая работа №2.

Систематический анализ смеси катионов I-III аналитических групп по кислотно-основной классификации

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

1. Предварительные испытания

а) в небольших порциях (0,3-0,5 мл) анализируемого раствора определяют наличие катионов II-III аналитических групп действием групповых реагентов;

б) в отдельной порции анализируемого раствора открывают катион аммония раствором гидроксида натрия или реактивом Несслера.

2. Систематический анализ

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

а) *Отделение и открытие катионов второй аналитической группы.* К 15-20 каплям анализируемого раствора прибавляют 8-10 капель 6 М раствора HCl (полуторный или двойной объем 2 М HCl), перемешивают и фильтруют. Осадок 1 содержит смесь хлоридов серебра, свинца и ртути (I). Осадок 1 на фильтре промывают холодной дистиллированной водой, содержащей 2-3 капли 2 М HCl, и анализируют.

Отделение и открытие катионов свинца. К осадку 1, оставшемуся на фильтре, прибавляют небольшой объем кипящей дистиллированной воды. Горячую смесь фильтруют. В фильтрате 2, содержащем хлорид свинца, открывают катионы свинца реакциями с дихроматом калия и с йодидом калия. В осадке 2 остаются хлориды серебра и ртути (I). Повторяют обработку осадка 2 горячей дистиллированной водой до полного удаления хлорида свинца (пробы с дихроматом калия или с йодидом калия должны быть отрицательными).

Открытие катионов серебра и ртути (I). К осадку 2 на фильтре приливают 3 М раствор аммиака. Почернение осадка свидетельствует о присутствии ионов ртути (I) в анализируемом растворе. Собирают фильтрат 3, содержащий растворимый комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Катионы серебра открывают в фильтрате 3 реакциями

с концентрированной азотной кислотой или с раствором йодида калия (приложение 1).

б) Отделение и открытие катионов третьей аналитической группы. Раствор 1 обрабатывают водным раствором серной кислоты с добавлением этанола. Осадок 2 содержит сульфаты катионов кальция, стронция, бария, а также сульфат свинца (хлорид свинца заметно растворим в воде и на предыдущем этапе частично остается в растворе 1). Проверяют полноту осаждения катионов III группы (при добавлении небольшого количества серной кислоты раствор не должен мутнеть).

Для удаления примеси сульфата свинца к осадку 2 прибавляют небольшое количество 30%-го раствора ацетата натрия при нагревании на водяной бане. Операцию повторяют до отрицательной реакции на катионы свинца (проба с дихроматом калия).

Осадок 3 переводят в карбонаты, растворяют в уксусной кислоте и открывают катионы III аналитической группы.

Методика. Осадок 3 промывают 2-3 раза дистиллированной водой, приливают 2-3 мл насыщенного раствора карбоната калия или натрия, перемешивают и выдерживают на кипящей водяной бане 10-15 минут. Сливают осветленную часть раствора над осадком (отбрасывают) и снова добавляют раствор карбоната. Смесь нагревают 10-15 минут, сливают осветленную часть и проверяют полноту перевода сульфатов в карбонаты (крупинку осадка переносят на предметное стекло и прибавляют 2 М раствор HCl, осадок должен полностью раствориться). Осадок 4 промывают водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы (проба с BaCl₂), затем растворяют в горячей 2 М уксусной кислоте и анализируют.

в) Открытие катионов первой аналитической группы. Раствор 2 анализируют на наличие катионов I аналитической группы.

Открытие катионов натрия и калия мешают катионы аммония, поэтому вначале открывают катионы аммония, а затем после их удаления в отдельных порциях раствора открывают катионы натрия и калия.

К 2-3 каплям раствора 2 прибавляют 2-3 капли реактива Несслера. Появление красно-бурого осадка или окрашивания свидетельствует о наличии катионов аммония. Катионы аммония удаляют. К 5 каплям раствора 2 прибавляют 5 капель 2 М раствора гидроксида натрия (для последующего обнаружения катионов калия) или 2 М раствора гидроксида калия (для последующего обнаружения

катионов натрия). Пробирку с раствором нагревают на водяной бане до полного удаления аммиака (влажная лакмусовая бумага не должна синеть). После удаления ионов аммония к полученному раствору прибавляют по каплям 2 М раствор уксусной кислоты до нейтральной реакции (по универсальному индикатору), упаривают на водяной бане, охлаждают и открывают катионы натрия или калия соответствующими реакциями.

Самостоятельная работа

Требования к выполнению самостоятельной работы: изучить литературу по теме занятия, решить задачи, написать реакции.

Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте определение понятиям: предельное разбавление, предельная концентрация, минимальный объём предельно разбавленного раствора, предел обнаружения, показатель чувствительности. Укажите размерность.
2. Связь между основными характеристиками чувствительности.
3. Факторы, влияющие на чувствительность аналитических реакций.
4. Каким реагентом можно разделить хлорид серебра и хлорид ртути (I) и одновременно обнаружить катионы ртути (I)? Напишите уравнения реакций.
5. Чем отличается по свойствам хлорид свинца (II) от остальных хлоридов катионов второй аналитической группы? Как используется это отличие в ходе анализа катионов данной группы?
6. Напишите схему систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы.
7. Напишите схему систематического анализа смеси катионов третьей аналитической группы.
8. Перечислите основные этапы хода анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп.
9. Как удаляют катионы свинца из осадка хлоридов катионов второй аналитической группы?
10. Как удаляют катионы свинца из осадка сульфатов катионов третьей аналитической группы?
11. Как открывают катионы кальция и стронция при их совместном присутствии?
12. Напишите схему систематического анализа смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп.

Основная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

Дополнительная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>

2. Моногарова О.В. Аналитическая химия. Задачи и вопросы [Электронный ресурс]: учеб.пособие / О.В. Моногарова, С.В. Мугинова, Д.Г. Филатова; под ред. Т.Н. Шеховцовой. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум [Электронный ресурс] / Ю.Я.Харитонов, В.Ю.Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970413852.html>

Периодические издания по теме:

1. Фармация.
2. Химико-фармацевтический журнал.

Интернет-ресурсы:

1. Электронный каталог научной библиотеки Казанского ГМУ. http://lib.kazangmu.ru/jirbis2/index.php?option=com_irbis&view=irbis&Itemid=108&lang=ru
2. Студенческая электронная библиотека «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>.

Тема 1.3. Основные положения теории растворов электролитов, используемые в аналитической химии. Закон действующих масс и его применение в аналитической химии.

Гетерогенные равновесия

Лекция №2 (2 ч)

Содержание: Основные положения растворов электролитов, используемые в аналитической химии. Классификация электролитов. Общая (истинная) и активная концентрация ионов в растворе связь

между ними. Коэффициент активности. Ионная сила раствора. Расчет коэффициента активности по уравнению Дебая-Хюккеля и по справочнику. Закон действующих масс и его применение в аналитической химии. Основные типы равновесий, применяемых в аналитической химии. Гетерогенные равновесия в системе осадок-насыщенный раствор малорастворимого электролита. Условия образования осадков малорастворимых электролитов.

Тезисы

Электролиты – вещества, водные растворы которых проводят электрический ток.

Неэлектролиты – вещества, водные растворы которых не проводят электрический ток

Таблица 3.

Классификация электролитов

Сильные $\alpha > 30 \%$	Слабые $\alpha < 3 \%$
<p>Неорганические кислоты: HNO_3, HBr, HI, HCl, H_2SO_4 (по первой ступени) и др.</p> <p>Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов: NaOH, KOH, Ca(OH)_2, Ba(OH)_2, Sr(OH)_2</p> <p>Большинство солей: CaCl_2, NH_4Cl, Na_3PO_4, CH_3COONa и т.д.</p>	<p>Неорганические кислоты: H_2S, H_3PO_4, H_2SO_4 (по второй ступени), H_2CO_3 и др.</p> <p>Большинство органических кислот: янтарная, уксусная, щавелевая и др.</p> <p>Аммиак и большинство органических оснований: пиридин, N_2H_4, NH_2OH, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и др.</p>

Ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

При вычислении ионной силы раствора учитываются концентрации и заряды всех ионов, находящихся в растворе (ионами слабых электролитов пренебрегают).

Общая концентрация ионов в растворе определяется молярной концентрацией растворенного электролита с учетом его степени диссоциации на ионы и числа ионов, на которые диссоциирует молекула электролита в растворе.

Активная концентрация (активность) – это концентрация свободных, не связанных в ассоциаты ионов.

$$a_i = f_i \cdot [i]$$

a_i – активная концентрация иона, f_i – коэффициент активности,
[i] – общая концентрация иона

Расчет коэффициента активности:

1 способ – уравнение Дебая-Хюккеля:

$$\lg f_i = -0,509 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

2 способ – справочные данные.

Гетерогенное равновесие – равновесие между осадком и его насыщенным раствором.

Произведение растворимости (ПР) – константа равновесия гетерогенной реакции (осадок - $A_m B_n$).

$$\text{ПР} = [A]^m [B]^n$$

Растворимость – общая концентрация вещества в его насыщенном растворе.

Молярная растворимость S – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л насыщенного раствора (моль/л)

Массовая растворимость C_m – масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 л насыщенного раствора (г/л)

Растворимость в чистой воде:

$$S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}}{m^m \cdot n^n}}$$

Растворимость в растворе сильного электролита:

$$S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}}{m^m \cdot n^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n}}$$

Солевой эффект проявляется в увеличении растворимости малорастворимого сильного электролита с увеличением ионной силы раствора.

Растворимость в растворе сильного электролита с одноименным катионом:

$$S_{A_m B_n} = \sqrt[n]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}}{n^n \cdot [A]^m \cdot f_A^m \cdot f_B^n}}$$

Растворимость в растворе сильного электролита с одноименным анионом:

$$S_{A_m B_n} = \sqrt[m]{\frac{\text{ПР}_{A_m B_n}}{m^m \cdot [B]^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n}}$$

Ионное произведение (ИП) – произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в данном растворе.

Условие образования осадков малорастворимых электролитов:

ИП > ПР – осадок образуется, ИП < ПР – осадок не образуется.

Практическое занятие №3 (5 ч.)

Основные вопросы для обсуждения: Основные положения растворов электролитов, используемые в аналитической химии. Классификация электролитов. Общая (истинная) и активная концентрация ионов в растворе связь между ними. Коэффициент активности. Ионная сила раствора. Расчет коэффициента активности по уравнению Дебая-Хюккеля и по справочнику. Закон действующих масс и его применение в аналитической химии. Основные типы равновесий, применяемых в аналитической химии. Константы химического равновесия (термодинамическая, концентрационная, условная). Гетерогенные равновесия в системе осадок-насыщенный раствор малорастворимого электролита. Условия образования осадков малорастворимых электролитов.

Цель занятия: закрепить основы теоретических знаний, расширить знания обучающихся о теории растворов электролитов, активной концентрации, законе действующих масс и его применении в аналитической химии, гомогенных и гетерогенных равновесиях, константах равновесий, гетерогенных равновесиях в системе осадок-насыщенный раствор.

Технологическая карта занятия:

1	Организационный момент (проверка присутствия)	5 мин
2	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по теоретической части рассматриваемой темы. Устное собеседование	70 мин
3	Решение задач	110 мин
4	Выполнение самостоятельной работы на оценку	35 мин
5	Пояснения преподавателя по домашнему заданию	5 мин

Форма текущего контроля: собеседование, решение задач.

Задачи

1. Рассчитайте ионную силу 0,02 М раствора $Al_2(SO_4)_3$.
2. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,01 М хлорида натрия и 0,005 М сульфата натрия.
3. Рассчитайте ионную силу раствора, в 500 мл которого содержится 0,072 г бензоата натрия и 0,205 г ацетата натрия.

4. Рассчитайте ионную силу раствора, полученного при смешении равных объёмов водных растворов нитрата калия, нитрата натрия, сульфата натрия и аммиака, если исходная концентрация всех четырёх растворов одинакова и равна 0,08 М.

5. Рассчитайте (по справочнику) коэффициент активности ионов магния в растворе с ионной силой 0,07 моль/л.

6. Рассчитайте (по уравнению Дебая-Хюккеля) коэффициент активности сульфат-ионов в растворе с ионной силой 0,004 моль/л.

7. Рассчитайте коэффициенты активности ионов водорода и ионов калия в растворе, содержащем 0,05 М серной кислоты и 0,05 М сульфата калия.

8. Чему равна ионная сила раствора, содержащего 0,01 моль/л калия хлорида, 0,02 моль/л кальция хлорида и 0,1 моль/л уксусной кислоты?

9. Чему равны активности катионов и анионов в растворе: а) нитрата натрия с концентрацией 0,04 моль/л; б) нитрата цинка с концентрацией 0,005 моль/л?

10. Чему равна ионная сила раствора, содержащего 0,06 М нитрата натрия, 0,01 М азотной кислоты и 0,01 М уксусной кислоты?

11. Рассчитайте активную концентрацию хлорид ионов в растворе хлорида цинка с концентрацией 0,02 моль/л.

12. Рассчитайте активную концентрацию ионов калия в растворе, содержащем 0,025 моль/л бромида калия и 0,025 моль/л бромистоводородной кислоты.

13. Рассчитайте коэффициент активности иона натрия, если в 300 мл раствора содержится 0,294 г фосфорной кислоты, 0,6375 г нитрата натрия и 0,183 г бензойной кислоты.

14. Рассчитайте активную концентрацию ионов калия в растворе, содержащем 0,05 моль/л хлорида калия и 0,004 моль/л хромата калия.

15. Рассчитайте активную концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем 0,025 моль/л KHSO_4 и 0,025 моль/л H_2SO_4 .

16. Смешали равные объёмы 0,002 М раствора хлорида калия и 0,001 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Рассчитайте активную концентрацию ионов калия.

17. Вычислите растворимость фторида кальция в чистой воде и 0,01 М растворе нитрата натрия.

18. Вычислите растворимость гидроксида алюминия в чистой воде и 0,025 М растворе хлорида калия.

19. Вычислите растворимость фосфата серебра в 0,01 М растворе нитрата калия и 0,01 М растворе нитрата серебра.
20. Вычислите растворимость йодида серебра в воде, 0,05 М растворе йодида калия и 0,05 М растворе нитрата серебра. В каком растворе растворимость йодида серебра будет выше?
21. Вычислите растворимость карбоната серебра в 0,05 М растворе нитрата натрия и сравните её с растворимостью в чистой воде.
22. Вычислите растворимость йодида свинца: а) в 0,1 М растворе хлорида калия; б) в 0,01 М растворе хлорида калия; в) в 0,001 М растворе хлорида калия.
23. Образуется ли осадок гидроксида железа (III) в растворе, содержащем 0,003 М хлорида железа (III) и $1 \cdot 10^{-6}$ М гидроксида натрия?
24. Образуется ли осадок гидроксида марганца (II), если к 200 мл 0,02 М раствора хлорида марганца прибавить 100 мл 0,01 М раствора гидроксида натрия?
25. Образуется ли осадок карбоната бария, если к 20 мл $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора хлорида бария прилить 10 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора карбоната натрия?
26. Образуется ли осадок гидроксида кальция, если смешать равные объёмы 0,2 М раствора хлорида кальция и 0,01 М раствора гидроксида натрия?
27. Образуется ли осадок гидроксида бария, если к 25 мл 0,5 М раствора хлорида бария прилить 15 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия?
28. При какой концентрации ионов кальция будет образовываться осадок гидроксида кальция из раствора с: а) $\text{pH} = 5$; б) $\text{pH} = 7$; в) $\text{pH} = 11$?
29. При каком значении pH начнётся образование осадка гидроксида цинка из 0,005 М раствора хлорида цинка?
30. При каком значении pH выпадет осадок гидроксида магния из 0,05 М раствора нитрата магния?

Самостоятельная работа

Требования к выполнению самостоятельной работы: изучить литературу по теме занятия.

Вопросы для самоконтроля:

1. Теория электролитической диссоциации. Степень электролитической диссоциации.
2. Сильные и слабые электролиты. Примеры.
3. Общая и активная концентрация ионов в растворе. Связь между ними.
4. Напишите диссоциацию в водном растворе следующих соединений: AlCl_3 , FeSO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, K_2HgI_4 , $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)]_6$.
5. Ионная сила раствора. Приведите расчётную формулу. Какие факторы влияют на ионную силу раствора?
6. Коэффициенты активности и активная концентрация ионов в растворе. Приведите расчётные формулы.
7. Как зависит коэффициент активности иона от ионной силы раствора? Напишите уравнения Дебая-Хюккеля, определяющие эту зависимость.
8. Закон действующих масс и его применение в аналитической химии.
9. Равновесие в гомогенной системе. Термодинамическая и концентрационная константы равновесия. Связь между ними. Факторы, влияющие на термодинамическую и концентрационную константы равновесия гомогенной реакции.
10. Условная константа равновесия гомогенной реакции. α -коэффициент (мольная доля). Факторы, влияющие на условную константу равновесия. Связь с термодинамической и концентрационной константами равновесия гомогенной реакции.
11. Равновесие в гетерогенной системе. Термодинамическая и концентрационная константы равновесия (произведение растворимости). Связь между ними. Факторы, влияющие на термодинамическую и концентрационную константы равновесия гетерогенной реакции.
12. Дайте определения понятиям: растворимость; молярная растворимость; массовая растворимость; малорастворимые, среднерастворимые и хорошо растворимые в воде электролиты.
13. Растворимость малорастворимого сильного электролита в воде. Вывод расчётной формулы.

14. Растворимость малорастворимого сильного электролита в индифферентном электролите. Вывод расчётной формулы. Солевой эффект.

15. Растворимость малорастворимого сильного электролита в присутствии одноимённого катиона или аниона. Вывод расчётных формул.

16. Условие образования осадков малорастворимых сильных электролитов.

17. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие малорастворимые электролиты или в растворимые соединения.

18. Какие факторы влияют на растворимость осадков?

Основная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

Дополнительная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>

2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум [Электронный ресурс] / Ю.Я.Харитонов, В.Ю.Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970413852.html>

Периодические издания по теме:

1. Фармация.
2. Химико-фармацевтический журнал.

Интернет-ресурсы:

1. Электронный каталог научной библиотеки Казанского ГМУ. http://lib.kazangmu.ru/jirbis2/index.php?option=com_irbis&view=irbis&Itemid=108&lang=ru

2. Студенческая электронная библиотека «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>.

Практическое занятие №4 (5 ч.)

Контроль №1 по темам 1.1.-1.3. в виде коллоквиума.

Пример индивидуального задания:

Билет №X.

1. Общая и активная концентрации ионов в растворе. Дать определения. Связь между ними.
2. Растворимость малорастворимого сильного электролита в присутствии одноименного аниона.
3. Предельное разбавление для реакции обнаружения катионов калия гексахлорплатинат-ионами равно $1 \cdot 10^4$ мл/г. Определите предел обнаружения катионов калия, если минимальный объём предельно разбавленного раствора составляет 0,05 мл.
4. Рассчитайте ионную силу раствора, в 500 мл которого содержится 0,072 г бензоата натрия и 0,205 г ацетата натрия.
5. Рассчитайте (по справочнику) коэффициент активности ионов магния в растворе с ионной силой 0,07 моль/л.
6. Образуется ли осадок гидроксида марганца (II), если к 200 мл 0,02 М раствора хлорида марганца прибавить 100 мл 0,01 М раствора гидроксида натрия?
7. Напишите реакции обнаружения катионов калия.
8. Напишите реакции обнаружения катионов свинца.
9. Напишите реакции обнаружения катионов стронция.
10. Предложите схему систематического анализа смеси катионов аммония, свинца и серебра. Напишите уравнения всех реакций с указанием аналитических признаков.

Каждый ответ оценивается по 10-балльной шкале.

Тема 1.4. Кислотно-основное (протолитическое) равновесие.

Катионы IV-VI аналитических групп

Лекция №3 (2 ч.)

Содержание: Кислотно-основное (протолитическое) равновесие. Автопротолиз, константа кислотности и основности Бренстеда, константа автопротолиза. Расчет pH растворов сильных и слабых кислот и оснований.

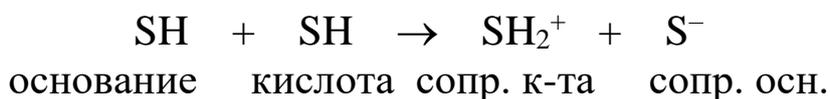
Тезисы

Кислота – вещество, выделяющее при ионизации протоны (донор протонов), **основание** – вещество, присоединяющее протоны

(акцептор протонов). Кислоты и основания существуют как сопряженные пары.

Соединения, проявляющие как свойства кислот, так и оснований, называются **амфотронными**.

Автопротолиз – это реакция между молекулами растворителя, в которой одна молекула растворителя ведет себя как кислота, а другая – как основание:



$$K_{SH} = \frac{[\text{SH}_2^+] \cdot [\text{S}^-]}{[\text{SH}]^2}$$

$$[\text{SH}] = \text{const} = 1$$

$$K_{SH} = [\text{SH}_2^+] \cdot [\text{S}^-]$$

Формула расчета pH раствора сильной кислоты – $\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}}$

Формула расчета pH раствора слабой кислоты – $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}$

Формула расчета pH раствора сильного основания – $\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$

Формула расчета pH раствора слабого основания – $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}$

Практическое занятие №5 (5 ч.)

Основные вопросы для обсуждения: Кислотно-основное (протолитическое) равновесие. Автопротолиз, константа кислотности и основности Бренстеда, константа автопротолиза. Расчет pH растворов сильных и слабых кислот и оснований. Собеседование. Решение задач.

Аналитические реакции катионов IV-VI аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Цель занятия: закрепить основы теоретических знаний, расширить знания обучающихся о кислотно-основном равновесии, pH кислот и оснований, аналитических реакциях катионов IV-VI аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Технологическая карта занятия:

1	Организационный момент (проверка присутствия, рассадка по практическим работам)	5 мин
2	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по теоретической части рассматриваемой темы. Устное собеседование. Решение задач.	70 мин

3	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по практической работе рассматриваемой темы. Устное собеседование.	30 мин
4	Проверка готовности к выполнению практической работы. Помощь преподавателя при выполнении и оформлении практической работы.	5 мин
5	Выполнение студентом практической задачи.	70 мин
6	Доклад преподавателю о проделанной студентом работе и ее результатах. Общее обсуждение результатов.	40 мин
7	Пояснения преподавателя по домашнему заданию.	5 мин

Форма текущего контроля: собеседование, решение задач, практическая работа.

Задачи:

1. Вычислите рН 0,5 М раствора хлористоводородной кислоты.
2. В 300 мл содержится 0,5 г гидроксида калия. Вычислите рН.
3. Вычислите рН 1% раствора хлорной кислоты HClO_4 .
4. Вычислите концентрацию формиат-иона в 0,15% растворе муравьиной кислоты.
5. В 500 мл содержится 0,25 г гидроксида натрия. Вычислите рН.
6. Муравьиная кислота в 2,7%-м растворе диссоциирована на 1,75%. Вычислите константу диссоциации.
7. Вычислите рН 0,5%-го раствора бензойной кислоты.
8. Вычислите концентрацию ацетат-иона в 0,1%-м растворе уксусной кислоты.
9. Вычислите рН раствора, в 300 мл которого содержится 0,2 г йодистоводородной кислоты.
10. Вычислите концентрацию ионов водорода и рН в 0,01 М растворе муравьиной кислоты.
11. Вычислите рН 0,1 М раствора бромистоводородной кислоты.
12. Уксусная кислота в 0,76%-м растворе диссоциирована на 0,19%. Вычислите константу диссоциации.
13. Вычислите рН раствора, в 250 мл которого содержится 0,3 г гидроксида калия.

14. В 0,2 М растворе уксусной кислоты $pH = 2,72$. Вычислите константу диссоциации.

15. Вычислите pH раствора, в 800 мл которого содержится 0,2 г гидразина.

16. Вычислите pH 0,5% раствора пропионовой кислоты.

Практическая работа №3.

Аналитические реакции катионов 4-6 аналитических групп

КАТИОНЫ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



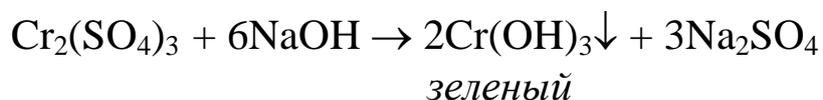
Групповой реагент – избыток раствора щелочи (2 М NaOH).

Все катионы IV группы в растворах бесцветны, кроме Cr^{3+} . Алюминий и цинк имеют постоянную степень окисления, остальные элементы – переменную и в зависимости от степени окисления проявляют свойства окислителей или восстановителей. При действии группового реагента образуются осадки гидроксидов, растворимые в избытке реактива. Катионы данной группы образуют много нерастворимых в воде соединений, комплексов как с неорганическими, так и с органическими лигандами.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ХРОМА (III)

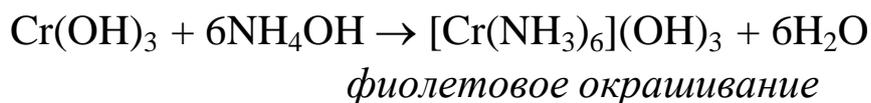
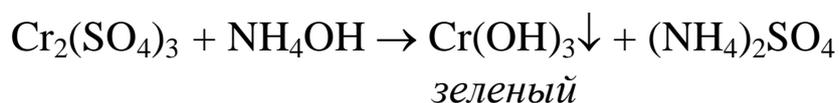
Растворы солей, содержащие катион Cr^{3+} , имеют зеленую или фиолетовую окраску; растворы, содержащие хромат-ион CrO_4^{2-} – желтую; дихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ – оранжевую.

Реакция 4.1 с гидроксидом натрия. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли хрома (III) и прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Образуется зеленый осадок гидроксида хрома:



Осадок, обладающий амфотерными свойствами, растворяется как в щелочах с образованием $Na_3[Cr(OH)_6]$, так и в кислотах.

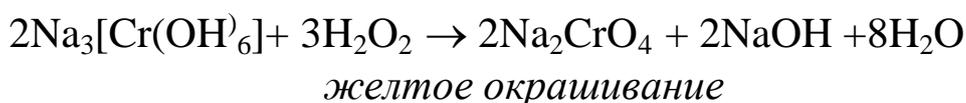
Реакция 4.2 с аммиаком. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли хрома (III) и прибавляют 1-2 капли раствора аммиака. Осаждается зеленый осадок гидроксида хрома (III) $Cr(OH)_3$, растворимый (частично) в избытке реактива. При добавлении избытка реактива раствор над осадком окрашивается в фиолетовый цвет:



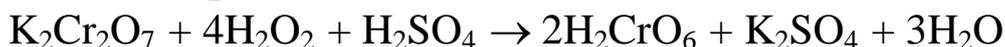
Реакция 4.3 окисления

а) Пероксидом водорода. В пробирку с 3-4 каплями раствора соли хрома

(III) прибавляют 3-5 капель раствора гидроксида натрия и 2-3 капли 3% раствора перекиси водорода. Полученную смесь нагревают и наблюдают образование CrO_4^{2-} желтого цвета:

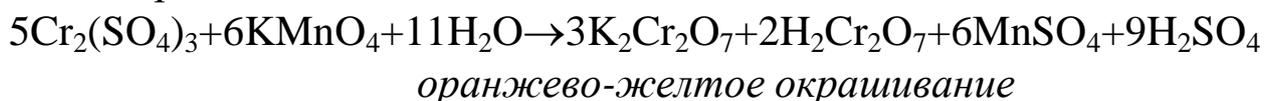


Реакция образования надхромовой кислоты. Проводят охлаждение полученного желтого раствора и прибавляют 2 М раствор серной кислоты до перехода желтого окрашивания в оранжевое. В другой пробирке готовят смесь из равных небольших объемов серной кислоты, смеси эфира с изоамиловым спиртом и 3%-го раствора перекиси водорода. К полученной смеси приливают раствор оранжевого цвета и после энергичного встряхивания наблюдают синее окрашивание органической фазы, обусловленное образованием надхромовой кислоты H_2CrO_6 :



В водных растворах надхромовая кислота неустойчива и разлагается до соединений хрома (III), окрашивающих раствор в зеленый цвет. Однако в растворах органических растворителей она сравнительно устойчива. Поэтому ее обычно экстрагируют из водного раствора органическим растворителем, который окрашивается в интенсивно-синий цвет.

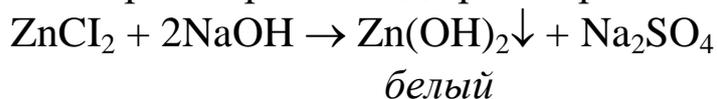
б) Перманганатом калия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата или нитрата хрома (III) (но не хлорида!) прибавляют по каплям раствор перманганата калия и нагревают. Прибавление раствора перманганата калия продолжают до изменения зеленого цвета в оранжево-желтый:



При прибавлении избытка раствора перманганата калия окисляется катион марганца (II) Mn^{2+} и выделяется бурый осадок $MnO(OH)_2$.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА

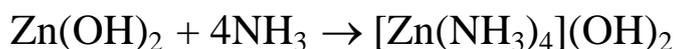
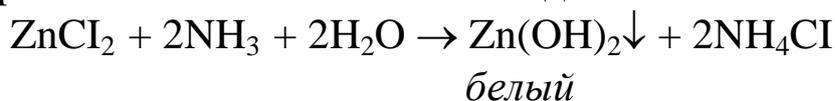
Реакция 4.4 с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли цинка, прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Выпадает белый осадок гидроксида цинка. Продолжают прибавлять по каплям раствор $NaOH$ до растворения осадка:



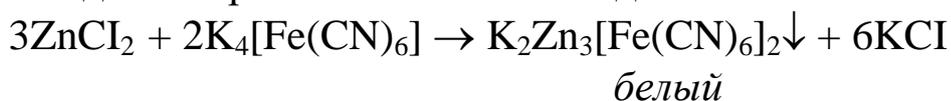
Осадок растворяется в сильных кислотах и избытке щелочи:



Реакция 4.5 с аммиаком. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли цинка и 1-2 капли раствора аммиака. Вначале образуется белый осадок гидроксида цинка, который затем растворяется в избытке реактива с образованием комплексного соединения:



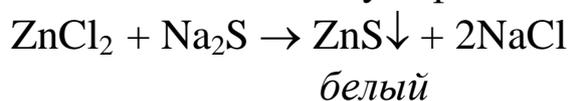
Реакция 4.6 (фармакопейная) с гексацианоферратом (II) калия. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли цинка и столько же капель раствора гексацианоферрата (II) калия. Смесь нагревают до кипения. Наблюдают образование белого осадка:



Осадок не растворяется в разбавленной HCl , аммиаке; растворяется в щелочах, поэтому реакцию нельзя проводить в щелочной среде.

Мешают все катионы, образующие малорастворимые ферроцианиды.

Реакция 4.7 (фармакопейная) с сульфидом натрия. К 2-3 каплям раствора соли цинка прибавляют 1-2 капли раствора сульфида натрия. Выпадает белый осадок сульфида цинка:

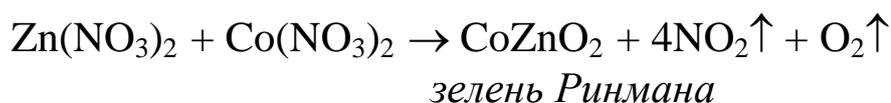


Осадок нерастворим в уксусной кислоте, растворим в минеральных кислотах. Реакцию часто проводят в уксуснокислой среде, так как в этих условиях открытию Zn^{2+} не мешают остальные катионы IV аналитической группы, за исключением Sn (II).

Реакция 4.8 с дитизоном. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли цинка, прибавляют по каплям раствор гидроксида натрия до растворения выпавшего осадка гидроксида цинка и 5 капель хлороформного раствора дитизона. Пробирку встряхивают несколько раз. После расслоения смеси хлороформный слой окрашивается в красный цвет:

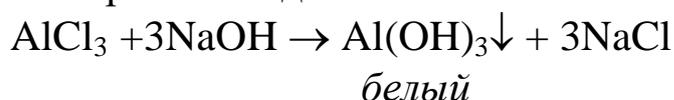


Реакция 4.9 с нитратом кобальта $Co(NO_3)_2$ (образование «зелени Ринмана»). Полоску фильтровальной бумаги смачивают последовательно растворами нитрата цинка и нитрата кобальта, подсушивают и сжигают. Образуется зола, окрашенная в зелёный цвет, – «зелень Ринмана»:



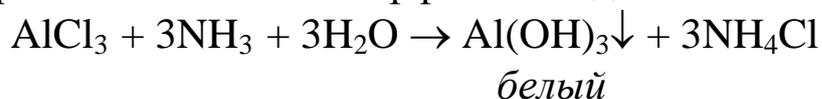
ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ

Реакция 4.10 с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 3-5 капель раствора хлорида алюминия и прибавляют по каплям раствор гидроксида натрия. Выпадает белый осадок гидроксида алюминия. При дальнейшем добавлении раствора гидроксида натрия наблюдается растворение осадка:



Осадок гидроксида алюминия растворяется в кислотах и не растворяется в аммиаке.

Реакция 4.11 с раствором аммиака. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли алюминия и добавляют по каплям раствор аммиака до образования белого аморфного осадка:

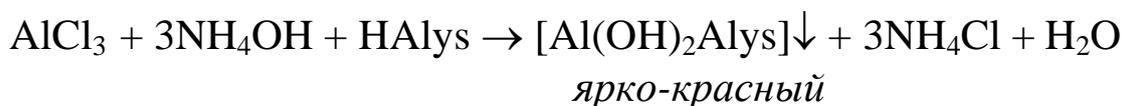


Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами. Он растворяется в щелочах с образованием комплексной соли и не растворяется в избытке аммиака.

Реакция 4.12 (фармакопейная) с нитратом кобальта. На полоску фильтровальной бумаги помещают последовательно по 1-2 капли растворов солей алюминия и нитрата кобальта. Бумагу подсушивают и сжигают. Наблюдают синюю окраску пепла – «тенаровая синь»:



Реакция 4.13 с ализарином. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли алюминия, избыток концентрированного раствора аммиака и 1 каплю раствора ализарина. Содержимое пробирки кипятят 1-2 минуты, охлаждают и прибавляют раствор уксусной кислоты до кислой реакции (проба лакмусовой или универсальной бумагой). Образуется осадок ярко-красного цвета (алюминиевый лак):

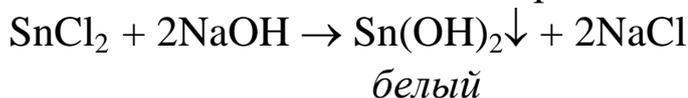


Комплекс устойчив в уксуснокислой среде. Мешают катионы, образующие комплекс с ализарином (Zn^{2+} , $\text{Sn}(\text{II})$, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и др.).

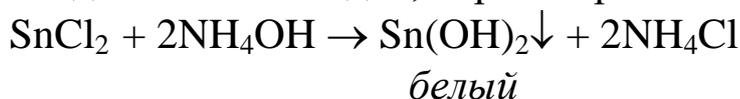
Реакцию можно провести капельным методом на фильтровальной бумаге: на лист фильтровальной бумаги наносят 1-2 капли раствора соли алюминия и выдерживают в парах аммиака (над склянкой с концентрированным раствором аммиака). На пятно наносят каплю раствора ализарина и снова держат бумагу в парах аммиака. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет (цвет фона ализарина). Бумагу подсушивают, наносят на нее 1-2 капли раствора уксусной кислоты и снова высушивают. Пятно становится розово-красным.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ОЛОВА (II)

Реакция 4.14 с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли олова (II) и добавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Выпадает белый осадок гидроксида олова (II):

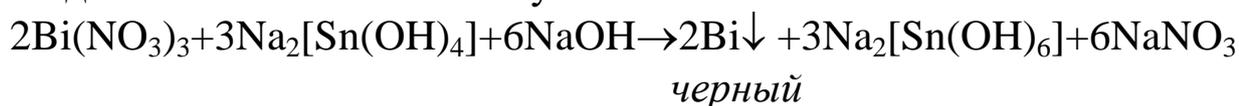


Реакция 4.15 с раствором аммиака. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли олова (II) и добавляют 1-2 капли раствора аммиака, выпадает белый осадок, нерастворимый в избытке аммиака:

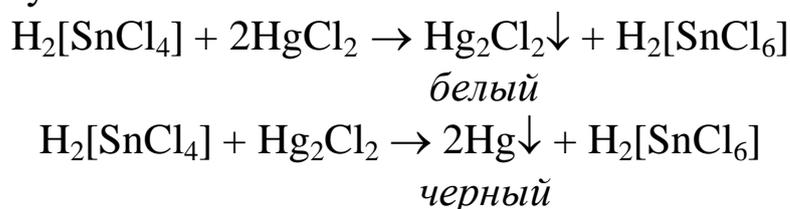


Реакция 4.16 окисления

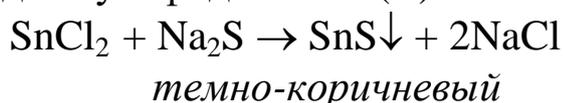
а) Солями висмута (III). В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли олова (II) и прибавляют по каплям раствор гидроксида натрия. Вначале выпадает белый осадок гидроксида олова (II), который при дальнейшем прибавлении гидроксида натрия растворяется. К полученному щелочному раствору прибавляют 1-2 капли раствора нитрата висмута (III). При перемешивании смеси выпадает черный осадок металлического висмута:



б) Хлоридом ртути (II). В пробирку вносят 3-5 капель солянокислого раствора хлорида олова (II) и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) – сулемы HgCl_2 . Выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который постепенно чернеет за счет выделяющейся металлической ртути:



Реакция 4.17 с сульфидом натрия. К 2-3 каплям раствора соли олова (II) прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпадает темно-коричневый осадок сульфида олова (II):



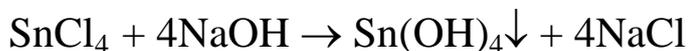
Осадок нерастворим в избытке сульфида натрия и щелочах.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ОЛОВА (IV)

Олово (IV) обычно открывают, предварительно восстановив его металлическим железом, магнием, алюминием и т.д. до олова (II).

Затем проводят реакции, характерные для олова (II), как описано выше.

Реакция 4.18 с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли олова (IV) и по каплям прибавляют раствор гидроксида натрия. Вначале выпадает белый осадок, который растворяется при добавлении избытка щелочи:



белый

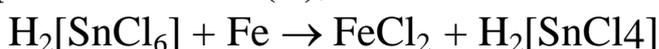


Реакция 4.19 с сульфидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора соли олова (IV) и прибавляют по каплям сероводородную воду. Выпадает желтый осадок, растворимый в избытке сульфида натрия (в отличие от сульфида олова (II)):



желтый

Реакция 4.20 восстановления олова (IV) до олова (II). В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли олова (IV), 2-3 капли концентрированной хлороводородной кислоты, прибавляют немного железных опилок и нагревают смесь до кипения. Через 3-5 мин. отфильтровывают оставшееся металлическое железо и в фильтрате открывают олово (II), как описано выше:



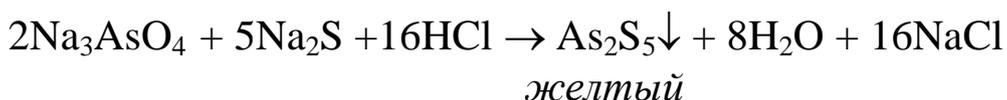
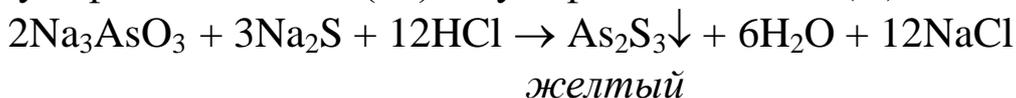
Олово (II), полученное после восстановления олова (IV), открывают реакциями с солями висмута (III), с хлоридом ртути (II) и другими реагентами.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МЫШЬЯКА (III)

В растворах, имеющих сильноокислую реакцию среды, мышьяк (III) и мышьяк (V) существуют в виде катионов As^{3+} и As^{5+} , в слабоокислой среде – в виде анионов AsO_2^- или AsO_3^- , в щелочной среде образуются соли мышьяковистой H_3AsO_3 (арсениты) или мышьяковой H_3AsO_4 (арсенаты) кислот. Поэтому обнаружение мышьяка в виде катионов проводят в сильноокислой среде, в виде анионов – в слабоокислой, нейтральной или щелочной среде.

СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА ТОКСИЧНЫ! При работе с ними необходимо проявлять особую осторожность!

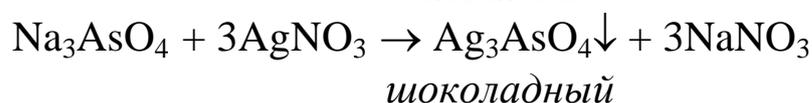
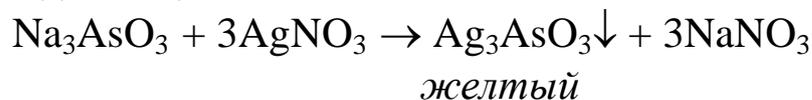
Реакция 4.21 (фармакопейная) с сульфид-ионами в кислой среде. В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора соли мышьяка (III) и соли мышьяка (V), по 4-5 капель раствора концентрированной HCl и по каплям добавляют раствор сульфида натрия. Выпадает желтый осадок сульфида мышьяка (III) и сульфида мышьяка (V):



Из нейтральных или щелочных растворов осадки не выпадают.

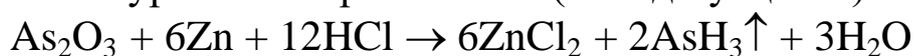
Осадки растворяются в растворах сульфида аммония, аммиака, карбоната аммония, в щелочах, в концентрированной азотной кислоте, но не растворяются в хлороводородной кислоте.

Реакция 4.22 (фармакопейная) с нитратом серебра AgNO₃. К 3-5 каплям раствора соли мышьяка (III) и соли мышьяка (V) прибавляют по каплям раствор нитрата серебра. Выпадают осадки желтого и шоколадного цвета:



Осадки растворяются в азотной кислоте, в концентрированном растворе аммиака.

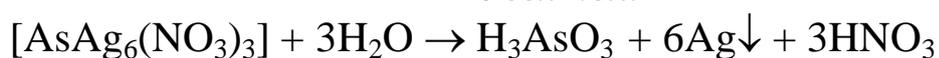
Реакция 4.23 (фармакопейная) восстановления соединений мышьяка до арсина AsH₃ или мышьяка. В пробирку вносят 1 мл раствора H₂SO₄ (или 10% раствора HCl), немного металлического цинка и прибавляют 3-4 капли раствора мышьяка (III) или мышьяка (V). Отверстие пробирки покрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором AgNO₃. Через 3-4 мин после начала реакции на бумаге возникает бурое или черное пятно (метод Гутцайта):



Арсин образует с нитратом серебра комплексное соединение желтого цвета, разлагающееся под действием влаги до металлического серебра:

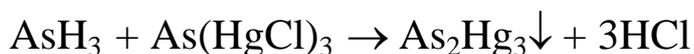
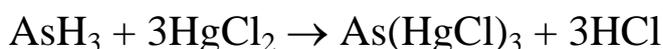


желтый



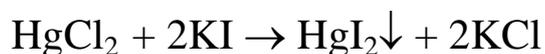
черный

В связи с тем, что нитрат серебра мало устойчив к свету и влаге, для обнаружения арсина Зангер-Блек (*метод Зангер-Блека - фармакопейный*) предложил использовать фильтровальную бумагу, пропитанную хлоридом ртути (II) HgCl_2 . Установлено, что этот процесс идет последовательно в несколько стадий:



желтый

Для повышения чувствительности реакции далее фильтровальную бумагу обрабатывают раствором йодида калия. Происходит проявление окраски, обусловленное взаимодействием избытка дихлорида ртути с йодидом калия с образованием сначала красного осадка йодида ртути, затем бесцветного тетраiodмеркурата калия K_2HgI_4 :



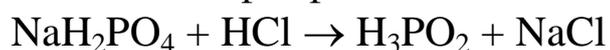
красный



бесцветный

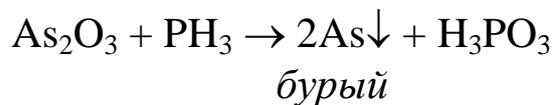
После промывания в воде и высушивания на бумаге остается буровато-коричневое окрашивание (As_2Hg_3), интенсивность которого зависит от концентрации примеси мышьяка. Предел чувствительности 0,0005 мг.

Однако с помощью реакции Зангер-Блека нельзя обнаружить примесь мышьяка в присутствии соединений сурьмы, фосфора, солей тяжелых металлов, сульфид- и сульфит-ионов. Тогда для обнаружения примеси мышьяка используют метод Буго-Тиле (*фармакопейный*). Суть этого метода заключается в том, что в кислой среде из гипофосфита натрия NaH_2PO_2 образуется фосфорноватистая кислота, которая разлагается до фосфина:

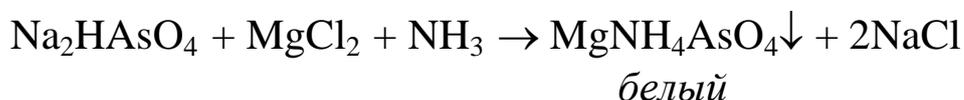




Фосфин восстанавливает соединения мышьяка (III) и мышьяка (V) до свободного мышьяка:



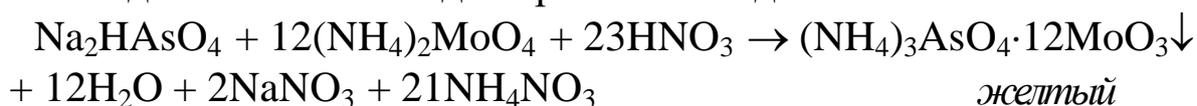
Реакция 4.24 (фармакопейная) с магниальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$). В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли мышьяка (V), 2-3 капли раствора хлорида магния, 1-2 капли раствора аммиака и 4-5 капель раствора хлорида аммония. Пробирку встряхивают, стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Медленно образуется белый мелкокристаллический осадок:



Осадок растворяется в соляной кислоте.

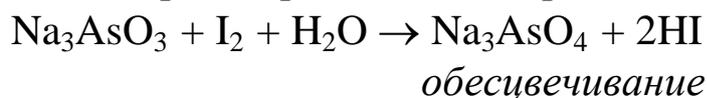
Соединения мышьяка (III) этой реакции не дают!

Реакция 4.25 (фармакопейная) с молибдатом аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$). В пробирку вносят 1-2 капли раствора соли мышьяка (V), прибавляют 6-7 капель концентрированной азотной кислоты и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до 40-50°C он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок арсеномолибдата аммония:



Осадок растворяется в щелочах, но не растворяется в азотной кислоте.

Реакция 4.26 с йодом. В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли мышьяка (III), небольшое количество гидрокарбоната натрия и добавляют по каплям раствор йода. Раствор йода обесцвечивается:



Реакция 4.27 с йодидом натрия NaI . В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли мышьяка (V), прибавляют 1-2 капли

концентрированной HCl, 3-4 капли раствора йодида натрия и 2-3 капли раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет:



синее окрашивание в присутствии крахмала

КАТИОНЫ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

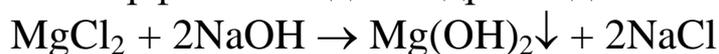


Групповой реагент – раствор щелочи (2 М NaOH).

Катионы V группы, в отличие от катионов других групп, при взаимодействии со щелочами образуют осадки гидроксидов, нерастворимые в избытке щелочи и растворе аммиака, но растворимые в кислотах. Ионы, образуемые железом и марганцем, могут иметь различную степень окисления и проявляют окислительно-восстановительные свойства. Катионы V группы образуют комплексные соединения, обладающие характерной окраской. Нитриты, хлориды и сульфаты железа, марганца и магния хорошо растворимы в воде. Соли висмута при растворении в воде легко подвергаются гидролизу, образуя основные соли. Карбонаты, фосфаты и гидрофосфаты катионов V группы в воде нерастворимы. Сероводород осаждает из нейтральных растворов осадки сульфидов всех катионов V группы, которые растворяются в хлористоводородной кислоте, за исключением сульфидов висмута и сурьмы.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ

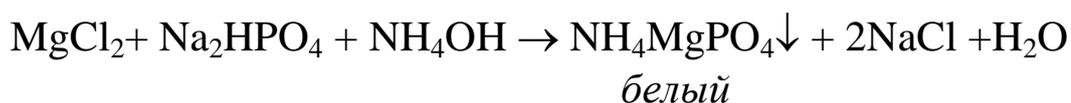
Реакция 5.1 с гидроксидом натрия и аммиаком. В две пробирки вносят по 5-6 капель раствора соли магния и прибавляют по каплям: в одну – раствор гидроксида натрия, в другую – раствор аммиака до выпадения белого аморфного осадка гидроксида магния:



белый

Осадок не растворяется в щелочах, но растворяется в кислотах.

Реакция 5.2 (фармакопейная) с гидрофосфатом натрия. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли магния, прибавляют по 1-2 капли растворов хлорида аммония, аммиака и гидрофосфата натрия. Раствор мутнеет и образуется белый осадок фосфата магния аммония:



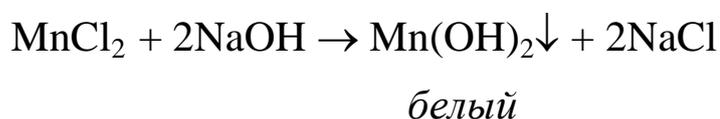
Осадок растворяется в сильных кислотах и в уксусной кислоте. Данную реакцию можно проводить как микрокристаллоскопическую.

Реакция 5.3 с 8-оксихинолином. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида магния, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида аммония до растворения первоначально выпавшего белого осадка гидроксида магния. К раствору прибавляют по каплям раствор 8-оксихинолина до выпадения желто-зеленого осадка оксихинолината магния.

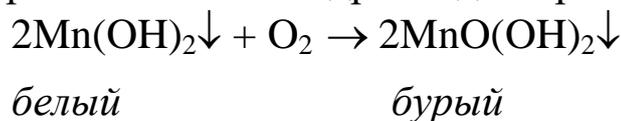
ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА (II)

Аквакомплексы марганца (II) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашены в бледно-розовый цвет. Сильно разбавленные водные растворы солей марганца (II) практически бесцветны.

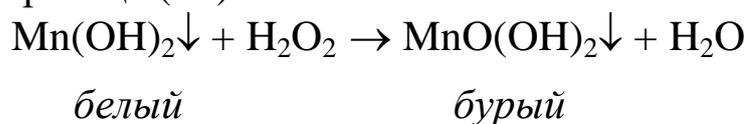
Реакция 5.4 с гидроксидом натрия и аммиаком. В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют по каплям в одну – раствор гидроксида натрия, в другую – раствор аммиака. Выпадает белый осадок:



При стоянии осадок буреет за счет окисления кислородом воздуха до черно-коричневого оксогидроксида марганца (IV):

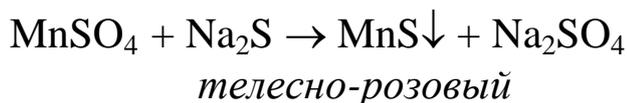


К свежевыпавшему осадку $\text{Mn}(\text{OH})_2$ прибавляют по 3-4 капли растворов гидроксида натрия и перекиси водорода. Белый осадок гидроксида марганца (II) мгновенно переходит в бурый оксогидроксид марганца (IV):



Осадок $Mn(OH)_2$ растворяется в разбавленных растворах сильных кислот и в насыщенном растворе хлорида аммония. Осадок $MnO(OH)_2$ не растворяется при действии этих реагентов.

Реакция 5.5 с сульфидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют 1-2 капли раствора сульфида натрия. Выпадает осадок сульфида марганца (II) телесно-розового цвета:

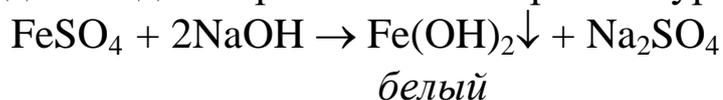


Осадок растворяется в разбавленных кислотах.

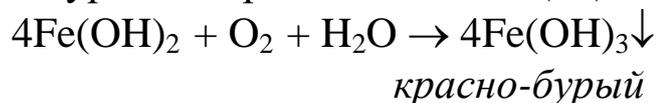
ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II)

Аква-ионы железа (II) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ практически бесцветны, поэтому растворы солей железа (II) обычно не окрашены.

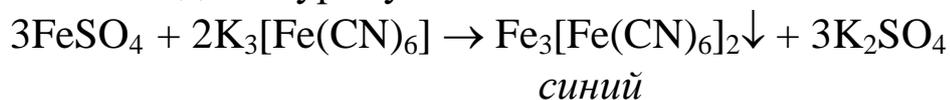
Реакция 5.6 с гидроксидом натрия и аммиаком. В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора сульфата железа (II) и прибавляют в одну – 1-2 капли раствора гидроксида натрия, в другую – столько же капель раствора аммиака. Образуется белый осадок гидроксида железа (II). Затем прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия и перекиси водорода. Осадок окрашивается в красно-бурый цвет:



Осадок $Fe(OH)_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах. При стоянии на воздухе $Fe(OH)_2$ постепенно темнеет вследствие окисления железа (II) до железа (III) кислородом воздуха и образования красно-бурого гидроксида железа (III):

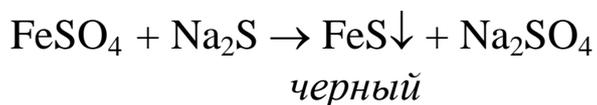


Реакция 5.7 (фармакопейная) с гексацианоферратом (III) калия. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (II), прибавляют 1-2 капли раствора хлороводородной кислоты и 2-3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок «турнбулевой сини»:



Осадок «турнбулевой сини» не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде.

Реакция 5.8 (фармакопейная) с сульфидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпадает черный осадок сульфида железа (II):



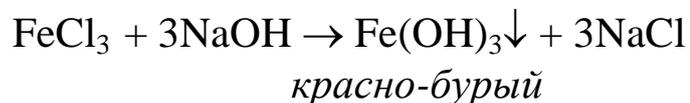
Осадок растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Реакция 5.9 с диметилглиоксимом (реактив Чугаева). В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли железа (II), прибавляют раствор аммиака до щелочной реакции (проба лакмусовой или универсальной бумажками) и 2-3 капли раствора диметилглиоксима. Образуется розовый комплекс.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)

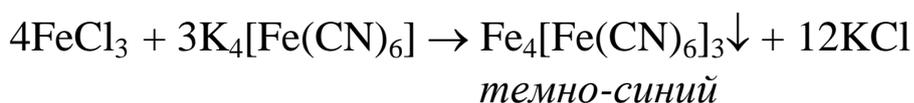
Аква-ионы железа (III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ в водных растворах окрашены в желто-бурый цвет, поэтому водные растворы солей железа (III) имеют желтую или красновато-бурюю окраску.

Реакция 5.10 с гидроксидом натрия и аммиаком. В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора хлорида железа (III) и прибавляют в одну – 3-4 капли раствора гидроксида натрия, в другую – 3-4 капли раствора аммиака. Выпадает красно-бурый осадок гидроксида железа (III):



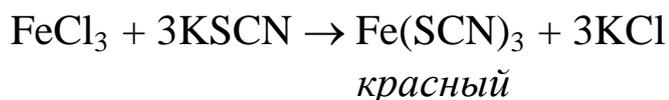
Осадок растворим в разбавленных кислотах, нерастворим в растворах щелочей и насыщенном растворе хлорида аммония.

Реакция 5.11 (фармакопейная) с гексацианоферратом (II) калия. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли железа (III), прибавляют 1-2 капли раствора хлороводородной кислоты и 2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Выпадает темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Осадок «берлинской лазури» неустойчив в щелочной среде, но стабилен в кислом растворе, поэтому реакцию проводят в кислой среде при $\text{pH} \approx 2-3$.

Реакция 5.12 (фармакопейная) с роданидом (тиоцианатом) калия. В пробирку помещают 3-4 капли раствора хлорида железа (III) и прибавляют 2-3 капли раствора роданида калия. Раствор окрашивается в красный цвет:

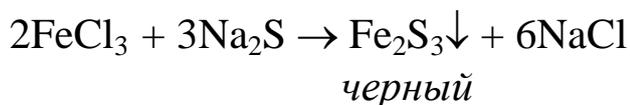


Не мешают катионы Fe^{2+} .

Для подавления образования гидроксокомплексов реакцию лучше проводить в кислой среде при $\text{pH} \approx 3$.

Реакция 5.13 (фармакопейная) с сульфосалициловой кислотой. В пробирку помещают 3-4 капли раствора хлорида железа (III), добавляют 1-2 капли раствора хлористоводородной кислоты и 3-4 капли раствора сульфосалициловой кислоты. Образуется комплекс красного цвета.

Реакция 5.14 (фармакопейная) с сульфидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выделяется черный осадок сульфида железа (III):

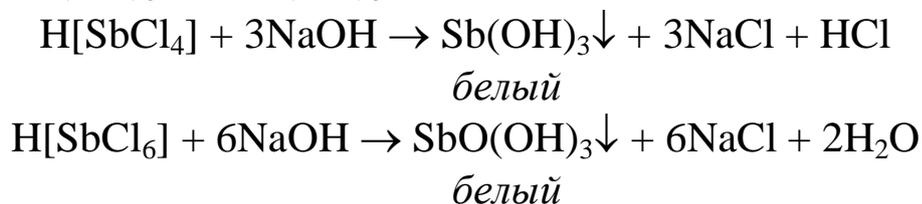


Осадок растворяется в минеральных кислотах.

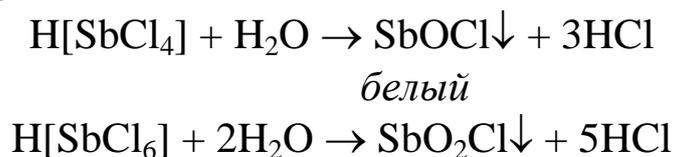
ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ СУРЬМЫ (III) И СУРЬМЫ (V)

Соли сурьмы (III) и сурьмы (V) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых основных солей сурьмы. Поэтому обычно используют кислые растворы сурьмы (III) и сурьмы (V), в которых их гидролиз подавляется и образуются соответствующие ацидокомплексы. Например, в концентрированных растворах HCl присутствуют ацидокомплексы $[\text{SbCl}_4]^-$ или $[\text{SbCl}_6]^-$.

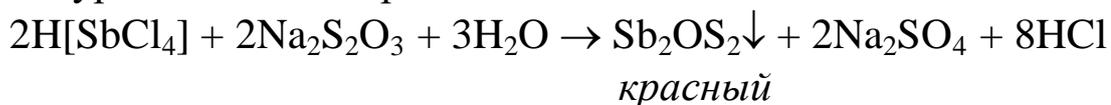
Реакция 5.15 с гидроксидом натрия и аммиаком. В одну пробирку вносят 3-4 капли раствора соли сурьмы (III), в другую – столько же капель раствора сурьмы (V). Затем в обе пробирки вносят по 1-2 капли раствора гидроксида натрия (опыт повторяют, добавляя в качестве реагента раствор аммиака). Наблюдают выпадение осадков белого цвета $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{SbO}(\text{OH})_3$, соответственно:



Реакция 5.16 гидролиза. В одну пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора сурьмы (III), а в другую – столько же капель солянокислого раствора сурьмы (V). В обе пробирки прибавляют по каплям дистиллированную воду до образования белых осадков, соответственно, оксохлорида сурьмы (III) SbOCl и оксохлорида сурьмы (V) SbO_2Cl :



Реакция 5.17 с тиосульфатом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы (III) и прибавляют 2-3 капли раствора тиосульфата натрия. Выпадает красный осадок Sb_2OS_2 – «сурьяная киноварь».

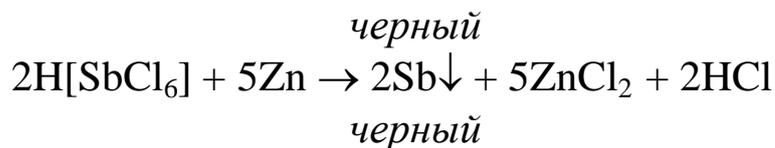


Мешают катионы Bi^{3+} .

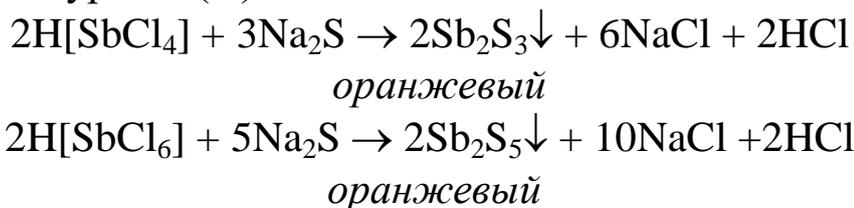
Реакция 5.18 восстановления. Сурьма (III) и сурьма (V) восстанавливаются в кислой среде металлическим цинком, оловом, железом, алюминием.

В пробирку помещают 10 капель раствора соли сурьмы (III) или сурьмы (V), столько же капель концентрированной HCl и кусочек металлического цинка или алюминия, либо железа. Поверхность металла чернеет вследствие выделения хлопьевидного осадка свободной сурьмы:





Реакция 5.19 с сульфидом натрия. В одну пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора сурьмы (III), а в другую – столько же капель солянокислого раствора сурьмы (V). В обе пробирки прибавляют по 2 капли концентрированной HCl и по каплям раствор сульфида натрия. Выпадают оранжевые осадки сульфида сурьмы (III) и сульфида сурьмы (V):



Осадки растворяются в избытке сульфид-ионов с образованием тиосолей, в щелочах и концентрированной HCl.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА (III)

Соли висмута (III) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых оксосоединений – солей висмутила BiOCl , BiONO_3 и других. Поэтому при растворении солей висмута (III) в воде образуется мутный раствор. Для подавления гидролиза и получения прозрачных растворов соль висмута (III) растворяют в растворах кислот, чаще всего – в растворе HCl, в котором висмут (III) присутствует в форме хлоридных комплексов $[\text{BiCl}_6]^{3-}$. На практике обычно используют солянокислые растворы хлорида висмута (III).

Реакция 5.20 со щелочами и аммиаком. В две пробирки вносят по несколько капель солянокислого раствора хлорида висмута (III) и прибавляют по каплям в одну – раствор гидроксида натрия, в другую – раствор аммиака. Выпадает белый осадок гидроксида висмута (III):



Осадок растворяется в минеральных кислотах. При нагревании белый осадок гидроксида висмута желтеет вследствие образования оксигидроксида висмута (III) (гидроксида висмутила):



Реакция 5.21 гидролиза. В пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора хлорида висмута (III) – $\text{H}_3[\text{BiCl}_6]$ и прибавляют по каплям дистиллированную воду до выпадения белого осадка оксохлорида висмута (III) BiOCl (хлорида висмута):



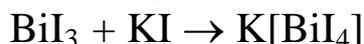
белый

Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в винной кислоте и ее солях (в отличие от оксохлоридов сурьмы).

Реакция 5.22 (фармакопейная) с йодидом калия. В пробирку помещают 3-4 капли солянокислого раствора соли висмута – $\text{H}_3[\text{BiCl}_6]$, добавляют 1-2 капли раствора йодида калия и наблюдают выпадение черного осадка йодида висмута (III). К осадку прибавляют избыток йодида калия до его растворения вследствие образования комплексной соли – тетраiodовисмутата калия. Раствор становится оранжевым:



черный



оранжевый

Реакция 5.23 (фармакопейная) с сульфидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора хлорида висмута (III) и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия. Выпадает коричнево-черный осадок сульфида висмута (III):

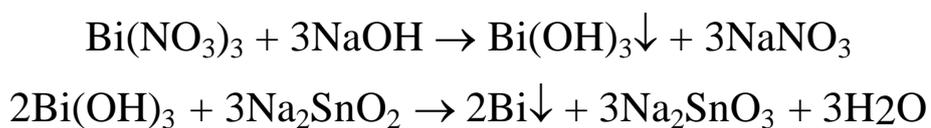


коричнево-черный

Осадок не растворяется в разбавленных минеральных кислотах (за исключением разбавленной HNO_3), растворяется в присутствии хлорида железа (III).

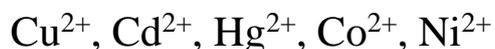
Реакция 5.24 восстановления соединениями олова (II). В пробирку помещают 3-4 капли солянокислого раствора хлорида олова (II), прибавляют раствор гидроксида натрия до растворения образующегося осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$, а затем 2-3 капли раствора соли висмута (III). Появляется осадок металлического висмута черного цвета:





черный

КАТИОНЫ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



Групповой реагент – 25%-й водный раствор аммиака.

При действии группового реагента на водные растворы, содержащие катионы VI 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 NH_4^+). Катионы VI группы образуют нерастворимые в воде карбонаты, сульфиды, фосфаты, оксалаты, гидроксиды. Их соли с сильными кислотами растворимы в воде.

В водных растворах ионы кобальта, никеля и меди окрашены (Co^{2+} - розовый, Ni^{2+} - зеленый, Cu^{2+} - синий). Появление окраски в растворах связано со свойствами их аквакомплексов. Аквакомплексы катионов Cd^{2+} , Hg^{2+} цвета не имеют, но вследствие высоких поляризующих свойств образуют много окрашенных соединений.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II)

Аква-ионы меди (II) окрашены в голубой цвет, в водных растворах частично гидролизуются с образованием растворимых гидроксоаквакомплексов.

Реакция 6.1 (фармакопейная) с аммиаком. В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли меди (II) и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака при перемешивании смеси. Выпадающий вначале голубой (или голубовато-зеленоватый) осадок основной соли меди (II) затем растворяется с образованием ярко-синего раствора:



голубой



ярко-синий

Прибавляют по каплям разбавленный раствор минеральной кислоты. Окраска раствора из ярко-синей переходит в голубую (вследствие образования аквакомплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$).

Мешают катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} .

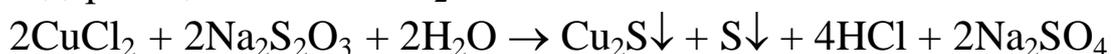
Реакция 6.2 с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Образуется осадок гидроксида меди (II) голубого или сине-зеленого цвета:



голубой

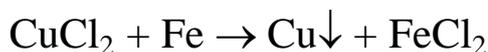
Осадок растворяется в кислотах, в растворах аммиака, комплексообразующих органических кислот (лимонная, винная), растворим в концентрированных щелочах, при нагревании теряет воду и переходит в оксид меди (II) черного цвета.

Реакция 6.3 с тиосульфатом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II), 2-3 капли разбавленного раствора серной кислоты и несколько кристалликов тиосульфата натрия. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь CuS_2 и S:



темно-бурый

Реакция 6.4 (фармакопейная) восстановления меди (II). В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли меди (II), прибавляют 1 каплю раствора серной кислоты и немного железных опилок. Через несколько минут опилки покрываются красноватым налетом металлической меди:

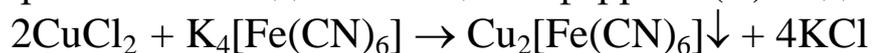


красный

Катионы меди (II) восстанавливают до металлической меди все металлы, расположенные в ряду напряжений металлов левее меди (Zn, Al и др.).

Реакция 6.5 с гексацианоферратом (II) калия. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли меди (II), добавляют 2-3 капли

раствора гексацианоферрата (II) калия. Наблюдают образование красно-коричневого осадка гексацианоферрата (II) меди:



красно-бурый

Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в 25% водном аммиаке.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: на лист фильтровальной бумаги, пропитанный раствором ферроцианида калия, наносят каплю раствора соли меди (II). На бумаге образуется красно-коричневое пятно.

Мешают катионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Реакция 6.6 – проба на окрашивание пламени. Платиновую или нихромовую проволоку погружают в концентрированную соляную кислоту, а затем захватывают ею несколько кристалликов соли меди и вносят в пламя. Пламя окрашивается в изумрудно-зеленый цвет.

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ РТУТИ (II)

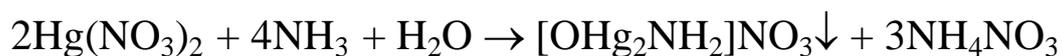
Аква-ионы ртути (II) в водных растворах бесцветны. Все соединения ртути (II) сильно ядовиты, поэтому при работе с ними следует соблюдать меры предосторожности!

Реакция 6.7 с аммиаком. В пробирку вносят 3-4 капли соли ртути (II) и добавляют 1-2 капли раствора аммиака. Выпадает белый осадок. Затем в пробирку добавляют по 3-4 капли водного раствора соли аммония (NH_4Cl или NH_4NO_3) и по каплям – водный раствор аммиака при перемешивании до полного растворения осадков.

Из водных растворов хлорида ртути (II) HgCl_2 выпадает белый осадок состава HgNH_2Cl , из водных растворов нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – белый осадок состава $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$:



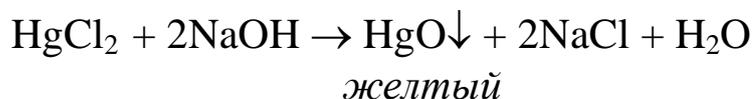
белый



белый

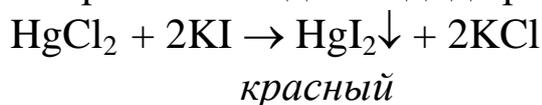
Осадки растворяются (лучше – при нагревании) в избытке аммиака, но только в присутствии солей аммония с образованием бесцветного комплексного катиона тетраамминртути (II) $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Реакция 6.8 (фармакопейная) с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли водного раствора соли ртути (II) и прибавляют по каплям водный раствор гидроксида натрия. Выпадает желтый осадок оксида ртути (II):



Осадок растворяется в азотной кислоте, соляной кислоте, в растворах хлоридов и йодидов щелочных металлов.

Реакция 6.9 (фармакопейная) с йодидом калия. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли ртути (II) и 1-2 капли раствора йодида калия. Образуется красный осадок йодида ртути (II):

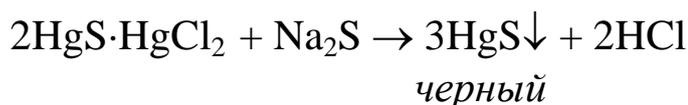
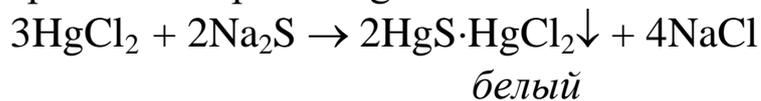


Осадок растворяется в избытке раствора йодида калия с образованием бесцветной комплексной соли:



Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге – наблюдается появление красно-оранжевого пятна, исчезающего при добавлении избытка раствора йодида калия. Эта методика рекомендуется для открытия катионов Hg^{2+} даже в присутствии мешающих катионов (Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} и некоторые другие, а также окислители).

Реакция 6.10 (фармакопейная) с сульфидом натрия. В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия. Сначала выпадает белый осадок состава $2\text{HgS}\cdot\text{HgCl}_2$, при избытке сульфида натрия белый осадок превращается в коричнево-черный HgS :

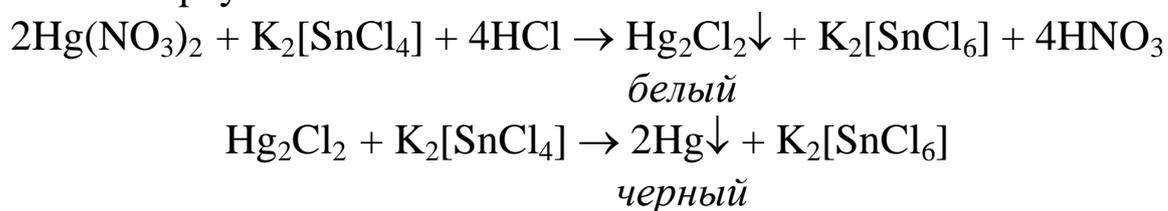


Сульфид ртути (II) HgS не растворяется в разбавленной азотной кислоте, но растворим в царской водке (смесь HCl и HNO_3):



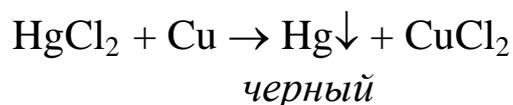
Реакция 6.11 восстановления

а) Хлоридом олова (II). В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) и прибавляют по каплям солянокислый раствор хлорида олова (II). Выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который постепенно темнеет за счет выделения мелкодисперсной металлической ртути.



Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: при нанесении на бумагу капли раствора хлорида олова (II) и капли раствора хлорида ртути (II) появляется темное пятно.

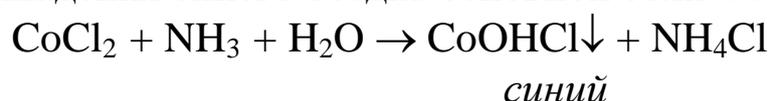
б) Металлической медью Cu. На медную пластинку наносят 1-2 капли раствора соли ртути (II) и каплю раствора HNO_3 . На поверхности возникает темное (черно-серое) пятно, которое при потирании фильтровальной бумагой становится серебристо-блестящим:



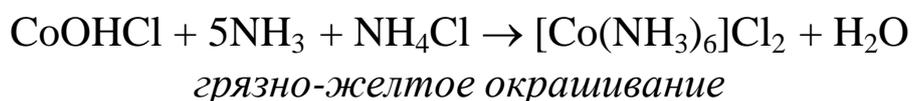
ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II)

Аква-ионы кобальта (II) окрашены в розовый цвет. Соединения кобальта (II) сравнительно легко окисляются до соединений кобальта (III). В водных растворах кобальт (II) и кобальт (III) присутствуют в форме комплексных соединений.

Реакция 6.12 с аммиаком. В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта (II) и медленно, по каплям, прибавляют раствор аммиака до выпадения синего осадка основной соли CoOHCl :

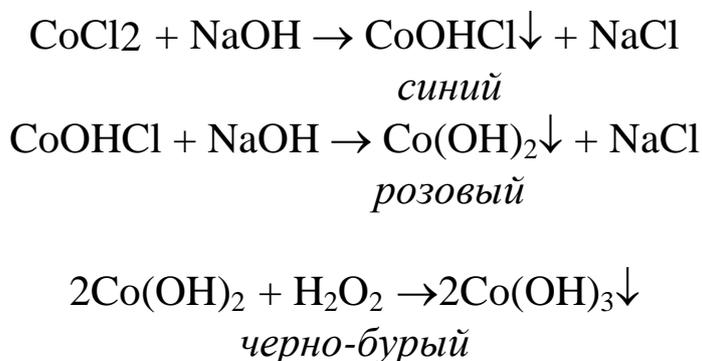


Добавляют несколько кристаллов хлорида аммония и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора:

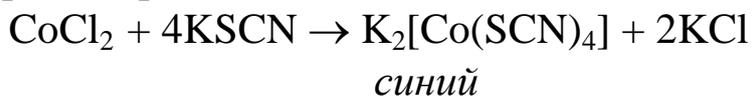


На воздухе раствор постепенно принимает вишнево-красный цвет вследствие окисления кобальта (II) до кобальта (III) и образования вишнево-красного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{OH})_2$. В присутствии пероксида водорода и солей аммония реакция окисления протекает практически мгновенно.

Реакция 6.13 с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта (II) и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании смеси прибавляют водный раствор щелочи до образования синего осадка CoOHCl , переходящего при дальнейшем прибавлении щелочи в розовый осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$, который через некоторое время постепенно темнеет за счет окисления до $\text{Co}(\text{OH})_3$ (в присутствии перекиси водорода реакция протекает практически мгновенно):



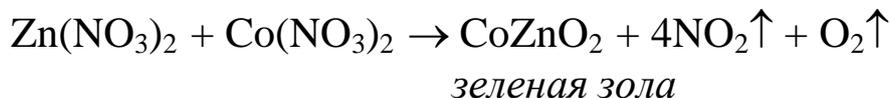
Реакция 6.14 с роданидом калия. В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта, прибавляют 5-6 капель смеси амилового спирта с эфиром и 8-10 капель насыщенного раствора роданида калия. Содержимое пробирки встряхивают. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет:



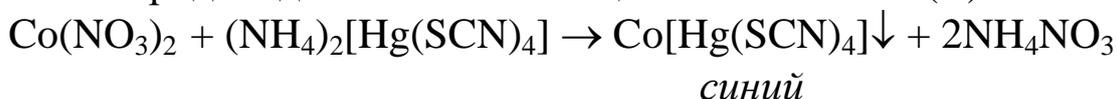
Реакцию можно проводить капельным методом: на лист фильтровальной бумаги наносят каплю концентрированного раствора роданида калия, каплю раствора соли кобальта (II) и высушивают бумагу на воздухе. Появляется синее пятно.

Мешают катионы Fe^{3+} , Cu^{2+} . Мешающее действие этих катионов можно устранить, восстановив их хлоридом олова (II) до Fe^{2+} и Cu^+ . Ионы железа (II) можно связать также фторид- и тартрат-ионами в бесцветные комплексные соединения.

Реакция 6.15 с солями цинка – образование "зелени Ринмана". Полоску фильтровальной бумаги последовательно смачивают растворами нитрата цинка и нитрата кобальта (II), а затем подсушивают и сжигают в пламени спиртовки. Получается зола, окрашенная в зеленый цвет цинкатым кобальта – "зелень Ринмана":



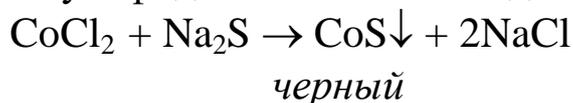
Реакция 6.16 с тетрароданомеркуратом (II) аммония. В пробирку вносят 4-5 капель раствора соли кобальта (II), прибавляют каплю раствора соли цинка и 3-4 капли раствора тетрароданомеркурата (II) аммония. Выпадает голубой осадок смешанного роданидного комплекса цинка и кобальта (II)



Мешают катионы Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .

Реакция 6.17 (фармакопейная) с нитрозо-R-солью. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кобальта (II), 3-4 капли разбавленного раствора HCl, нагревают до кипения, прибавляют 3-4 капли раствора нитрозо-R-соли в 50% уксусной кислоте и нагревают до кипения. Появляется красное окрашивание, затем постепенно выпадает красный осадок. Вначале Co^{2+} окисляется до Co^{3+} , затем образуется внутрикомплексное соединение

Реакция 6.18 с сульфидом натрия. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия или сульфида аммония. Выпадает черный осадок:

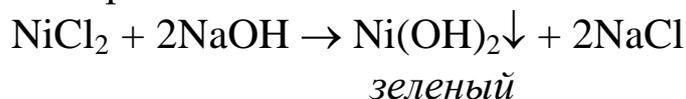


Свежевыпавший осадок CoS растворяется в минеральных кислотах, однако при стоянии он превращается в форму, трудно растворимую в разбавленной HCl, но растворимую в кислотах в присутствии окислителей.

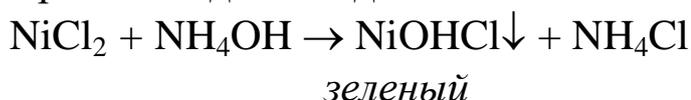
ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II)

Аквакомплексы никеля (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашены в зеленый цвет.

Реакция 6.18 с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля (II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи. Выпадает светло-зеленый осадок, растворимый в растворах кислот и аммиака:



Реакция 6.19 с аммиаком. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля NiCl_2 и прибавляют по каплям при перемешивании *разбавленный* раствор аммиака до выпадения зеленого осадка NiOHCl :



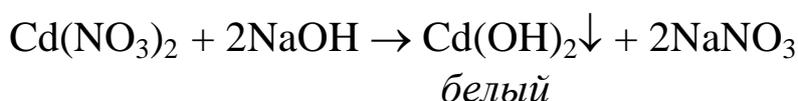
Реакция 6.20 с диметилглиоксимом (диацетилдиоксимом) – реактивом Чугаева. В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли никеля, добавляют 3-4 капли концентрированного раствора аммиака и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется осадок розово-красного цвета



ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ

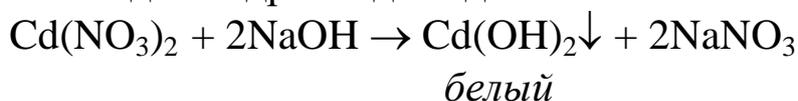
Аква-ионы кадмия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в водных растворах бесцветны.

Реакция 6.21 с гидроксидом натрия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Выпадает белый осадок гидроксида кадмия:



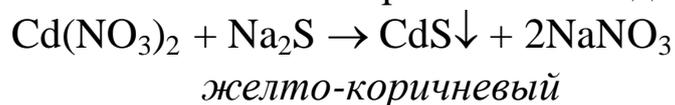
Осадок нерастворим в избытке щелочи, растворяется в кислотах и в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Реакция 6.22 с аммиаком. В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и прибавляют 1-2 капли раствора аммиака. Выпадает белый осадок гидроксида кадмия:



Осадок растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Реакция 6.23 с сульфидом натрия. В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, прибавляют 2 капли раствора сульфида натрия. Выпадает желто-коричневый осадок:



Самостоятельная работа

Требования к выполнению самостоятельной работы: изучить литературу по теме занятия, решить задачи, написать реакции.

Вопросы для самоконтроля:

1. Кислотно-основное равновесие. Протолитическая теория Брэнстеда-Лоури.

2. Какие соединения в водном растворе являются кислотами, а какие основаниями с точки зрения протолитической теории Брэнстеда-Лоури: HClO_4 , NH_3 , CO_3^{2-} , HS^- , H_2CO_3 , NH_4^+ , S^{2-} , HCOO^- , CH_3COOH , H_2PO_4^- ?

3. Что такое амфолит? Укажите, какие из приведённых соединений являются амфолитами: NH_4^+ , HCO_3^- , CH_3NH_2 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$?

4. Как классифицируются растворители по своей способности принимать или отдавать протоны?

5. Какая реакция называется реакцией автопротолиза?

6. Напишите реакции автопротолиза безводной азотной, уксусной кислот, жидкого аммиака, этилендиамина.

7. Константа автопротолиза.

8. Константа автопротолиза воды. pH водного раствора.

9. Константа кислотности как характеристика силы кислоты.

Влияние растворителя.

10. Константа основности как характеристика силы основания.

Влияние растворителя.

11. Какая связь между константой кислотности и константой основности сопряжённой пары кислота – основание и константой автопротолиза растворителя?

12. pH сильной кислоты и сильного основания. Вывод расчётных формул.

13. рН слабой кислоты. Вывод расчётной формулы.
14. рН слабого основания. Вывод расчётной формулы.

Основная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

Дополнительная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>

2. Моногарова О.В. Аналитическая химия. Задачи и вопросы [Электронный ресурс]: учеб.пособие / О.В. Моногарова, С.В. Мугинова, Д.Г. Филатова ; под ред. Т.Н. Шеховцовой. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум [Электронный ресурс] / Ю.Я.Харитонов, В.Ю.Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970413852.html>

Периодические издания по теме:

1. Фармация.
2. Химико-фармацевтический журнал.

Интернет-ресурсы:

1. Электронный каталог научной библиотеки Казанского ГМУ.

http://lib.kazangmu.ru/jirbis2/index.php?option=com_irbis&view=irbis&Itemid=108&lang=ru

2. Студенческая электронная библиотека «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>.

Тема 1.5. Гидролиз солей. Буферные системы (растворы). Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп

Лекция №4 (2 ч)

Содержание: Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Вычисление значений рН растворов солей, подвергающихся гидролизу. Буферные системы (растворы). Расчет рН буферных

растворов, буферная емкость, факторы, влияющие на буферную емкость. Область достаточного буферного действия раствора. Расчет буферной емкости.

Гидролиз – это реакция взаимодействия ионов солей с молекулами воды, приводящая к изменению кислотности (значения рН) среды.

Гидролизу подвергаются соли:

- образованные сильным основанием и слабой кислотой:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к-ты} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_{к-ты}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{к-ты} \cdot C_{соли}}}$$

- образованные слабым основанием и сильной кислотой:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_{осн}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{осн} \cdot C_{соли}}}$$

- образованные слабым основанием и слабой кислотой:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к-ты} - \frac{1}{2} pK_{осн}$$

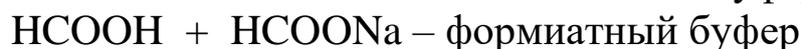
$$K_h = \frac{K_w}{K_{к-ты} \cdot K_{осн}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{осн} \cdot K_{к-ты}}}$$

Буферные растворы – это растворы, сохраняющие практически постоянное значение рН при добавлении в него небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

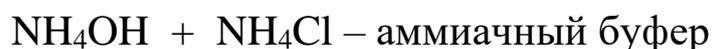
Типы буферных растворов:

- Слабая кислота и ее соль



$$pH = pK_{к-ты} + \lg \frac{C_{соли}}{C_{к-ты}}$$

- Слабое основание и его соль



$$pH = 14 - pK_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}}$$

- Смесь растворов двух солей

$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ – карбонатный буфер

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ – фосфатный буфер

$$pH = pK_{2\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

Буферная емкость – способность буферного раствора противодействовать изменению pH раствора при добавлении в него небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

Количественно буферная емкость определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которые необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу.

$$\beta = \frac{\Delta b}{\Delta pH}$$

Δb – прирост концентрации сильной кислоты или сильного основания, вызвавший изменение ΔpH

1. Слабая кислота и ее соль с сильным основанием

$$\beta = 2,3 \cdot [H^+] \frac{C_{\text{общ}} \cdot K_{\text{к-ты}}}{(K_{\text{к-ты}} + [H^+])^2}$$

2. Слабое основание и его соль с сильной кислотой

$$\beta = 2,3 \cdot [H^+] \frac{C_{\text{общ}} \cdot K_{\text{сопр.к-ты}}}{(K_{\text{сопр.к-ты}} + [H^+])^2}$$

Практическое занятие №6 (5 ч.)

Основные вопросы для обсуждения: Гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Вычисление значений pH растворов солей, подвергающихся гидролизу. Буферные системы (растворы). Расчет pH буферных растворов, буферная емкость, факторы, влияющие на буферную емкость. Область достаточного буферного действия раствора. Расчет буферной емкости. Собеседование. Решение задач.

Систематический анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Цель занятия: закрепить основы теоретических знаний, расширить знания обучающихся о гидролизе солей, буферных растворах, буферной емкости, систематическом анализе смеси катионов четвертой, пятой шестой аналитических групп.

Технологическая карта занятия:

1	Организационный момент (проверка присутствия, рассадка по	5 мин
---	---	-------

	практическим работам)	
2	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по теоретической части рассматриваемой темы. Устное собеседование. Решение задач.	50 мин
3	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по практической работе рассматриваемой темы. Устное собеседование.	25 мин
4	Проверка готовности к выполнению практической работы. Помощь преподавателя при выполнении и оформлении практической работы.	5 мин
5	Выполнение студентами практической работы.	105 мин
6	Доклад преподавателю о проделанной студентом работе и ее результатах. Общее обсуждение результатов.	30 мин
7	Пояснения преподавателя по домашнему заданию.	5 мин

Форма текущего контроля: собеседование, решение задач, практическая работа.

Задачи

1. Вычислите рН и степень гидролиза 0,05 М раствора солянокислого гидразина $N_2H_4 \cdot HCl$.
2. Вычислите рН, концентрацию $[H^+]$ и степень гидролиза 0,2 М раствора ацетата натрия.
3. Вычислите рН и степень гидролиза 0,2 М раствора формиата натрия.
4. Вычислите константу гидролиза, концентрацию $[H^+]$ и степень гидролиза 0,25% раствора хлорида аммония.
5. Вычислите рН и степень гидролиза 0,3% раствора ацетата аммония.
6. Вычислите рН и степень гидролиза 0,01 М раствора солянокислого гидроксиламина $NH_2OH \cdot HCl$.
7. Вычислите рН 1,5% раствора гидрокарбоната натрия.
8. К 15 мл 2,68% раствора оксалата натрия добавлено 10 мл 0,3 М раствора азотной кислоты. Вычислите рН.
9. Вычислите рН 0,1 М раствора гидротартрата калия.
10. К 10 мл 0,1 М раствора адипината калия добавлено 20 мл 0,05 М раствора соляной кислоты. Вычислите рН.
11. К 30 мл 0,075 М раствора яблочной кислоты добавлено 15 мл 0,15 М раствора гидроксида калия. Вычислите рН.
12. К 15 мл 0,1 М раствора сукцината натрия добавлено 30 мл 0,05 М раствора хлористоводородной кислоты. Вычислите рН.

13. Вычислите рН раствора, если к 20 мл 0,02 М раствора нитрата аммония добавлено 20 мл 0,02 М раствора аммиака.
14. Вычислите рН раствора, если к 15 мл 0,1% раствора хлорида аммония добавлено 10 мл 0,1 М раствора аммиака.
15. Вычислите рН раствора, если к 10 мл 0,1 М раствора однозамещённого фосфата натрия добавлено 10 мл 0,1 М раствора двузамещённого фосфата натрия.
16. Вычислите рН раствора, если к 40 мл 0,48%-го раствора уксусной кислоты добавлено 20 мл 0,2% раствора гидроксида натрия.
17. Вычислите рН раствора, если к 50 мл 0,34%-го раствора формиата калия прилито 25 мл 0,11%-го раствора хлористоводородной кислоты.
18. Вычислите рН раствора, если к 50 мл 0,02 М раствора муравьиной кислоты прилито 20 мл 0,02 М раствора гидроксида калия.
19. Вычислите рН раствора, если к 10 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты прилит равный объём 0,05 М раствора ацетата калия.
20. Вычислите рН раствора, если к 50 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты прилито 30 мл 0,1 М раствора гидроксида калия.
21. Вычислите рН раствора, если к 20 мл 0,1 М раствора двузамещённого фосфата калия прилит равный объём 0,1 М раствора однозамещённого фосфата калия.
22. Какой объём (мл) 0,1 М раствора гидроксида натрия необходимо добавить к 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН=4,5?
23. Какой объём (мл) 0,1 М раствора хлористоводородной кислоты необходимо добавить к 30 мл 0,1 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с рН=8,5?
24. Какой объём (мл) 0,1 М раствора гидроксида натрия необходимо добавить к 10 мл 0,1 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с рН=4?
25. Какой объём (мл) 0,5%-го раствора хлористоводородной кислоты необходимо добавить к 25 мл 0,2 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с рН=8,5?
26. Какой объём (мл) 1%-го раствора гидроксида калия необходимо добавить к 50 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с рН=4,5?

27. Какой объем (мл) 1%-го раствора гидроксида натрия необходимо добавить к 20 мл 0,1 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с $\text{pH}=3,5$?

28. Сколько граммов ацетата калия необходимо добавить к 50 мл 0,1 М раствора хлористоводородной кислоты, чтобы получить раствор с $\text{pH}=4,5$?

29. Какой объем (мл) 0,1 М раствора хлористоводородной кислоты надо добавить к 100 мл 0,05 М раствора ацетата натрия, чтобы получить раствор с $\text{pH}=4,5$?

30. Сколько граммов хлорида аммония надо растворить в 50 мл 1 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с $\text{pH}=10$?

31. Сколько граммов ацетата натрия необходимо добавить к 100 мл 0,25 М раствора хлористоводородной кислоты, чтобы получить раствор с $\text{pH}=4,5$?

32. Какой объем (мл) 0,2 М раствора нитрата аммония надо добавить к 10 мл 0,1 М раствора аммиака, чтобы получить раствор с $\text{pH}=9$?

33. Вычислите буферную ёмкость аммонийной буферной смеси, содержащей 0,1 М NH_3 и 0,2 М NH_4Cl ($\text{pH} = 8$).

34. Вычислите буферную ёмкость формиатной буферной смеси, содержащей 0,15 М HCOOH и 0,1 М HCOONa ($\text{pH} = 4$).

35. Вычислите буферную ёмкость фосфатной буферной смеси, в состав которой входит 0,1 М NaH_2PO_4 и 0,1 М Na_2HPO_4 , если pH смеси равно 8.

Практическая работа №4

Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп

Схема систематического хода анализа зависит от того, что представляет собой анализируемый раствор: водный раствор без осадка или водный раствор с осадком.

1. Предварительные испытания

а) По окраске анализируемого раствора высказывают предположения о присутствии катионов, имеющих характерную окраску.

б) Измеряют pH раствора. Если $\text{pH} = 2-4$, то в нем отсутствуют Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , иначе бы их продукты гидролиза выделялись в виде осадков при данных значениях pH .

в) В отдельных порциях анализируемого раствора определяют наличие катионов IV-VI аналитических групп действием групповых реагентов.

г) В отдельных порциях анализируемого раствора открывают катионы:

Fe^{2+} - реакцией с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в кислой среде.

Fe^{3+} - реакцией с $\text{K}_4[[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в кислой среде.

Cr^{3+} окисляют пероксидом водорода до хромат-ионов в присутствии щелочи.

Cu^{2+} - концентрированным раствором аммиака.

Mn^{2+} - реакцией окисления висмутатом натрия NaBiO_3 в азотнокислой среде.

Co^{2+} - капельной реакцией с реактивом Ильинского (1-нитрозо-2-нафтолом) в уксуснокислой среде (если предварительно обнаружены катионы Fe^{3+} и Cu^{2+}) или реакцией с роданидом калия KSCN в присутствии изоамилового спирта. Мешающее действие Fe^{3+} и Cu^{2+} можно устранить путем восстановления их до Fe^{2+} и Cu^+ хлоридом олова (II). Fe^{3+} можно замаскировать, добавляя фторид натрия NaF , при этом образуется устойчивый бесцветный комплекс $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$, не мешающий определению кобальта (II).

Ni^{2+} – капельной реакцией с реактивом Чугаева в аммиачной среде (при отсутствии Fe^{2+}).

Hg^{2+} – реакцией с хлоридом олова (II).

Bi^{3+} – реакцией с хлоридом олова (II) (если отсутствуют катионы сурьмы и ртути (II)).

2. Систематический анализ смеси катионов IV-V групп

2.1. Отделение IV группы катионов от V и VI групп катионов

К небольшому количеству анализируемого раствора прибавляют несколько капель 2 М раствора HNO_3 , столько же капель 3% H_2O_2 и нагревают несколько минут на водяной бане, в результате чего выпадает **осадок 1** - HSbO_3 . Смесь охлаждают и отделяют **осадок 1** от **раствора 1** центрифугированием. **Осадок 1** растворяют в концентрированной HCl , разбавляют примерно в 2 раза водой и открывают Sb^{5+} .

К **раствору 1** прибавляют 2 М NaOH до нейтральной реакции среды и затем, дополнительно, избыток раствора NaOH и небольшое количество H_2O_2 . Смесь нагревают на кипящей водяной бане. При

этом катионы IV аналитической группы остаются в *растворе 2*, а катионы V и VI аналитических групп переходят в *осадок 2*.

2.2. Анализ *раствора 2*, содержащего IV аналитическую группу катионов.

К 8-9 каплям исследуемого *раствора 2* добавляют 8 капель раствора аммиака и 6-7 капель пероксида водорода, нагревают 6-7 мин. на водяной бане и охлаждают. В результате выпадает *осадок 3*, содержащий $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$. *Осадок 3* отделяют центрифугированием (фильтрованием) от *раствора 3*. *Осадок 3* растворяют в 5-6 каплях хлористоводородной кислоты, делят раствор на две части. В одной части открывают Al^{3+} (реакция с ализарином), в другой – Sn^{4+} (реакциями восстановления). *Раствор 3*, содержащий CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, нейтрализуют уксусной кислотой (добавляя кислоту по каплям), нагревают на водяной бане 2-5 мин., добавляют 5-6 капель карбоната натрия и разделяют *осадок 4* от *раствора 4* центрифугированием (фильтрованием). *Осадок 4*, содержащий $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты и открывают Zn^{2+} (реакция с сульфидом натрия). *Раствор 4*, содержащий CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} , делят на две части. В одной открывают CrO_4^{2-} (реакция окисления с пероксидом водорода), в другой – AsO_4^{3-} (реакция с молибдатом аммония).

2.3. Разделение V и VI групп катионов.

Осадок 2 обрабатывают при нагревании раствором азотной кислоты (1:1) в присутствии H_2O_2 . *Осадок 2* растворяется и все катионы переходят в раствор. К полученному раствору прибавляют 2-3-кратный объем концентрированного раствора аммиака и нагревают до температуры 40-50°C. При этом катионы VI аналитической группы переходят в *раствор 5*, а катионы V аналитической группы выпадают в виде *осадка 5*. *Раствор 5* отделяют от *осадка 5* центрифугированием (фильтрованием). *Раствор 5* нейтрализуют 1 М раствором серной кислоты до слабокислой реакции и открывают катионы шестой аналитической группы. *Осадок 5* промывают 2 М раствором аммиака, водой и открывают катионы V аналитической группы.

2.4. Анализ *раствора 5*, содержащего VI аналитическую группу катионов.

К 10-15 каплям анализируемого раствора прибавляют раствор серной кислоты до кислой реакции, небольшое количество кристаллического тиосульфата натрия и кипятят 2-3 мин. Из раствора

выпадает **осадок 6**, содержащий HgS и Cu_2S , а в **растворе 6** остаются катионы Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . **Осадок 6** отделяют от **раствора 6** центрифугированием или фильтрованием.

В отдельных порциях **раствора 6** открывают катионы Cd^{2+} сульфидом натрия; Co^{2+} роданидом калия в присутствии изоамилового спирта; Ni^{2+} реакцией с диметилглиоксимом.

Осадок 6 обрабатывают при нагревании 3 М раствором азотной кислоты. Сульфид ртути не растворяется, а сульфид меди (I) переходит в **раствор 7** с одновременным окислением меди (I) до меди (II). **Осадок 7 (HgS)** отделяют от **раствора 7**, обрабатывают при нагревании смесью (1:3) 2М HCl и 3% H_2O_2 . В образовавшемся растворе открывают катионы ртути (II) реакцией с хлоридом олова (II) или с йодидом калия. В **растворе 7** открывают катионы меди (II) водным раствором аммиака (до щелочной реакции).

2.5. Анализ **осадка 5**, содержащего V аналитическую группу катионов.

К **осадку 5** приливают 2 М раствор азотной кислоты, нагревают, при этом все катионы V аналитической группы переходят в **раствор 8**.

Раствор 8, содержащий катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и Bi^{3+} , обрабатывают смесью 6 М раствора щелочи и 3%-го раствора перекиси водорода, кипятят для удаления избытка перекиси водорода. Образуется осадок, содержащий $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который отделяют и обрабатывают 2 М раствором азотной кислоты. При этом в **раствор 9** переходят катионы Fe^{3+} , Mg^{2+} и Bi^{3+} , а в **осадке 9** остается $\text{MnO}(\text{OH})_2$. **Осадок 9** отделяют, растворяют в смеси азотной кислоты с пероксидом водорода при нагревании, и в полученном растворе открывают ионы марганца реакцией с висмутатом натрия.

Раствор 9 обрабатывают 1 М раствором аммиака до щелочной реакции среды и прибавляют кристаллический хлорид аммония. Выпадает **осадок 10**, содержащий гидроксиды железа (III) и висмута (III), а катионы магния (**раствор 10**) после отделения от **осадка 10** открывают в виде магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 .

Осадок 10 растворяют в 2 М растворе азотной кислоты. Делят раствор на две части. В одной части раствора открывают катионы висмута (III) реакцией с солью олова (II), в другой – катионы железа (III) реакцией с роданидом аммония.

Самостоятельная работа

Требования к выполнению самостоятельной работы:

изучить литературу по теме занятия, решить задачи, написать реакции.

Вопросы для самоконтроля:

1. Гидролиз солей. Типы солей, подвергающихся гидролизу. Приведите примеры.
2. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой. Вывод расчётных формул константы гидролиза, рН и степени гидролиза соли.
3. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой. Вывод расчётных формул константы гидролиза, рН и степени гидролиза соли.
4. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой. Вывод расчётных формул константы гидролиза, рН и степени гидролиза соли.
5. Какую реакцию (кислую, нейтральную или щелочную) имеет раствор, полученный при смешении равных объёмов 0,1 М растворов: а) $\text{HCl} + \text{NaOH}$; б) $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH}$; в) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$; г) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$?
6. Какую реакцию (кислую, нейтральную или щелочную) имеет раствор соли, образованной: а) сильным основанием и слабой кислотой; б) слабым основанием и сильной кислотой? Приведите примеры.
7. рН кислых солей. Приведите расчётную формулу.
8. Буферные растворы. Типы буферных солей. Расчет рН буферных растворов.
9. Буферная ёмкость. Факторы, влияющие на буферную ёмкость.
10. В каком интервале рН наблюдается действие буферного раствора?
11. Как изменяется рН буферного раствора при разбавлении?
12. Напишите схему систематического анализа смеси катионов шестой аналитической группы.
13. Каким образом можно отделить катионы четвёртой группы от катионов пятой и шестой групп?
14. Для чего при отделении катионов четвёртой группы от катионов пятой и шестой групп их смесь обрабатывают раствором

гидроксида натрия с добавлением пероксида водорода? Напишите их химические формулы.

15. Как можно разделить магний и марганец (II) в их смеси?

16. Какие катионы четвертой, пятой и шестой групп могут восстанавливаться в солянокислом растворе при погружении в него металлического железа, цинка или алюминия?

17. При обнаружении каких катионов четвертой, пятой и шестой групп используется экстракция образующихся соединений?

18. На какой реакции основано отделение меди (II) и ртути (II) от других катионов шестой группы?

Основная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

Дополнительная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>

2. Моногарова О.В. Аналитическая химия. Задачи и вопросы [Электронный ресурс]: учеб. пособие / О.В. Моногарова, С.В. Мугинова, Д.Г. Филатова; под ред. Т.Н. Шеховцовой. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970413852.html>

Периодические издания по теме:

1. Фармация.

2. Химико-фармацевтический журнал.

Интернет-ресурсы:

1. Электронный каталог научной библиотеки Казанского ГМУ.

http://lib.kazangmu.ru/jirbis2/index.php?option=com_irbis&view=irbis&Itemid=108&lang=ru

2. Студенческая электронная библиотека «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>.

Практическое занятие №7 (5 ч.)

Контроль № 2 по темам 1.5. – 1.6. в виде коллоквиума.

Пример индивидуального задания:

Билет №X.

1. Константа кислотности. Определение. Расчетная формула.
2. Расчетные формулы рН, константы и степени гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой.
3. Вычислите концентрацию ацетат-иона в 0,1%-м растворе уксусной кислоты.
4. Вычислите рН и степень гидролиза 0,2 М раствора формиата натрия.
5. Вычислите рН раствора, если к 20 мл 0,02 М раствора нитрата аммония добавлено 20 мл 0,02 М раствора аммиака.
6. К 10 мл 0,1 М раствора адипината калия добавлено 20 мл 0,05 М раствора соляной кислоты. Вычислите рН.
7. Напишите реакции обнаружения катионов хрома (III).
8. Напишите реакции обнаружения катионов железа (II).
9. Напишите реакции обнаружения катионов никеля.
10. Предложите схему систематического анализа смеси катионов алюминия, кобальта и железа (III). Напишите уравнения всех реакций с указанием аналитических признаков.

Каждый ответ оценивается по 10-балльной шкале.

Тема 1.6. Окислительно-восстановительные системы.

Анионы I аналитической группы

Лекция №5 (2 ч)

Содержание: Окислительно-восстановительные системы. Окислительно-восстановительные потенциалы. Гальванический элемент. Уравнение Нернста. Факторы, определяющие значения электронных потенциалов (кислотность, ионная сила, концентрация компонентов редокс-пары). Направление протекания окислительно-восстановительной реакции. Глубина протекания окислительно-восстановительной реакции. Расчет констант равновесия.

Тезисы

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, связанные с переносом электронов.

Редокс-пара – система из окисленной и восстановленной форм данного вещества, в которой окисленная форма (окислитель) является акцептором электронов и восстанавливается, принимая электроны, а восстановленная форма выступает в роли донора электронов и окисляется, отдавая электроны.

Способность окислителя принимать, а восстановителя отдавать электроны (эффективность окислительных или восстановительных свойств вещества), характеризует величина окислительно-восстановительного потенциала данной редокс-пары.

Уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[OK]}{[Boc]}$$

E – реальный или равновесный потенциал

E_0 – стандартный электродный потенциал

R – газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль*К))

T – температура по Кельвину

n – число электронов, участвующих в данной полуреакции

F – постоянная Фарадея ($F = 9,65 \cdot 10^7$ Кл)

Стандартный электродный потенциал – это равновесный потенциал полуреакции, когда $[OK] = [Boc] = 1$ М (В этих условиях $E = E_0$).

При 25 °С:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OK]}{[Boc]}$$

Факторы, влияющие на значение электродного потенциала:

- Кислотность
- Температура (чем выше температура, тем выше значение электродного потенциала)
- Концентрация компонентов редокс-пары

Направление протекания ОВР определяется разностью потенциалов окислителя и восстановителя.

$E = E_{OK} - E_{Boc} > 0$ – идет прямая реакция.

$E = E_{OK} - E_{Boc} < 0$ – идет обратная реакция.

Константа равновесия ОВР:

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{n \Delta E^{\circ}}{0,059}$$

ΔE° – разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя;

n – общее число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления (наименьшее общее кратное).

Практическое занятие №8 (5 ч.)

Основные вопросы для обсуждения: Окислительно-восстановительные системы. Окислительно-восстановительные потенциалы. Гальванический элемент. Уравнение Нернста. Факторы, определяющие значения электронных потенциалов (кислотность, ионная сила, концентрация компонентов редокс-пары). Направление протекания окислительно-восстановительной реакции. Глубина протекания окислительно-восстановительной реакции. Расчет констант равновесия. Собеседование. Решение задач.

Аналитические реакции анионов первой аналитической группы. Анализ смеси анионов первой аналитической группы.

Цель занятия: закрепить основы теоретических знаний, расширить знания обучающихся об окислительно-восстановительных реакциях, уравнении Нернста, факторах, влияющих на значения электродных потенциалов, направлении и глубины протекания окислительно-восстановительных реакций, качественных реакциях анионов первой аналитической группы классификации анионов по растворимости их бариевых и серебряных солей и анализе смеси анионов первой аналитической группы.

Технологическая карта занятия:

1	Организационный момент (проверка присутствия, рассадка по практическим работам)	5 мин
2	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по теоретической части рассматриваемой темы. Устное собеседование. Решение задач.	50 мин
3	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по практической работе рассматриваемой темы. Устное собеседование.	25 мин
4	Проверка готовности к выполнению практической работы. Помощь преподавателя при выполнении и оформлении практической работы.	5 мин
5	Выполнение студентами практической работы.	50 мин
6	Выполнение студентом практической задачи.	55 мин
7	Доклад преподавателю о проделанной студентом работе и ее	30

	результатах. Общее обсуждение результатов.	мин
8	Пояснения преподавателя по домашнему заданию.	5 мин

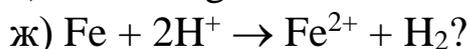
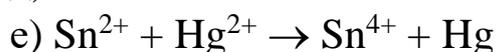
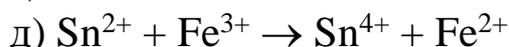
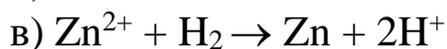
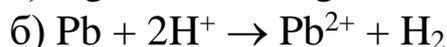
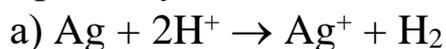
Форма текущего контроля: собеседование, решение задач, практическая работа.

Задачи

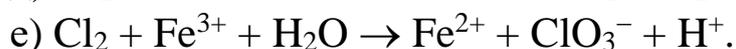
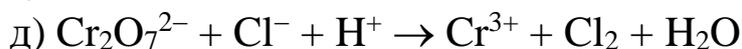
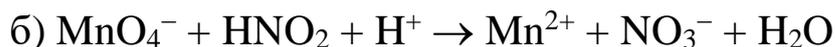
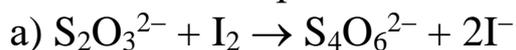
1. Определите, при каком значении рН (рН 2 или рН 5) потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Cr}^{3+}$ больше?

2. Определите, какое из соединений является наиболее сильным окислителем при $[\text{H}^+] = 1 \text{ М}$ и одинаковой молярной концентрации: а) KBrO_3 , б) KMnO_4 , в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

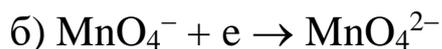
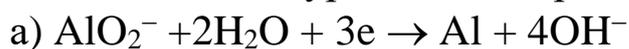
3. Будут ли самопроизвольно протекать реакции при стандартных условиях:



4. Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции:



5. Напишите уравнение Нернста для полуреакции:



6. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем:



в) Mn^{2+} (0,01 М), MnO_4^- (0,1 М), $\text{pH} = 3$

7. Вычислите потенциал водородного электрода, помещённого в 0,5 М раствор муравьиной кислоты.

8. Вычислите потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 10,7 г NH_4Cl и 0,1 моль NH_3 .

9. Вычислите потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 0,561 г КОН.

10. Вычислите потенциал водородного электрода в растворе, полученном смешением 100 мл 0,2 М CH_3COOH и 100 мл 0,2 М CH_3COOK .

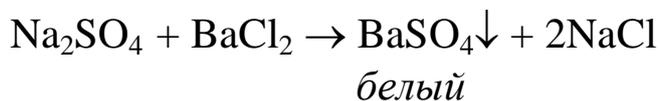
11. Вычислите потенциал серебряного электрода в растворе, содержащем 0,1 М нитрата серебра.

Практическая работа №5.

Аналитические реакции анионов I аналитической группы

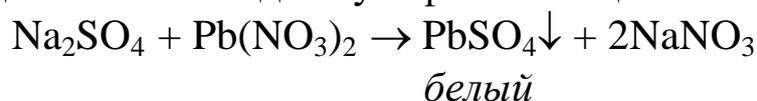
ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

Реакция 7.1 (фармакопейная) с хлоридом бария. В пробирку вносят 3-4 раствора сульфата натрия Na_2SO_4 (или другого растворимого сульфата), прибавляют каплю разбавленного раствора HCl и 2-3 капли раствора BaCl_2 . Выпадает белый осадок сульфата бария:



Осадок не растворяется в минеральных кислотах и щелочах, за исключением концентрированной серной кислоты H_2SO_4 , в которой он частично растворим с образованием $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$. Если в растворе присутствуют перманганат-ионы, то осадок сульфата бария окрашивается в фиолетово-красный цвет за счет абсорбции перманганат-ионов на осадке.

Реакция 7.2 с нитратом свинца. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата свинца. Выпадает белый осадок сульфата свинца:



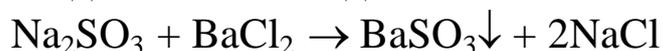
Осадок частично растворяется в минеральных кислотах, растворяется в щелочах и водных растворах ацетатов натрия

CH₃COONa или аммония CH₃COONH₄ с образованием комплексных соединений.

ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФИТ-ИОНОВ

Сульфит-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, являются сильными восстановителями (в водных растворах медленно окисляются кислородом воздуха до сульфатов), обладают комплексообразующими свойствами как лиганды, при действии кислот разлагаются. Сульфиты натрия и калия хорошо растворяются в воде, сульфиты других металлов, как правило, малорастворимы в воде.

Реакция 7.3 (фармакопейная) с хлоридом бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора Na₂SO₃ и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок:



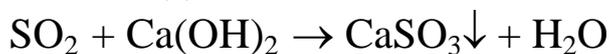
Осадок растворяется в разбавленной соляной и азотной кислоте с образованием газообразного диоксида серы:



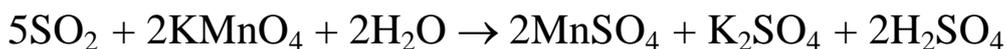
Реакция 7.4 (фармакопейная) с минеральными кислотами. В пробирку помещают 6-7 капель раствора Na₂SO₃ и столько же капель разбавленного раствора HCl или H₂SO₄. Образуется сернистая кислота, разлагающаяся на диоксид серы, имеющий характерный запах, и воду:



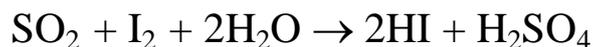
Выделение диоксида серы обнаруживают по запаху, помутнению известковой воды или по обесцвечиванию раствора перманганата калия или йода:



белый



обесцвечивание

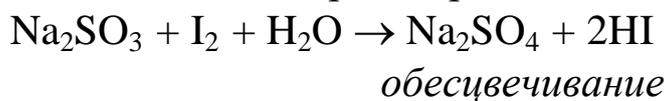


обесцвечивание

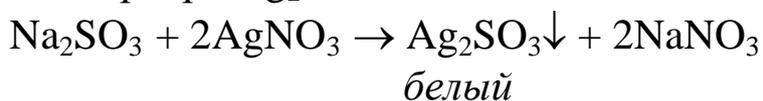
Разложение сульфитов под действием кислот ускоряется при нагревании и при понижении pH среды.

Реакция 7.5 (фармакопейная) с раствором йода. В пробирку помещают 3-4 капли раствора Na_2SO_3 и 2-3 капли раствора йода.

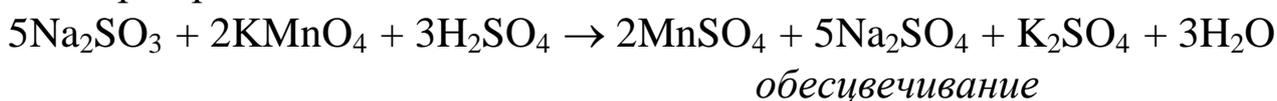
Наблюдается обесцвечивание раствора йода:



Реакция 7.6 с нитратом серебра. В две пробирки вносят по 2-3 капли раствора сульфита натрия и по каплям прибавляют раствор нитрата серебра до выпадения белого осадка сульфита серебра. В одну пробирку по каплям при перемешивании прибавляют раствор сульфита натрия до растворения осадка сульфита серебра вследствие образования растворимого комплекса $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, в другой – кипятят смесь осадка с раствором. Осадок постепенно буреет за счет выделения оксида серебра Ag_2O :

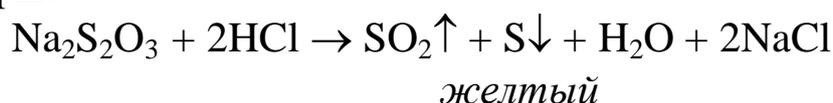


Реакция 7.7 с перманганатом калия. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия, прибавляют 2-3 капли раствора H_2SO_4 и по каплям светло-розовый раствор перманганата калия. Раствор перманганата калия обесцвечивается:

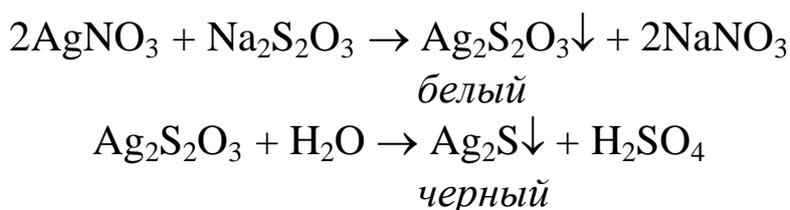


ОБНАРУЖЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНОВ

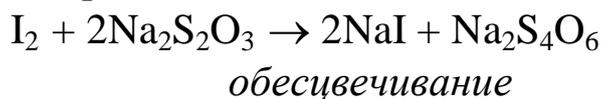
Реакция 7.8 (фармакопейная) с сильными минеральными кислотами. В пробирку вносят 3-4 капли раствора тиосульфата натрия и столько же капель разбавленного раствора HCl . Раствор мутнеет вследствие выделения серы. Ощущается характерный запах диоксида серы:



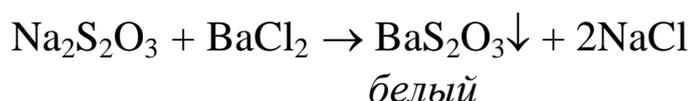
Реакция 7.9 (фармакопейная) с нитратом серебра. В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование белого осадка $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, чернеющего при стоянии вследствие образования Ag_2S :



Реакция 7.10 с йодом. В пробирку вносят 3-4 капли разбавленного раствора йода, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора йода:



Реакция 7.11 с хлоридом бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок:



Осадок образуется медленно. Для ускорения выделения осадка можно потереть внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой.

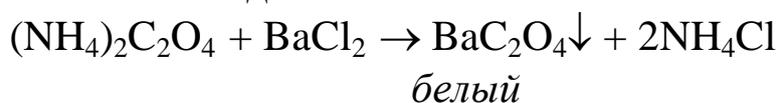
Осадок растворяется в воде при нагревании и в разбавленных минеральных кислотах, выделяя серу.

Реакция 7.12 с сульфатом меди (II). В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия, прибавляют 2-3 капли раствора сульфата меди (II) и осторожно нагревают пробирку. Выпадает черный осадок сульфата меди (I):

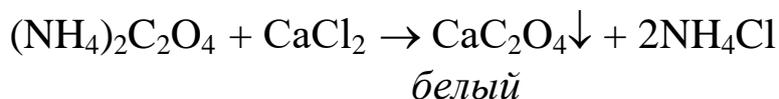


ОБНАРУЖЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ

Реакция 7.13 с хлоридом бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора оксалата аммония и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок:

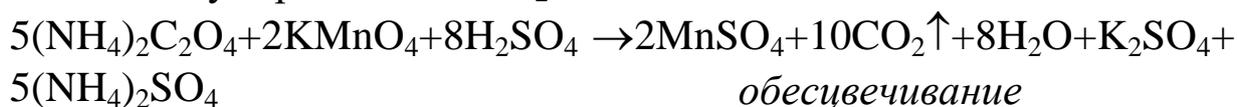


Реакция 7.14 (фармакопейная) с хлоридом кальция. В пробирку помещают 3-4 капли раствора оксалата аммония и столько же капель раствора хлорида кальция. Выпадает белый мелкокристаллический осадок.

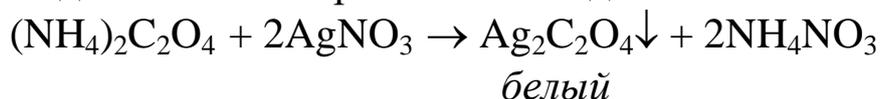


Реакция 7.15 с перманганатом калия.

Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия и выделения пузырьков газа CO_2 :



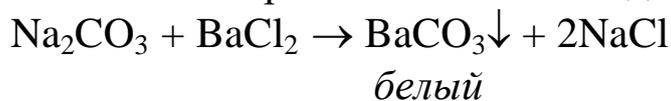
Реакция 7.16 с нитратом серебра. В пробирку вносят 3-4 капли раствора оксалата аммония и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Выпадает белый творожистый осадок:



ОБНАРУЖЕНИЕ КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ

В водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, не обладают ни окислительными, ни восстановительными свойствами, способны как лиганды к образованию различных по устойчивости карбонатных комплексов с катионами ряда металлов. Отличить растворы карбонат-ионов от гидрокарбонат-ионов (фармакопейный тест) можно с помощью раствора фенолфталеина: при прибавлении капли раствора фенолфталеина раствор карбонат-иона окрашивается в малиновый цвет, а раствор гидрокарбонат-иона – нет. Карбонаты щелочных металлов растворимы в воде. Карбонаты других металлов в воде малорастворимы. Гидрокарбонаты растворяются в воде.

Реакция 7.17 с хлоридом бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора карбоната натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый мелкокристаллический осадок:

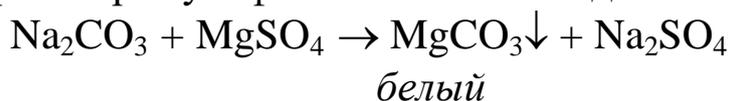


Реакция 7.18 (фармакопейная) с минеральными кислотами. В 2 пробирки последовательно помещают по 6-7 капель раствора

карбоната натрия и гидрокарбоната натрия, прибавляют столько же капель раствора H_2SO_4 или HCl . Наблюдается выделение пузырьков газа:

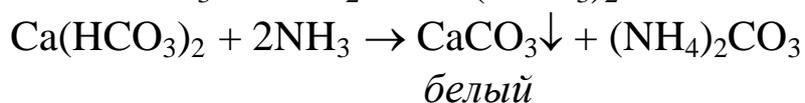
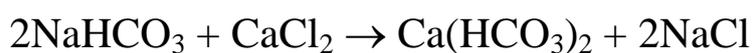
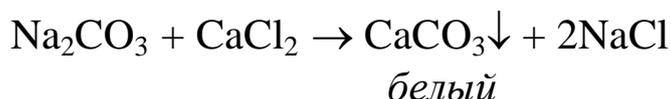


Реакция 7.19 (фармакопейная) с сульфатом магния. В пробирку помещают 3-4 капли раствора карбоната натрия и прибавляют равный объем раствора сульфата магния. Выпадает белый осадок:



Раздельное открытие карбонат- и гидрокарбонат-ионов:

Реакция 7.20 с солями кальция и аммиаком. В пробирку помещают 7- 8 капель раствора гидрокарбоната натрия, 1 каплю раствора карбоната натрия и прибавляют 4-5 капель раствора хлорида кальция. Выпадает белый осадок карбоната кальция, который отделяют от раствора центрифугированием. При этом гидрокарбонат-ионы остаются в растворе, так как $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ растворим в воде. К центрифугату добавляют по каплям раствор аммиака до прекращения выделения белого осадка CaCO_3 , образовавшегося из $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ под действием аммиака:

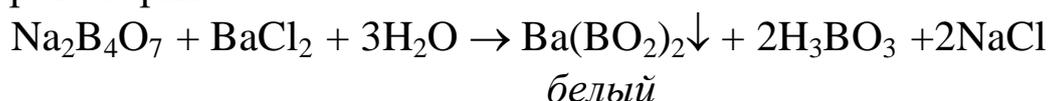


ОБНАРУЖЕНИЕ ТЕТРАБОРАТ-ИОНОВ

Тетраборат-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, не проявляют окислительно-восстановительных свойств, не обладают выраженной комплексообразующей способностью как лиганды. Бораты аммония и щелочных металлов растворимы в воде. Бораты других металлов, как правило, малорастворимы в воде.

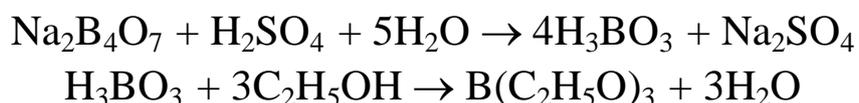
Реакция 7.21 с хлоридом бария. В пробирку вносят 3-4 капли раствора буры (тетрабората натрия) и прибавляют по каплям раствор

хлорида бария до прекращения образования белого осадка метабората бария:



Осадок растворим в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Реакция 7.22 (фармакопейная) окрашивания пламени сложными эфирами борной кислоты. В фарфоровую чашку помещают 4-6 капель раствора буры и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку после его охлаждения до комнатной температуры прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты и 5-6 капель этилового спирта. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет:



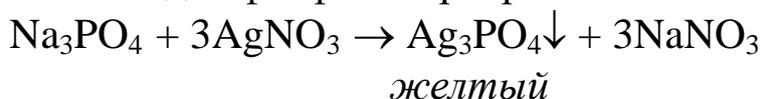
Реакция 7.23 (фармакопейная) с куркумином. В пробирку вносят 4-6 капель раствора буры, 2-3 капли раствора HCl. В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около одной минуты и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно-красную или коричневую. Бумагу смачивают раствором аммиака, цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный.

Куркумовую бумагу готовят, пропитывая белую плотную фильтровальную бумагу спиртовым раствором куркумина (спиртовой настойкой куркумы) и затем высушивая ее в защищенном от света месте в атмосфере, не содержащей паров кислот и аммиака.

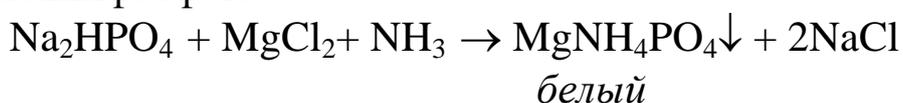
ОБНАРУЖЕНИЕ ОРТОФОСФАТ-ИОНОВ

Ортофосфат-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, не проявляют окислительно-восстановительных свойств, образуют с катионами металлов многочисленные устойчивые фосфатные комплексы. Ортофосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты щелочно-земельных металлов растворимы в воде. Ортофосфаты других металлов, как правило, малорастворимы в воде, но обычно растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Реакция 7.24 (фармакопейная) с нитратом серебра. В пробирку вносят 4-5 капель раствора фосфата или гидрофосфата натрия и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения выделения желтого осадка фосфата серебра:

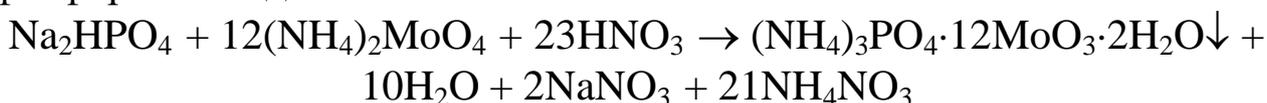


Реакция 7.25 (фармакопейная) с магниальной смесью (MgCl₂+NH₄Cl+NH₃). В пробирку вносят 3-4 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют по 2 капли растворов хлорида аммония и аммиака, одну каплю раствора сульфата магния. Образуется белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата:



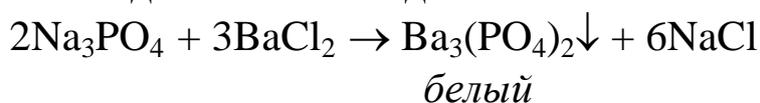
Реакция 7.26 (фармакопейная) с молибдатом аммония (NH₄)₂MoO₄.

При нагревании раствора до температуры 40-50°C он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок фосфоромолибдата аммония:



Осадок растворяется в азотной кислоте, в растворах щелочей и аммиака. Он также растворим в присутствии большого количества фосфат-ионов с образованием желтого раствора, поэтому реакцию проводят при избытке молибдата аммония, чтобы перевести в комплексную соль все фосфат-ионы. При недостатке молибдата аммония осадок не выделяется, но раствор сохраняет желтый цвет.

Реакция 7.27 с хлоридом бария. В пробирку вносят 4-6 капель фосфата или гидрофосфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок:

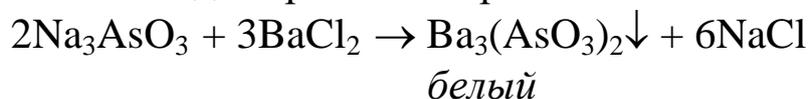


Осадок растворяется в азотной, хлороводородной и уксусной кислотах.

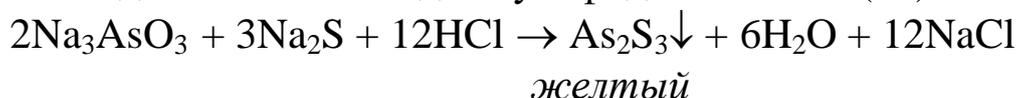
ОБНАРУЖЕНИЕ АРСЕНИТ-ИОНОВ

Арсенит-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают восстановительными свойствами. Комплексные соединения металлов, содержащие арсенит-ионы в качестве лигандов, малоизучены. Большинство арсенитов малорастворимы в воде. Арсениты аммония, щелочных металлов и магния растворяются в воде. *Соединения мышьяка токсичны! При работе с ними необходимо проявлять особую осторожность!*

Реакция 7.28 с хлоридом бария. В пробирку вносят 2-3 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 , 2 капли раствора аммиака и добавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения образования белого осадка арсенита бария:



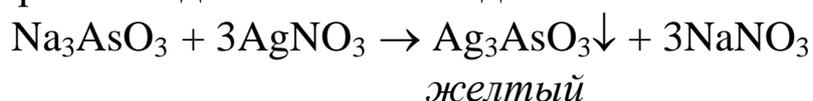
Реакция 7.29 (фармакопейная) с сульфид-ионами в кислой среде. В пробирку вносят 3-4 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 , 4-5 капель раствора HCl и по каплям добавляют раствор сульфида натрия. Выпадает желтый осадок сульфида мышьяка (III):



Из нейтральных или щелочных растворов осадок не выпадает.

Осадок нерастворим в соляной кислоте, но растворяется в растворах щелочей, аммиака, карбоната аммония при избытке сульфидов аммония или натрия с образованием тиосолей.

Реакция 7.30 (фармакопейная) с нитратом серебра. К 3-5 каплям раствора арсенита натрия прибавляют по каплям раствор нитрата серебра. Выпадает желтый осадок:

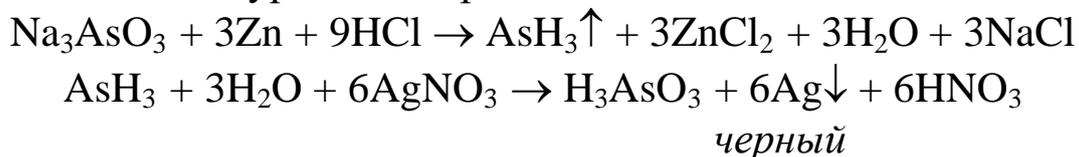


Осадок растворяется в азотной кислоте и в аммиаке.

Реакция 7.31 (фармакопейная) восстановления соединений мышьяка до арсина AsH_3 . В пробирку вносят 1 мл раствора H_2SO_4 (или 10% раствора HCl), немного металлического цинка и

прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора Na_3AsO_3 (или Na_2HAsO_4).

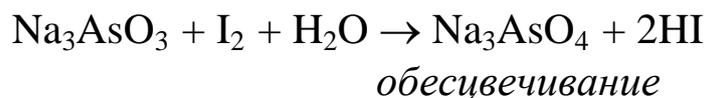
Отверстие пробирки покрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором AgNO_3 . Через 3-4 мин. после начала реакции на бумаге возникает бурое или черное пятно:



Если вместо бумаги, пропитанной нитратом серебра, использовать фильтровальную бумагу, смоченную спиртовым раствором HgCl_2 , то на бумаге появится желто-бурое пятно.

Арсин очень ядовит! Реакции проводят только под тягой!

Реакция 7.32 с йодом. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсенита натрия, небольшое количество твердого гидрокарбоната натрия и добавляют по каплям раствор йода. Раствор йода обесцвечивается:



Твердый гидрокарбонат натрия добавляют для связывания ионов водорода в слабую угольную кислоту и смещения равновесия вправо:

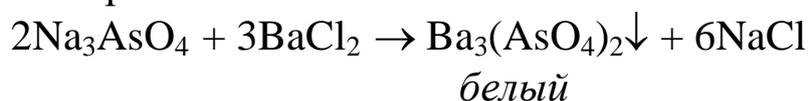


Реакция проводится в нейтральной или слабощелочной среде.

ОБНАРУЖЕНИЕ АРСЕНАТ-ИОНОВ

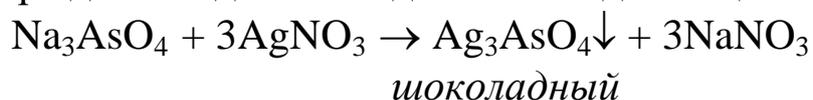
Арсенат-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают умеренными окислительными свойствами в кислой среде, способны, как лиганды, к комплексообразованию. Арсенаты большинства катионов малорастворимы в воде. Арсенаты щелочных металлов и аммония растворяются в воде.

Реакция 7.33 с хлоридом бария. В пробирку вносят 3-4 капли раствора арсената натрия, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения выпадения белого осадка арсената бария:



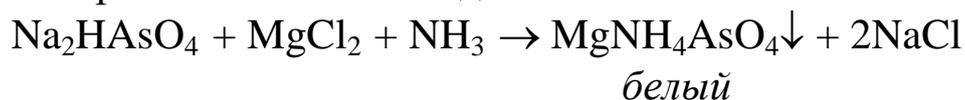
Осадок растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Реакция 7.34 (фармакопейная) с нитратом серебра. К 3-5 каплям раствора арсената натрия прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до выпадения осадка шоколадного цвета:



Осадок растворяется в азотной кислоте, в концентрированном аммиаке.

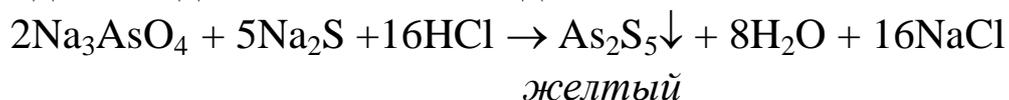
Реакция 7.35 (фармакопейная) с магниезальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$). В пробирку вносят 3-5 капель раствора Na_2HAsO_4 , 2-3 капли раствора хлорида магния, 1-2 капли раствора аммиака и 4-5 капель раствора хлорида аммония. Пробирку встряхивают, стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Медленно образуется белый мелкокристаллический осадок:



Осадок растворяется в соляной кислоте.

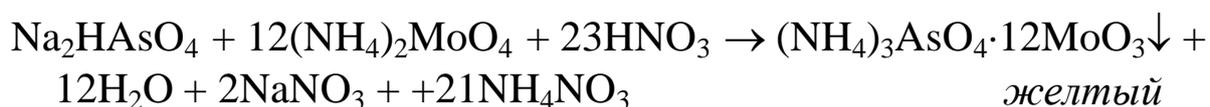
Арсениты этой реакции не дают! Мешают фосфат-ионы. Реакцию можно проводить и как микрокристаллоскопическую.

Реакция 7.36 (фармакопейная) с сульфидами. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, прибавляют 3-4 капли раствора концентрированной HCl и вводят по каплям раствор сульфида аммония до выпадения желтого осадка:



Осадок растворяется в растворах сульфида аммония, аммиака, карбоната аммония, в щелочах, в концентрированной азотной кислоте, но не растворяется в хлористоводородной кислоте.

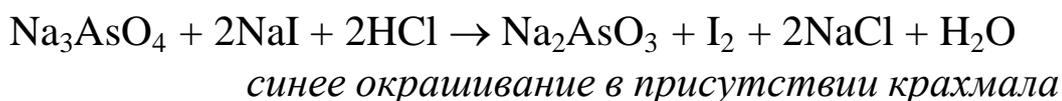
Реакция 7.37 с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. В пробирку вносят 1-2 капли раствора арсената натрия, прибавляют 6-7 капель концентрированной азотной кислоты и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до температуры 40-50°C он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок арсеномолибдата аммония:



Осадок растворяется в щелочах, но не растворяется в азотной кислоте.

Арсениты этой реакции не дают! Мешают фосфат-ионы.

Реакция 7.38 с йодидом натрия. В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, прибавляют 1-2 капли концентрированной HCl, 3-4 капли раствора йодида натрия и 2-3 капли раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет:



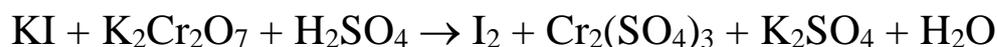
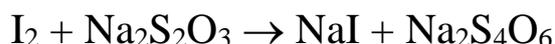
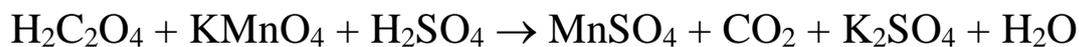
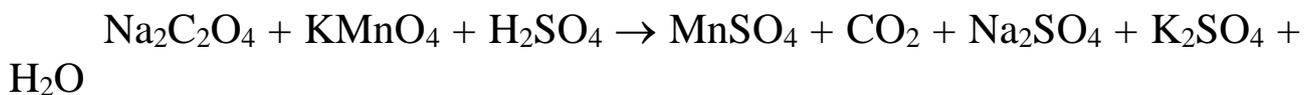
Самостоятельная работа

Требования к выполнению самостоятельной работы: изучить литературу по теме занятия, написать реакции.

Вопросы для самоконтроля:

1. Напишите уравнение Нернста. Поясните физический смысл величин, входящих в уравнение Нернста.
2. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного потенциала пары: а) $\text{NO}_3^- | \text{HNO}_2$; б) $2\text{H}^+ | \text{H}_2$; в) $\text{BrO}_3^{2-} | \text{Br}^-$. Как зависит потенциал от pH раствора?
3. Факторы, влияющие на значение окислительно-восстановительных потенциалов (температура, кислотность раствора, концентрация окисленной и восстановленной форм).
4. Какими способами можно увеличить или уменьшить значение потенциала окислительно-восстановительной пары?
5. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного потенциала пары: $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$. Как он изменится при добавлении в раствор ионов F^- , OH^- ? Ответ поясните.
6. Как изменится потенциал серебряного электрода, если к раствору нитрата серебра прилить водный раствор: а) аммиака; б) йодида калия? Ответ поясните.
7. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. Вывод расчётной формулы.
8. Сформулируйте правила записи гальванического элемента.
9. Приведите примеры реакций, в которых H_2O является: а) окислителем; б) восстановителем.

10. Подберите ионно-электронным способом коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



11. Какие анионы присутствуют в растворе, если при действии на раствор разбавленной серной кислотой выделяется газ с запахом горящей серы, а раствор становится мутным?

12. Какие анионы обесцвечивают йодную воду?

13. Какие анионы обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия?

14. Какие анионы не могут присутствовать в растворе с сильно кислой средой?

15. Какие анионы могут присутствовать в растворе с щелочной средой?

16. Какие анионы являются типичными окислителями?

17. Какие анионы являются типичными восстановителями?

18. Какие анионы в разбавленных водных растворах не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств?

19. Фармакопейные реакции анионов первой аналитической группы классификации анионов по растворимости их бариевых и серебряных солей. Напишите уравнения реакций.

20. Предложите анализ смеси анионов первой аналитической группы.

21. Сформулируйте принципы аналитической классификации анионов.

22. Назовите групповые реагенты в классификации анионов по способности образовывать малорастворимые соединения и по способности проявлять окислительно-восстановительные свойства.

Основная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

Дополнительная литература по теме:

1. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс] : учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>
2. Моногарова О.В. Аналитическая химия. Задачи и вопросы [Электронный ресурс]: учеб.пособие / О.В. Моногарова, С.В. Мугинова, Д.Г. Филатова; под ред. Т.Н. Шеховцовой. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум [Электронный ресурс] / Ю.Я.Харитонов, В.Ю.Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970413852.html>

Периодические издания по теме:

1. Фармация.
2. Химико-фармацевтический журнал.

Интернет-ресурсы:

1. Электронный каталог научной библиотеки Казанского ГМУ. http://lib.kazangmu.ru/jirbis2/index.php?option=com_irbis&view=irbis&Itemid=108&lang=ru
2. Студенческая электронная библиотека «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>.

Тема 1.7. Равновесия в растворах комплексных соединений.

Анионы II и III аналитических групп.

Анализ смеси анионов I-III аналитических групп

Лекция №6 (2 ч.)

Содержание: Равновесия в растворах комплексных соединений. Константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений (общие, ступенчатые, концентрационные, истинные, термодинамические). Условные константы устойчивости и

нестойкости комплексных соединений. Влияние комплексообразования на растворимость и условия осаждения малорастворимых соединений, применяемых в анализе.

Тезисы

Комплексные соединения – это соединения, образование которых сопровождается возникновением координационной связи (донорно-акцепторной связи).

Строение комплексных соединений:



Fe – центральный атом или ион-комплексообразователь;

CN – лиганды (молекулы или ионы, которые непосредственно связаны с центральным атомом);

6 – координационное число, показывает, сколько молекул или ионов соединено с центральным атомом;

[Fe(CN)₆] – внутренняя сфера (комплексный ион).

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме заряда центрального атома и лигандов $(-6 + 2) = -4$.

K⁺ – внешняя сфера комплексного соединения.

Диссоциация комплексных соединений:

Первичная диссоциация – между внутренней и внешней сферой.

Вторичная диссоциация – внутренний комплекс диссоциирует на центральный ион и лиганды.

Практическое занятие №9 (5 ч.)

Основные вопросы для обсуждения: Равновесия в растворах комплексных соединений. Константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений (общие, ступенчатые, концентрационные, истинные, термодинамические). Условные константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений. Влияние комплексообразования на растворимость и условия осаждения малорастворимых соединений, применяемых в анализе. Собеседование. Решение задач.

Аналитические реакции анионов второй и третьей аналитических групп. Систематический анализ смеси анионов первой, второй и третьей групп.

Цель занятия: закрепить основы теоретических знаний, расширить знания обучающихся о комплексных соединениях, качественных реакциях анионов второй и третьей аналитических групп классификации анионов по растворимости их бариевых и

серебряных солей и анализе смеси анионов первой, второй и третьей аналитических групп.

Технологическая карта занятия:

1	Организационный момент (проверка присутствия, рассадка по практическим работам)	5 мин
2	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по теоретической части рассматриваемой темы. Устное собеседование. Решение задач.	50 мин
3	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по практической работе рассматриваемой темы. Устное собеседование.	25 мин
4	Проверка готовности к выполнению практической работы. Помощь преподавателя при выполнении и оформлении практической работы.	5 мин
5	Выполнение студентами практической работы.	50 мин
6	Выполнение студентом практической задачи.	55 мин
7	Доклад преподавателю о проделанной студентом работе и ее результатах. Общее обсуждение результатов.	30 мин
8	Пояснения преподавателя по домашнему заданию.	5 мин

Форма текущего контроля: собеседование, решение задач, практическая работа.

Задачи

1. Вычислите концентрацию комплексообразователя и лиганда в 0,5 М растворе $K[Al(OH)_4]$.

2. Произойдет ли разрушение комплекса и выпадет ли осадок хлорида серебра, если к 200 мл 0,01 М раствора $K_3[Ag(CN)_4]$ прилить равный объем 0,001 М раствора хлорида калия?

3. Произойдет ли разрушение комплекса и выпадет ли осадок йодида серебра, если к 100 мл 0,002 М раствора $K_3[Ag(CN)_4]$ прилить 200 мл 0,001 М раствора йодида калия?

4. Вычислите концентрацию комплексообразователя и лиганда в 0,1 М растворе $Na[Al(OH)_4]$.

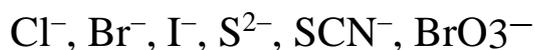
5. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов комплексообразователя в растворе, содержащем 0,05 М $K[Pb(OH)_3]$ и 0,5 М КОН.

6. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов цинка в 0,1 М растворе $K_2[Zn(OH)_4]$ при $pH=12$.

7. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов свинца в 0,05 М растворе $K[Pb(OH)_3]$ при $pH=10$.

Практическая работа №6. Аналитические реакции анионов II-III аналитической группы

АНИОНЫ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



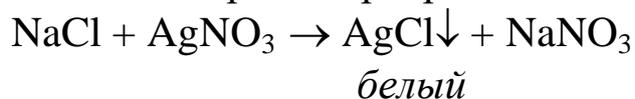
Групповой реагент – водный раствор нитрата серебра в разбавленной азотной кислоте (обычно – в 2 М растворе HNO_3).

В присутствии катионов серебра анионы этой группы образуют осадки солей серебра, практически нерастворимые в воде и в разбавленной азотной кислоте. Сульфид серебра Ag_2S растворяется в азотной кислоте при нагревании. Бариевые соли анионов II аналитической группы растворимы в воде.

ОБНАРУЖЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ

Хлорид-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают восстановительными свойствами, как лиганды образуют устойчивые комплексы с катионами многих металлов. Хлориды аммония, щелочных, щелочно-земельных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Хлориды меди (I), серебра (I), ртути (I), свинца (II) малорастворимы в воде.

Реакция 8.1 (фармакопейная) с нитратом серебра. В пробирку вносят 3- 4 капли раствора хлорида натрия, HCl и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения образования белого творожистого осадка хлорида серебра:



Осадок растворяется в концентрированном растворе аммиака, карбоната аммония и тиосульфата натрия. При стоянии на свету осадок темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра за счет фотохимического разложения хлорида серебра.

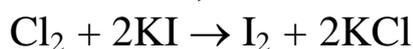
Реакция 8.2 с сильными окислителями KMnO_4 , MnO_2 , PbO_2 в кислой среде. В пробирку вносят 5-6 капель раствора хлорида натрия, прибавляют 5-6 капель концентрированного раствора KMnO_4 , 2-3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают смесь (обязательно под тягой!). Образовавшийся вначале розово-

фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается. Каплю смеси наносят на йодид-крахмальную бумагу. На бумаге возникает синее пятно.

Можно также, не нанося капли смеси, поднести влажную йодид-крахмальную бумагу к отверстию пробирки; бумага постепенно синее.



обесцвечивание

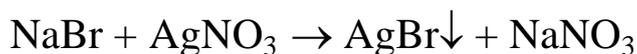


посинение бумаги

Мешают восстановители, в том числе Br^- , I^- , также взаимодействующие с окислителями.

ОБНАРУЖЕНИЕ БРОМИД-ИОНОВ

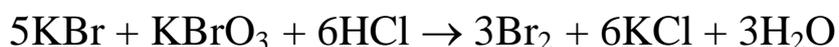
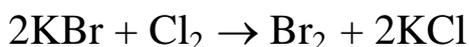
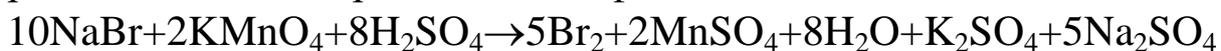
Реакция 8.3 (фармакопейная) с нитратом серебра. В пробирку вносят 3-4 капли раствора бромида натрия и прибавляют 4-5 капель раствора нитрата серебра. Выпадает светло-желтый осадок бромида серебра:



светло-желтый

Осадок бромида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте, в растворе карбоната аммония. Частично растворяется в концентрированном растворе аммиака (но намного меньше, чем хлорид серебра). Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра (I) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

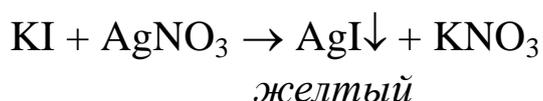
Реакция 8.4 (фармакопейная) с сильными окислителями KMnO_4 , MnO_2 , KBrO_3 , NaClO , Cl_2 , хлорамином. В пробирку помещают 3-4 капли раствора бромида натрия, прибавляют 2-3 капли раствора H_2SO_4 , 4-5 капель хлорной воды (или хлорамина) и немного хлороформа. Смесь взбалтывают. Нижний органический слой окрашивается бромом в темно-желтый, оранжевый или светло-коричневый цвет. Окраска водной фазы становится бледно-желтой:



ОБНАРУЖЕНИЕ ЙОДИД-ИОНОВ

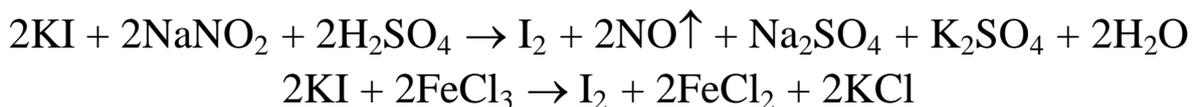
Йодид-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают выраженными восстановительными свойствами, как лиганды образуют устойчивые комплексы с катионами многих металлов.

Реакция 8.5 (фармакопейная) с нитратом серебра. В пробирку вносят 3- 4 капли раствора йодида калия, прибавляют 4-5 капель раствора нитрата серебра. Выпадает светло-желтый осадок йодида серебра:

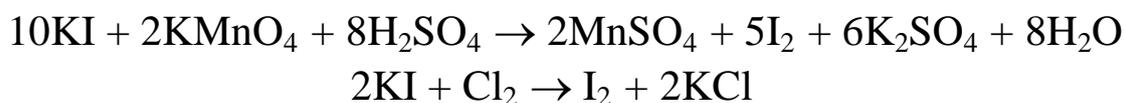


Осадок практически нерастворим в воде, в азотной кислоте и в аммиаке. Растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе йодид-ионов.

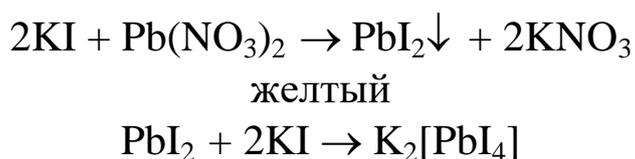
Реакция 8.6 (фармакопейная) с окислителями NaNO_2 , FeCl_3 . В пробирку помещают 3-4 капли раствора йодида калия, прибавляют по 2-3 капли растворов серной кислоты, нитрита натрия и немного хлороформа. Выделяющийся йод окрашивает органический слой в фиолетовый цвет, а водный – в светло- коричневый:



В качестве окислителей в кислой среде можно использовать также хлорную или бромную воду, KMnO_4 , KBrO_3 , H_2O_2 и другие окислители:



Реакция 8.7 с солями свинца (II). В пробирку вносят 3 капли раствора йодида калия и прибавляют 3-5 капель раствора нитрата свинца. Наблюдают выпадение осадка йодида свинца желтого цвета. К содержимому пробирки приливают немного воды и нагревают до растворения осадка, охлаждают и наблюдают повторное выпадение осадка в виде искрящихся кристаллов (реакция «золотого дождя»). Добавляют избыток йодида калия до растворения осадка ввиду образования комплексной соли:



Осадок йодида свинца растворим также в растворе уксусной кислоты.

Реакция 8.8 йодкрахмальная. В пробирку вносят 3-4 капли раствора йодида калия, каплю раствора хлороводородной кислоты, 2-3 капли раствора нитрита натрия и добавляют каплю свежеприготовленного раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет в результате образования комплекса крахмала с йодом:

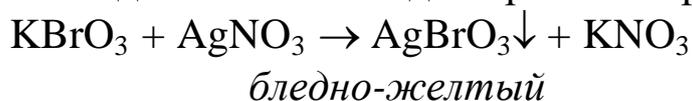


При совместном присутствии бромид- и йодид-ионов для их открытия используют реакцию окисления. Для этого к водному серноокислому раствору, содержащему бромид- и йодид-ионы, прибавляют хлорную воду и органический растворитель, не смешивающийся с водой, например хлороформ. При взаимодействии с хлорной водой первыми будут окисляться йодид-ионы, при этом выделяющийся йод окрасит органический слой в фиолетовый цвет. Дальнейшее добавление хлорной воды приведет к окислению йода до йодат-иона IO_3^- , и фиолетовая окраска органического слоя исчезнет. Далее хлорная вода будет окислять бромид-ионы до брома, который окрасит органический слой в желто-бурый цвет.

ОБНАРУЖЕНИЕ БРОМАТ-ИОНОВ

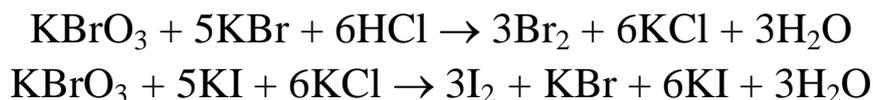
В водных растворах бесцветны, не подвергаются гидролизу, обладают окислительными свойствами, не склонны как лиганды к образованию прочных комплексов. Бромат натрия – хорошо, бромат калия – умеренно растворимы в воде. Малорастворимы в воде броматы серебра (I), бария и свинца (II).

Реакция 8.9 с нитратом серебра. В пробирку вносят 3-4 капли раствора бромата калия и прибавляют 3-4 капли раствора нитрата серебра. Выпадает бледно-желтый осадок бромата серебра:



Осадок растворяется в разбавленных азотной и серной кислотах, в растворах аммиака, тиосульфата натрия.

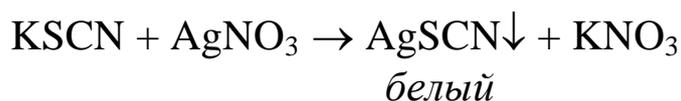
Реакция 8.10 восстановления бромат-ионов йодидами или бромидами в кислой среде. В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора бромата калия, по 2-3 капли раствора HCl или H₂SO₄ и по 5-6 капель хлороформа. В первую пробирку прибавляют 4-5 капель раствора бромида калия, во вторую – 4-5 капель раствора йодида калия и встряхивают обе пробирки. В первой пробирке органический слой окрашивается в оранжевый цвет (Br₂), во второй – в фиолетовый цвет (I₂):



ОБНАРУЖЕНИЕ РОДАНИД-ИОНОВ (ТИОЦИАНАТ-ИОНОВ)

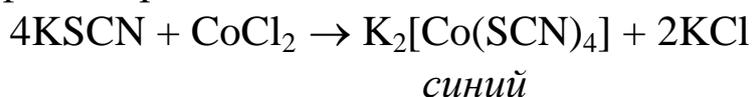
Роданид-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают окислительно-восстановительными свойствами, как лиганды образуют устойчивые тиоцианатные комплексы. Роданиды щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Роданиды меди (I), меди (II), серебра (I), ртути (II), свинца (II) малорастворимы в воде.

Реакция 8.11 с нитратом серебра. В пробирку вносят 2-3 капли раствора роданида калия KSCN и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до выпадения белого творожистого осадка роданида серебра:



Осадок не растворяется в минеральных кислотах и в растворе карбоната аммония.

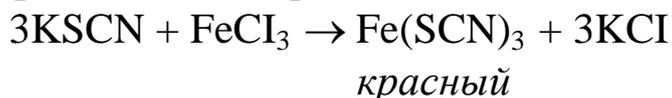
Реакция 8.12 с солями кобальта (II). В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта, прибавляют 5-6 капель смеси амилового спирта с эфиром и 8-10 капель насыщенного раствора KSCN. Содержимое пробирки встряхивают. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет:



Реакцию можно проводить капельным методом: на лист фильтровальной бумаги наносят каплю концентрированного раствора

роданида калия, каплю раствора соли кобальта (II) и высушивают бумагу на воздухе. Появляется синее пятно.

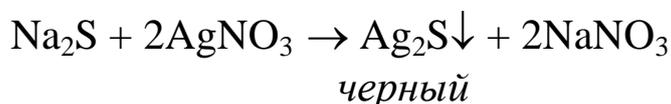
Реакция 8.13 с солями железа (III). В пробирку помещают 3-4 капли раствора FeCl₃ и прибавляют 2-3 капли раствора роданида калия. Раствор окрашивается в красный цвет:



ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФИД-ИОНОВ

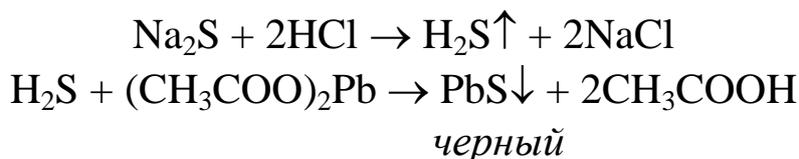
Сульфид-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, как лиганды не склонны к образованию комплексов. Сульфиды аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо растворяются в воде. Сульфиды большинства других металлов, как правило, малорастворимы в воде. Гидросульфиды большинства металлов хорошо растворяются в воде.

Реакция 8.14 с нитратом серебра. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения образования черного осадка сульфида серебра:

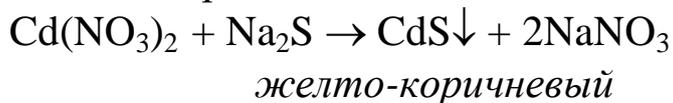


Осадок не растворяется в водном аммиаке, растворим в разбавленной азотной кислоте при нагревании.

Реакция 8.15 с сильными кислотами. В пробирку вносят (*под тягой!*) 2-3 капли раствора сульфида натрия и прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора HCl. Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ацетата свинца. Бумага чернеет вследствие образования черного сульфида свинца:

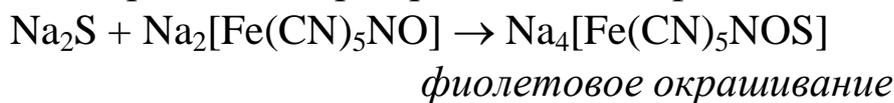


Реакция 8.16 с солями кадмия. В пробирку вносят 2 капли раствора сульфида натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата кадмия. Выпадает желто-коричневый осадок:

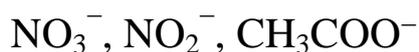


Осадок нерастворим в щелочах, в растворе сульфида натрия, в кислотах, за исключением соляной.

Реакция 8.17 с нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия, прибавляют 3-4 капли раствора гидроксида натрия или аммиака и каплю раствора нитропруссида натрия. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет:



АНИОНЫ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



Группового реагента нет.

ОБНАРУЖЕНИЕ НИТРИТ-ИОНОВ

Нитрит-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают окислительно-восстановительными свойствами, как лиганды образуют комплексы со многими ионами металлов. Нитриты хорошо растворяются в воде. Нитрит серебра – при нагревании. *Нитриты токсичны!*

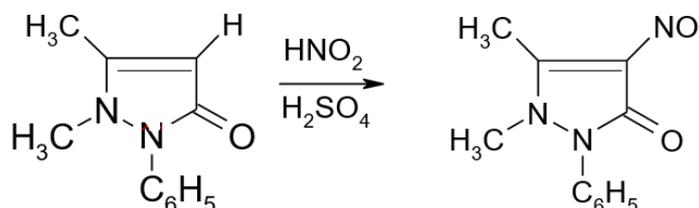
Реакция 9.1 (фармакопейная) с сильными кислотами. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрита натрия и прибавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Выделяются желто-бурые пары оксидов азота:



Реакция 9.2 (фармакопейная) с дифениламино. В фарфоровую чашку помещают 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и каплю нитрита натрия. Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый.



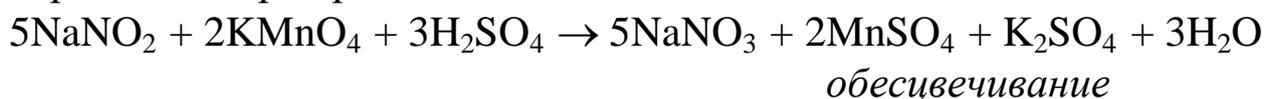
Реакция 9.3 (фармакопейная) с антипирином. В пробирку вносят 4-5 капель раствора нитрита натрия, прибавляют 4-5 капель раствора антипирина и каплю раствора серной кислоты. Пробирку встряхивают. Образующийся нитрозоантипирин окрашивает раствор в ярко-зеленый цвет



Реакция 9.4 с йодидом калия. В пробирку вносят 2-3 капли раствора йодида калия, прибавляют 3-4 капли раствора H_2SO_4 , каплю свежеприготовленного раствора крахмала (или 3-4 капли хлороформа) и 2-3 капли нитрита натрия. Раствор окрашивается в синий цвет (или слой хлороформа окрашивается в фиолетовый цвет):



Реакция 9.5 с перманганатом калия. В пробирку вносят 1-2 капли разбавленного раствора перманганата калия, прибавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты и 3-4 капли раствора нитрита натрия. Раствор перманганата калия обесцвечивается:



Нитрат-ион не обесцвечивает раствор перманганата калия (отличие от нитрит-иона – *фармакопейный тест*).

ОБНАРУЖЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ

Нитрат-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают окислительными свойствами. Как лиганд, малоэффективен. Нитраты металлов хорошо растворяются в воде. В отличие от

нитритов, нитраты не обесцвечивают подкисленные водные растворы перманганата калия (*фармакопейный тест*).

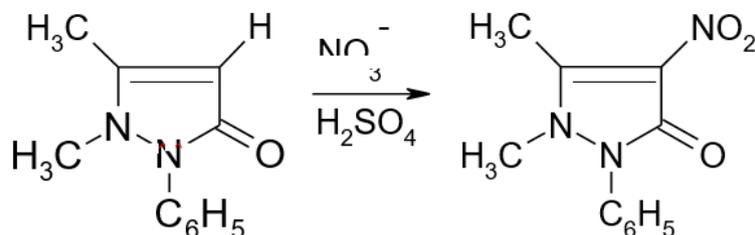
Реакция 9.6 (фармакопейная) с дифениламино. Реакция протекает так же, как и с нитратами. Вместо раствора нитрата натрия берётся раствор нитрита натрия.

Реакция 9.7 с сульфатом железа (II) в кислой среде. В пробирку помещают 5-6 капель NaNO_3 , прибавляют 7-8 капель насыщенного раствора FeSO_4 ,



бурое окрашивание

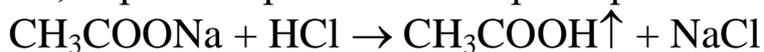
Реакция 9.8 с антипирином. В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата натрия, 2-3 капли раствора антипирина и осторожно, по каплям, прибавляют 12-15 капель концентрированной серной кислоты при встряхивании пробирки до появления ярко-красной окраски нитроантипирина.



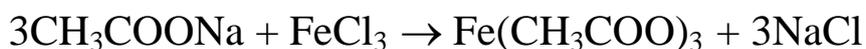
ОБНАРУЖЕНИЕ АЦЕТАТ-ИОНОВ

Ацетат-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, не обладают окислительно-восстановительными свойствами, как лиганды образуют устойчивые комплексы с катионами многих металлов. Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Ацетаты серебра и ртути (I) малорастворимы в воде.

Реакция 9.9 с сильными кислотами. В пробирку помещают 5-6 капель раствора CH_3COONa , прибавляют столько же капель разведенной хлористоводородной кислоты и нагревают. Образуется уксусная кислота, пары которой имеют характерный запах:



Реакция 9.10 (фармакопейная) с хлоридом железа (III). В пробирку вносят 6-7 капель раствора ацетата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III). Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа (III):

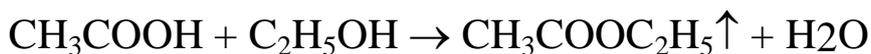


красно-бурое окрашивание



красно-бурый

Реакция 9.11 (фармакопейная) образования уксусноэтилового эфира. В пробирку помещают небольшое количество сухого ацетата натрия, прибавляют 4-5 капель концентрированной H_2SO_4 , 1-2 капли раствора нитрата серебра (катализатор), 4-5 капель этилового спирта и осторожно нагревают смесь. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира, усиливающийся при осторожном нагревании смеси:



Самостоятельная работа

Требования к выполнению самостоятельной работы: изучить литературу по теме занятия, решить задачи, написать реакции.

Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите основные признаки комплексного соединения.
2. На каких принципах может быть основана классификация комплексных соединений?
3. Назовите основные типы комплексных соединений. Приведите примеры.
4. К какому типу комплексных соединений относится соединение Ni^{2+} с диметилглиоксимом? Приведите структурную формулу диметилглиоксима и уравнение реакции с Ni^{2+} .
5. Напишите выражения общей и ступенчатых констант устойчивости координационного соединения ML_n . Какую константу устойчивости называют термодинамической, концентрационной, условной? От каких факторов зависят эти константы?
6. Напишите уравнения реакций комплексообразования в растворе, содержащем: а) Al^{3+} и избыток NaOH ; б) Ag^+ и избыток NH_3 ; в) Pb^{2+} и избыток I^- .

7. Назовите анионы-окислители, анионы-восстановители и индифферентные анионы, входящие в состав первой, второй и третьей аналитических групп по классификации, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра?

8. Какие анионы при действии сильных минеральных кислот дают летучие соединения?

9. Какой цвет имеют осадки солей серебра, образованные анионами второй аналитической группы?

10. Какой общий реагент можно применить для обнаружения хлорид- и йодид-ионов?

11. При открытии каких анионов используют экстракцию?

12. Какие анионы не могут присутствовать совместно в анализируемом растворе?

13. Как влияет рН раствора на возможность присутствия или отсутствия в нём тех или иных анионов?

14. Какие индифферентные анионы можно обнаружить дробным методом при анализе смеси анионов?

15. Почему нельзя открыть карбонат-ион в присутствии сульфит- и тиосульфат-ионов?

16. Как можно обнаружить карбонат-ион в присутствии сульфит- и тиосульфат-ионов?

17. Как можно обнаружить сульфит- и тиосульфат-ионы при совместном присутствии?

18. Как можно обнаружить фосфат-, арсенат- и арсенит-ионы при совместном присутствии?

19. Как можно обнаружить бромид- и йодид-ионы при совместном присутствии?

20. Как можно обнаружить нитрат- и нитрит-ионы при совместном присутствии?

21. Как обнаруживают хлорид-ион в смеси галогенид-ионов?

Основная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

Дополнительная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс]: учебное

пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>

2. Моногарова О.В. Аналитическая химия. Задачи и вопросы [Электронный ресурс]: учеб.пособие / О.В. Моногарова, С.В. Мугинова, Д.Г. Филатова; под ред. Т.Н. Шеховцовой. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум [Электронный ресурс] / Ю.Я.Харитонов, В.Ю.Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970413852.html>

Периодические издания по теме:

1. Фармация.
2. Химико-фармацевтический журнал.

Интернет-ресурсы:

1. Электронный каталог научной библиотеки Казанского ГМУ. http://lib.kazangmu.ru/jirbis2/index.php?option=com_irbis&view=irbis&Itemid=108&lang=ru
2. Студенческая электронная библиотека «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>.

Тема 1.8. Методы разделения и концентрирования веществ. Экстракция. Хроматографические (неинструментальные) методы

Лекция №7 (2 ч.)

Содержание: Методы разделения и концентрирования веществ. Экстракция. Хроматографические (неинструментальные) методы. Понятие экстракции и хроматографии. Методы хроматографического анализа в качественном анализе веществ.

Тезисы

Хроматография – метод разделения смесей веществ, основанный на их многократном перераспределении между двумя контактирующими фазами, одна из которых неподвижна, а другая имеет постоянное направление движения.

Классификация хроматографических методов анализа

1. По агрегатному состоянию фаз.

Подвижная фаза – газ:

- неподвижная фаза – жидкость – *газожидкостная хроматография*;

- неподвижная фаза – твердое тело – *газоадсорбционная хроматография*.

Подвижная фаза – жидкость:

- неподвижная фаза – жидкость – *жидкостно-жидкостная хроматография*;

- неподвижная фаза – твердое тело – *жидкостная адсорбционная хроматография*.

2. По механизму разделения:

Адсорбционная хроматография основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом.

Распределительная хроматография основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной жидкой фазе или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидкой фазах.

Ионообменная хроматография основана на разной способности веществ к ионному обмену.

Эксклюзионная хроматография (ситовая, проникающая) основана на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ.

3. По технике выполнения:

Колоночная хроматография.

Плоскостная хроматография.

4. По цели хроматографирования:

Аналитическая хроматография (качественный и количественный анализ).

Препаративная хроматография (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей).

Промышленная хроматография.

Элюент – подвижная фаза, вводимая в слой неподвижной фазы.

Элюат – подвижная фаза, выходящая из колонки и содержащая разделенные компоненты (определяют содержание компонентов).

Хроматограмма – графическое изображение распределения веществ в элюате.

Хроматограмма – картина расположения хроматографических зон на бумаге или тонком слое сорбента после завершения разделения.

Техника эксперимента:

1. Нанесение пробы
2. Хроматографирование
3. Детектирование
4. Идентификация смеси

Для характеристики разделяемых компонентов используют коэффициент подвижности R_f (характеризует положение зоны вещества на хроматограмме).

$$R_f = V_i / V_E = (l_i / t) / (L / t) = l_i / L$$

V – скорость перемещения i -компонента и растворителя;

l_i и L – расстояние, пройденное i -компонентом и растворителем.

Практическое занятие №10 (5 ч.)

Основные вопросы для обсуждения: Методы разделения и концентрирования веществ. Экстракция. Хроматографические (неинструментальные) методы. Понятие экстракции и хроматографии. Методы хроматографического анализа в качественном анализе веществ. Собеседование. Решение задач.

Обнаружение и разделение катионов методом бумажной хроматографии.

Цель занятия: закрепить основы теоретических знаний, расширить знания обучающихся о методах разделения и концентрирования веществ, экстракции, бумажной и тонкослойной хроматографии.

Технологическая карта занятия:

1	Организационный момент (проверка присутствия, рассадка по практическим работам)	5 мин
2	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по теоретической части рассматриваемой темы. Устное собеседование.	35 мин
3	Разбор возникших в ходе подготовки вопросов по практической работе рассматриваемой темы. Устное собеседование.	25 мин
4	Проверка готовности к выполнению практической работы. Помощь преподавателя при выполнении и оформлении практической работы.	5 мин
5	Выполнение студентами практической задачи: Обнаружение и разделение катионов методом бумажной хроматографии. Оформление практической работы.	120 мин
7	Доклад преподавателю о проделанной студентом работе и ее результатах. Общее обсуждение результатов.	30 мин
8	Пояснения преподавателя по домашнему заданию.	5 мин

Форма текущего контроля: собеседование, решение задач, практическая работа.

Практическая работа №7. Разделение и обнаружение катионов методом хроматографии на бумаге

Студент получает у преподавателя контрольную задачу с одним из вариантов комбинации катионов и самостоятельно проводит разделение и обнаружение смеси катионов методом распределительной хроматографии на бумаге.

Варианты комбинаций катионов:

- | | | |
|--|--|--|
| 1. Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ . | 2. Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ . | 3. Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ . |
| 4. Al ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ . | 5. Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ . | 6. Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ . |
| 7. Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Cu ²⁺ , Bi ³⁺ . | 8. Al ³⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Bi ³⁺ . | 9. Al ³⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺ . |

1. Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги.

На расстоянии 2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию и от стартовой линии на расстоянии 10 см проводят линию финиша. Из капилляра в центре линии наносят на середину стартовой линии каплю исследуемого раствора. Для этого капилляр прижимают к бумаге и следят за тем, чтобы капля не расплывалась. Диаметр пятна обычно составляет 2-3 мм. Пятно обводят карандашом и высушивают. Операцию повторяют 2-3 раза.

2. Хроматографирование. Полоску хроматографической бумаги с нанесённой каплей исследуемого раствора опускают в хроматографическую камеру, насыщенную парами растворителя (8% концентрированной HCl – 5% воды – 87% ацетона) так, чтобы её конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. Следят за тем, чтобы в растворитель не погружалось пятно с пробой и бумажная полоска не касалась стенок хроматографической камеры. Время хроматографирования составляет обычно 1,5-2 часа. Процесс хроматографирования завершают, когда растворитель дойдет до линии финиша. Бумажную полоску вынимают из хроматографической камеры и высушивают. Зная табличные значения R_f (табл. 4) и расстояние, пройденное растворителем, вычисляют высоту подъёма зоны каждого катиона из предложенной комбинации и отмечают её на хроматограмме.

3. *Проявление хроматограммы.* Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому хроматограмму проявляют действием определённых органических и неорганических реagens (табл. 12). Капилляром с реагентом для обнаружения катиона прикасаются к предполагаемой зоне нахождения катиона. Появление характерной окраски подтверждает наличие катиона в исследуемом растворе.

Таблица 4.

Значения R_f и реагенты для обнаружения некоторых катионов на хроматограмме

Катион	R_f	Реагент	Цвет зоны
Al^{3+}	0,15	Ализарин, пары аммиака	Розовый
Ni^{2+}	0,13	Диметилглиоксим, пары аммиака	Красный
Mn^{2+}	0,25	2 М NaOH, бензидин ¹	Синий
Co^{2+}	0,54	Роданид калия, насыщенный раствор ²	Синий
Cu^{2+}	0,77	Гексацианоферрат (II) калия	Буро-красный
Pb^{2+}	0,70	Йодид калия	Жёлтый
Zn^{2+}	0,94	Дитизон в хлороформе	Красный
Cd^{2+}	1,0	Сульфид натрия	Жёлтый
Fe^{3+}	1,0	Гексацианоферрат (II) калия	Синий
Bi^{3+}	1,0	Смесь 8-оксихинолина и йодида калия	Оранжевый
Cr^{3+}	0,02	3% раствор перекиси водорода, бензидин ³	Синий

¹Соответствующий участок хроматограммы обрабатывают 2 М раствором NaOH, образующийся $Mn(OH)_2$ быстро окисляется кислородом воздуха или H_2O_2 до $MnO(OH)_2$. При действии на участок капли бензидина $MnO(OH)_2$ окисляет его и пятно синее.

²При проведении реакции следует учитывать, что комплекс $[Co(SCN)_4]^{2-}$ неустойчив, поэтому рекомендуется вводить большой избыток роданид-ионов. Для этого на рассчитанный участок хроматограммы наносят одну каплю насыщенного раствора роданида аммония, несколько кристалликов твёрдой соли и одну каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

³Для окисления хрома (III) в пробирке готовят окислительную смесь: к одной капле 2 М раствора NaOH прибавляют 1 каплю 3%-го раствора H_2O_2 . Каплю смеси наносят на рассчитанный участок хроматограммы, прибавляют 1 каплю бензидина, пятно синее.

По окончании работы студент сверяет свой ответ с ответом преподавателя и оформляет протокол.

Протокол № _____

Тема: _____

Результаты хроматографического анализа заносят в таблицу:

Катион	R _f	Реагент	Цвет зоны

Вывод:

Самостоятельная работа

Требования к выполнению самостоятельной работы: изучить литературу по теме занятия.

Вопросы для самоконтроля:

1. Дайте определения понятиям: хроматография, адсорбция, абсорбция, хемосорбция.
2. Условия проведения хроматографического анализа.
3. Классификация хроматографических методов анализа (по агрегатному состоянию фаз, по механизму взаимодействия сорбента и сорбата, по технике выполнения).
4. Способы получения хроматограмм (элюентный, вытеснительный, фронтальный).
5. Плоскостная хроматография (адсорбционная тонкослойная хроматография, распределительная бумажная хроматография). Техника эксперимента (нанесение пробы, хроматографирование, детектирование, идентификация смеси).
6. Применение плоскостной хроматографии.

Основная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ [Электронный ресурс] / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429341.html>

Дополнительная литература по теме:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432723.html>
2. Моногарова О.В. Аналитическая химия. Задачи и вопросы [Электронный ресурс]: учебное пособие / О.В. Моногарова, С.В. Мугинова, Д.Г. Филатова; под ред. Т.Н. Шеховцовой. – М.: ГЭОТАР-

Медиа, 2016. -
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970435724.html>

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум [Электронный ресурс] / Ю.Я.Харитонов, В.Ю.Григорьева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. -
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970413852.html>

Периодические издания по теме:

1. Фармация.
2. Химико-фармацевтический журнал.

Интернет-ресурсы:

1. Электронный каталог научной библиотеки Казанского ГМУ.

http://lib.kazangmu.ru/jirbis2/index.php?option=com_irbis&view=irbis&Itemid=108&lang=ru

2. Студенческая электронная библиотека «Консультант студента». <http://www.studentlibrary.ru>.

Практическое занятие №11 (5 ч.)

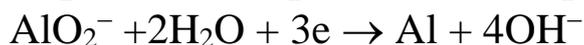
Контроль №3 по темам 1.6.-1.8. в виде коллоквиума.

Пример индивидуального задания

Билет №X.

1. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции. Расчетная формула, определение глубины и направления протекания реакции.

2. Напишите уравнение Нернста для полуреакции:



3. Вычислите потенциал водородного электрода в растворе, 1 л которого содержит 10,7 г NH_4Cl и 0,1 моль NH_3 .

4. Классификация комплексных соединений. Привести примеры.

5. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов комплексообразователя в растворе, содержащем 0,05 М $\text{K}[\text{Pb}(\text{OH})_3]$ и 0,5 М КОН.

6. Напишите реакции обнаружения нитрат-ионов.

7. Напишите реакции обнаружения карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

8. Напишите реакции обнаружения сульфид-ионов.

9. Напишите реакции обнаружения тетраборат-ионов.

10. Хроматография. Определение. Условия проведения

хроматографического анализа.

Каждый ответ оценивается по 10-балльной шкале.

VII. ОРГАНИЗАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Для достаточного и полного усвоения материала необходимо:

1. прочитать, изучить, выучить и проанализировать главы, параграфы в рекомендуемой основной и дополнительной литературе;
2. ответить на вопросы для самоподготовки;
3. раскрыть содержание основных понятий и терминов;
4. желательно подготовить и изучить схемы, таблицы;
5. подготовить сообщение;
6. решить задачи, уметь писать уравнения реакций;
7. провести реферирование журнальных статей, материалов интернета;
8. выписать из справочников, словарей термины и понятия, их определение.

VIII. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Требования к проведению собеседования. Во время собеседования студент должен внимательно выслушать вопрос, ответить четко с написанием химизмов реакций и их пояснениями. Дополнительного времени на подготовку студент не получает. Возможно групповое обсуждение спорных вопросов.

Требования к тестированию. Тестирование проводится по заранее известным студентам тестовым заданиям. Последний должен, получив тесты, внимательно прочитать установку теста: выбрать один правильный ответ, несколько правильных ответов, дополнить, найти соответствие и т.п. Далее ответить на вопрос в течение минуты, указав номер вопроса и букву ответа.

Требования к проведению практической задачи. Приступая к выполнению задачи, студент должен застегнуть халат, надеть медицинскую шапочку и организовать свое рабочее место (подготовить необходимые реактивы и посуду). При решении практической задачи необходимо соблюдать технику безопасности. При себе следует иметь салфетку для вытирания рук. Задание должно

выполняться согласно представленным методикам и результаты должны быть отражены в протоколе. По окончании работы каждый студент докладывает результаты анализа преподавателю, затем проводится групповое обсуждение полученных результатов.

Требования к ведению рабочей тетради и к оформлению решения практической задачи. Студент оформляет отдельную общую тетрадь по практическим занятиям, в которой представляет результаты решения практической задачи в виде протокола. Обязательно указывает номер протокола, дату, название темы, уравнения реакций, расчеты. Преподаватель проверяет оформление протокола и ставит подпись в рабочей тетради.

Требования по проведению коллоквиума. Коллоквиум представляет собой контроль знаний в виде индивидуального собеседования (частично может проходить в виде тестового контроля). Собеседование проводится по заранее известному студентам перечню вопросов, индивидуально с каждым студентом. Последний должен, получив вопросы, раскрыть понятия, которые в этих вопросах даются.

Требования к заданиям на оценку умений и навыков. Задания выполняются аудиторно, на практических занятиях. Задания носят индивидуальный характер, преподаватель вправе решать, давать их в устной или письменной форме.

Требования к проведению экзамена. Промежуточная аттестация проводится письменно в сессию. Результаты коллоквиумов, итогового тестирования, оценка на занятиях и балл за собеседование вносятся в программу расчета рейтинга студента и выводится итоговый рейтинг, который вписывается в зачетную книжку.

IX. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: Учеб. для вузов. – М.: Высшая школа, 2001. – 615 с., ил.

2. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2001. – 559 с., ил.
3. Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Примеры и задачи по аналитической химии. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007. – 304 с.
4. Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Практикум. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007. – 304 с.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений : учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 240 с.
6. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2002. – 351 с.: ил.
7. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2002. – 494 с.: ил.
8. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учебник пособие для вузов / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2004. – 412 с.: ил.
9. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учебное пособие для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.: ил.
10. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. специальности. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.
11. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. специальности. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.: ил.
12. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / В.П. Васильев, Л.А.

Кочергина, Д.Т. Орлова; под ред. В.П. Васильева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.

13. Плетенёва Т.В. Контроль качества лекарственных средств: учебник / Под ред. Т.В. Плетенёвой. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - 560 с.

14. Попков В.А. Общая химия / Попков В.А., Пузаков С.А. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2010. - 976 с.

15. Сидоров В.И. Общая химия: учебник для вузов / Сидоров В.И. , Устинова Ю.В. , Никифорова Т.П. – Москва: Издательство АСВ, 2014. - 440 с.

16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 456 с.

17. Воронцов Г.А. Письменные работы в вузе: Реферат (доклад). Контрольная работа. Курсовая работа. Дипломная работа: учеб. пособие для студентов / Г.А. Воронцов. - 2-е изд., перераб. и доп. – Ростов н/Д, 2002. – 191с.

18. Колесникова Н.И. От конспекта к диссертации: учеб. пособие по развитию навыков письм. речи / Н.И. Колесникова. – М., 2002. - 287 с.

19. Абдуллина С.Г. Руководство к лабораторным занятиям по аналитической химии. Качественный анализ. Учебно-методическое пособие по аналитической химии для студентов II курса фармацевтического факультета / С.Г. Абдуллина, В.А. Щукин. – Казань: КГМУ, 2007. – 106 с.

20. Абдуллина С.Г. Методические указания к самостоятельной работе студентов по курсу аналитической химии / С.Г. Абдуллина. – Казань: КГМУ, 2009. – 62 с.

21. Сибриков С.Г. Основы аналитической химии: учебное пособие / С.Г. Сибриков; Яросл. Гос. Ун-т. – Ярославль: ЯрГУ, 2006. – 146 с.

22. Булгакова О.Н. Методы химического анализа: учебное пособие / О.Н. Булгакова, Е.А. Баннова, Н.В. Иванова; Кемеровский государственный университет. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2015. – 146 с.

23. Павлюченкова Л.П. Аналитическая химия: учебное пособие для вузов / Л.П. Павлюченкова; под ред. д.х.н., профессора В.Л. Бутуханова. – Хабаровск: РИЦ ХГАЭП, 2003. – 144 с.

24. Онохина Н.А. Введение в химический анализ неорганических соединений / Н.А. Онохина, С.В. Манахова. – Архангельск: ИД САФУ, 2014. – 118 с.
25. Калюкова Е.Н. Титриметрические методы анализа: учебное пособие / Е.Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2008. – 108 с.
26. Илларионова Е.А. Качественный анализ катионов и анионов: учебное пособие / Ю.А. Гончикова, Е.А. Илларионова, И.П. Сыроватский; ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2020. – 69 с.
27. Наумова Л.Б. Практическое руководство по химическим методам анализа: учебное пособие для студентов нехимических специальностей / Наумова Л.Б., Баталова В.Н., Петрова Е.В., Скворцова Л.Н. – Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2010. – 120 с.
28. Трифонова А.Н. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие / А.Н. Трифонова, И.В. Мельситова. – Минск: Вышэйшая школа, 2013. – 160 с.
29. Мазур Л.В. Практикум по аналитической химии. Качественный анализ. Часть 1: Учебное пособие. – Улан-Удэ: Издательство Бурятского госуниверситета, 2008. – 92 с.
30. Лакиза Н. В. Аналитическая химия: учеб.-метод. пособие / Н.В. Лакиза, С.А. Штин; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 139 с.
31. Миронов И.В. Справочные данные для расчетов в аналитической химии / И.В. Миронов, Л.Г. Лавренова, Е.А. Притчина, Е.И. Берус. – Редакционно-издательский центр НГУ, 2014. – 145 с.
32. Нор П.Е. Хроматографические и электрохимические методы контроля окружающей среды: учеб. пособие / П.Е. Нор; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2015. – 120 с.
33. Шумар С.В. Расчеты в курсе аналитической химии: учебное пособие для студентов нехимических специальностей / С.В. Шумар, Л.Б. Наумова, В.В. Шелковников; Том. гос. ун-т. – Томск: Том. гос. ун-т, 2011.
34. Лосева Н.И. Лабораторный практикум по органической химии [Текст]: лабораторный практикум / Н. И. Лосева. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. – 130 с.

35. Аналитическая химия. Справочные материалы: учебно-методическое пособие по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей. / Сост. А.Е. Соколовский, Е.В. Радион; под общ. ред. Е.В. Радион. – Мн.: БГТУ, 2005. – 80 с.

36. Задачи по аналитической химии. Теоретические основы: учебное пособие / И.В. Линько, О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина, Е.В. Доброхотова. – Москва: Российский университет дружбы народов, 2014. – 104 с.

37. Качественный анализ: лаб. практикум для студентов специальности «Фармация» / Сост.: С.В. Кабанов, Т.К. Семченко, И.Г. Кольчугина; под ред. Ю.П. Перельгина. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2016. – 112 с.

38. Руководство к практическим занятиям по курсу неорганической и аналитической химии / Под ред. Б.З. Рудого. — Рязань, 1963. — 162 с.: ил.

39. Руководство к практическим занятиям по качественному полумикрохимическому анализу: учеб. пособие для студентов. / Под ред. С.И. Папко. – Изд. 2-е испр. и доп. – 1965.

40. Аналитическая химия. Практикум: учебно-методическое пособие / О.А. Лазарчук [и др.]. – 4-е изд. – Минск: БГМУ, 2018. – 138 с.

41. Аналитическая химия: лабораторный практикум / Жукова Н.В., Позднякова О.В. – Мордовский государственный педагогический университет им. М.Е. Евсевьева, 2015. – 155 с.

42. Министерство здравоохранения Российской Федерации / <http://www.rosminzdrav.ru/>

43. Справочная правовая система «Консультант плюс» (договор о сотрудничестве от 07.06.2012 г.). Доступ с компьютеров библиотеки.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Оформление лабораторного журнала

Каждый студент должен вести лабораторный журнал. Все записи должны быть четкими и аккуратными. В лабораторном журнале указывается:

Дата.

Тема: частные реакции катионов _____ аналитической группы.

Результаты лабораторной работы отражаются в соответствующих графах лабораторного журнала по следующей схеме (развернутый лист тетради):

Катион	Реагент	Реакция	Наблюдение	Примечание
K^+	$NaHC_4H_4O_6$	$*KCl + NaHC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$	Белый осадок при охлаждении и потир. стек. пал. о стенки пробирки	р. в мин. к., щ. при нагрев.; н.р. в уксус. к.

* Звездочка перед уравнением реакции указывает, что данная реакция является фармакопейной.

Проверяется растворимость осадков в кислотах и щелочах, о чем делаются соответствующие пометки в графе «примечание». Условия обнаружения ионов необходимо указывать с учетом pH среды, температуры.

После изучения частных реакций ионов отдельных аналитических групп, каждый студент выполняет анализ смеси катионов данной группы. По ходу выполнения анализа оформляется протокол по следующей форме:

Протокол № ____.

Тема: Описание внешнего вида объекта анализа (цвет, запах, форма кристаллов; если для анализа дан раствор с осадком, это отмечается в журнале).

Предварительные испытания (реакция окрашивания пламени, реакция среды водного раствора, дробные реакции).

Результаты химического анализа заносят в таблицу:

Реагент	Наблюдения	Реакция	Обнаруженный ион
---------	------------	---------	------------------

Все сведения, предусмотренные в таблице, приводятся только для тех ионов, которые обнаружены в результате анализа.

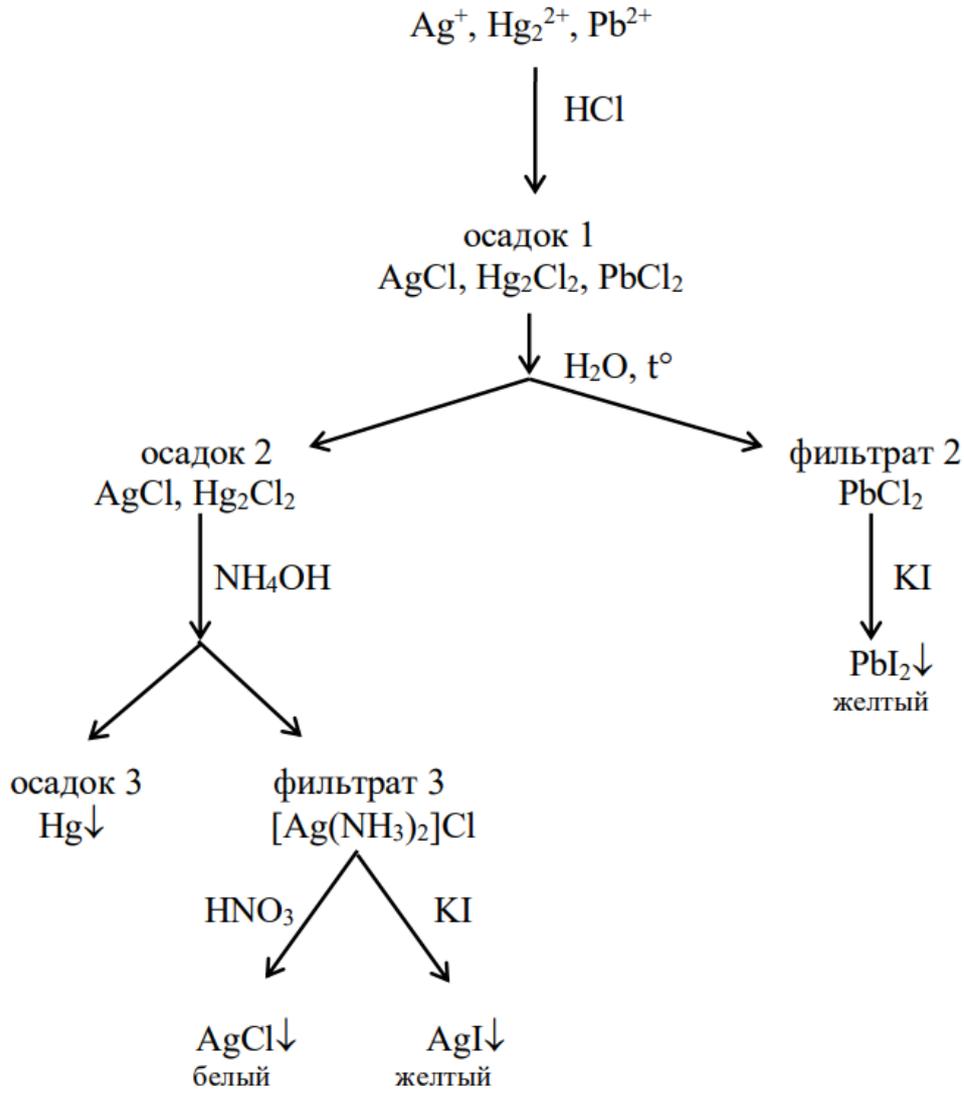
Общий вывод.

Анализ выполнил: (ФИО студента)

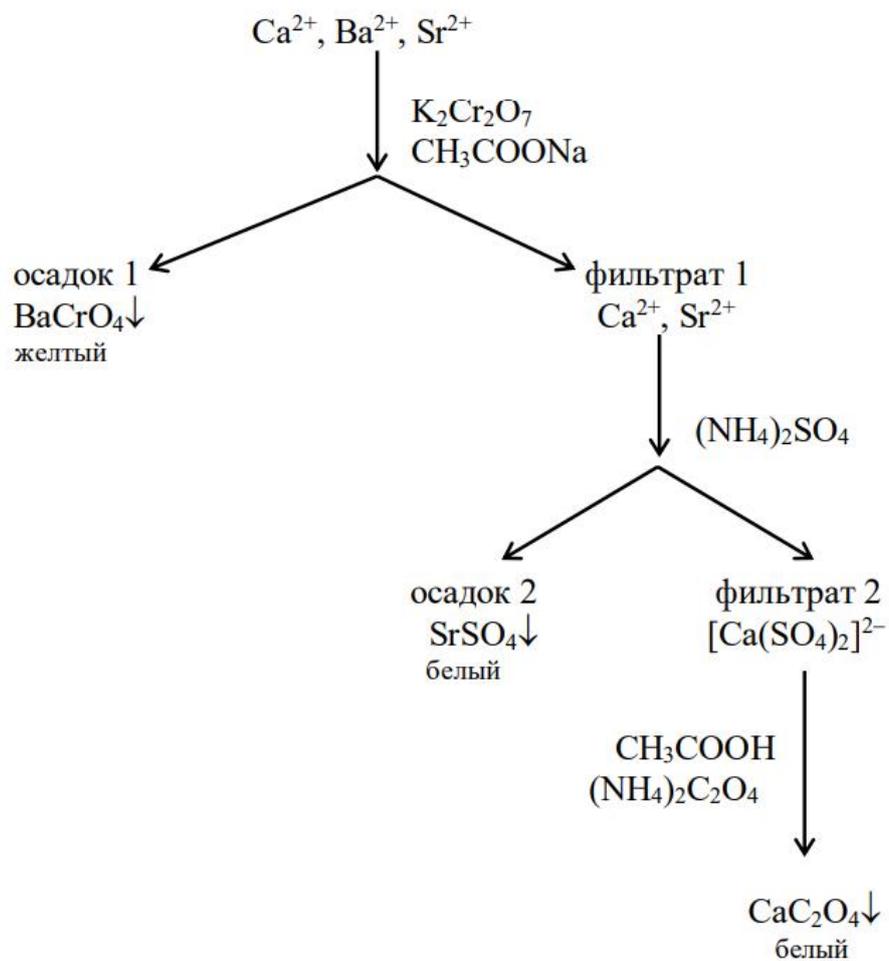
Анализ проверил: (подпись преподавателя).

Схемы систематического анализа

Схема систематического анализа катионов
II аналитической группы



**Схема систематического анализа катионов
III аналитической группы**



**Схема систематического анализа смеси катионов I-III
аналитических групп**

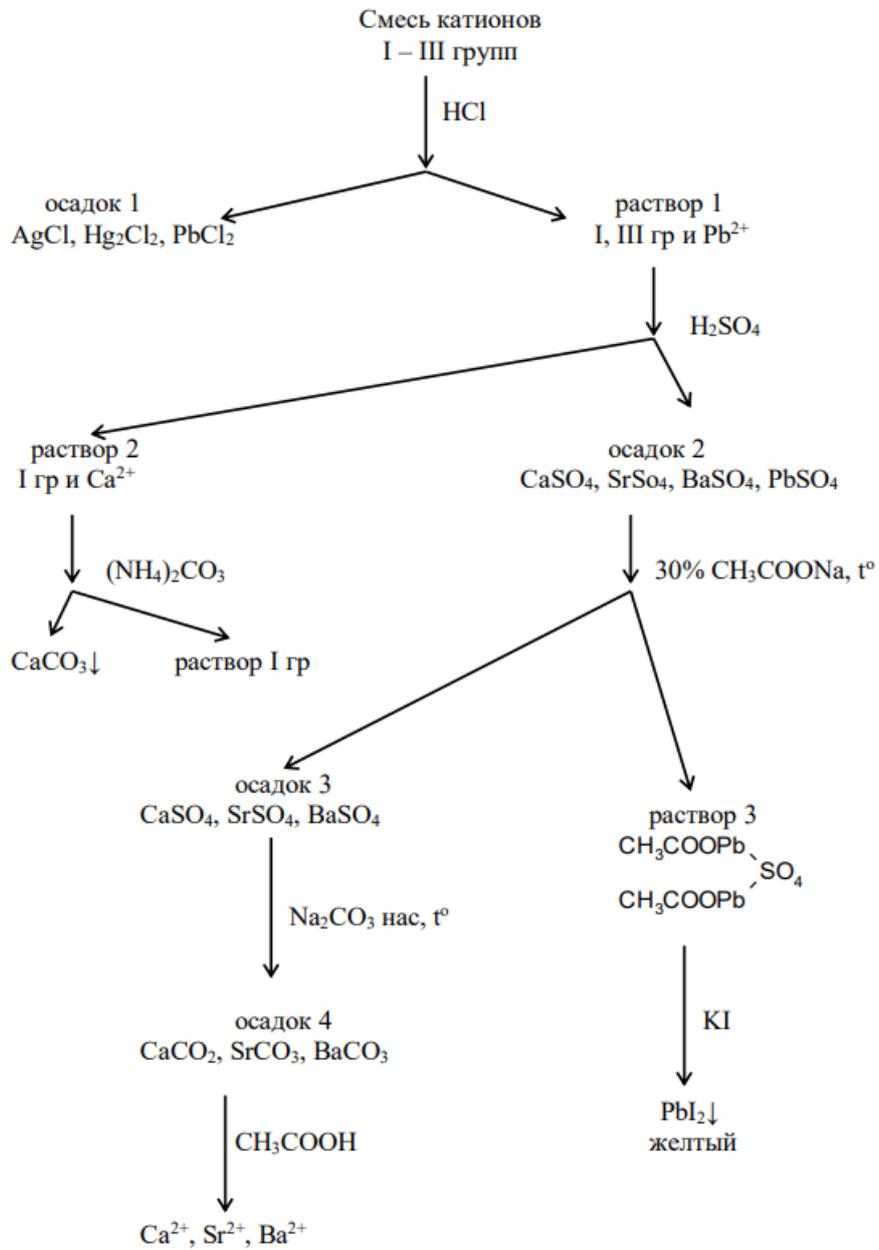


Схема систематического анализа катионов IV аналитической группы

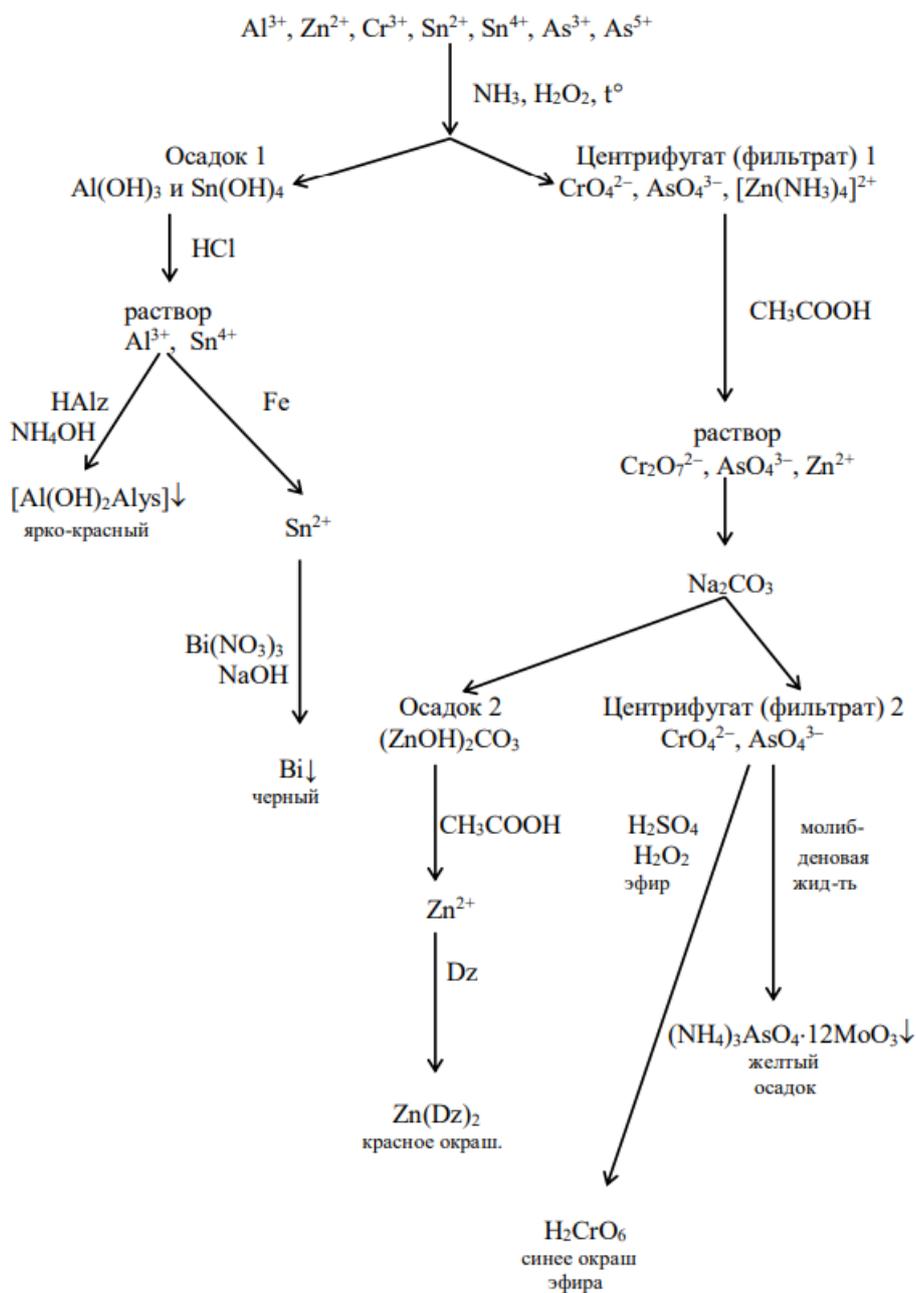


Схема систематического анализа катионов V аналитической группы

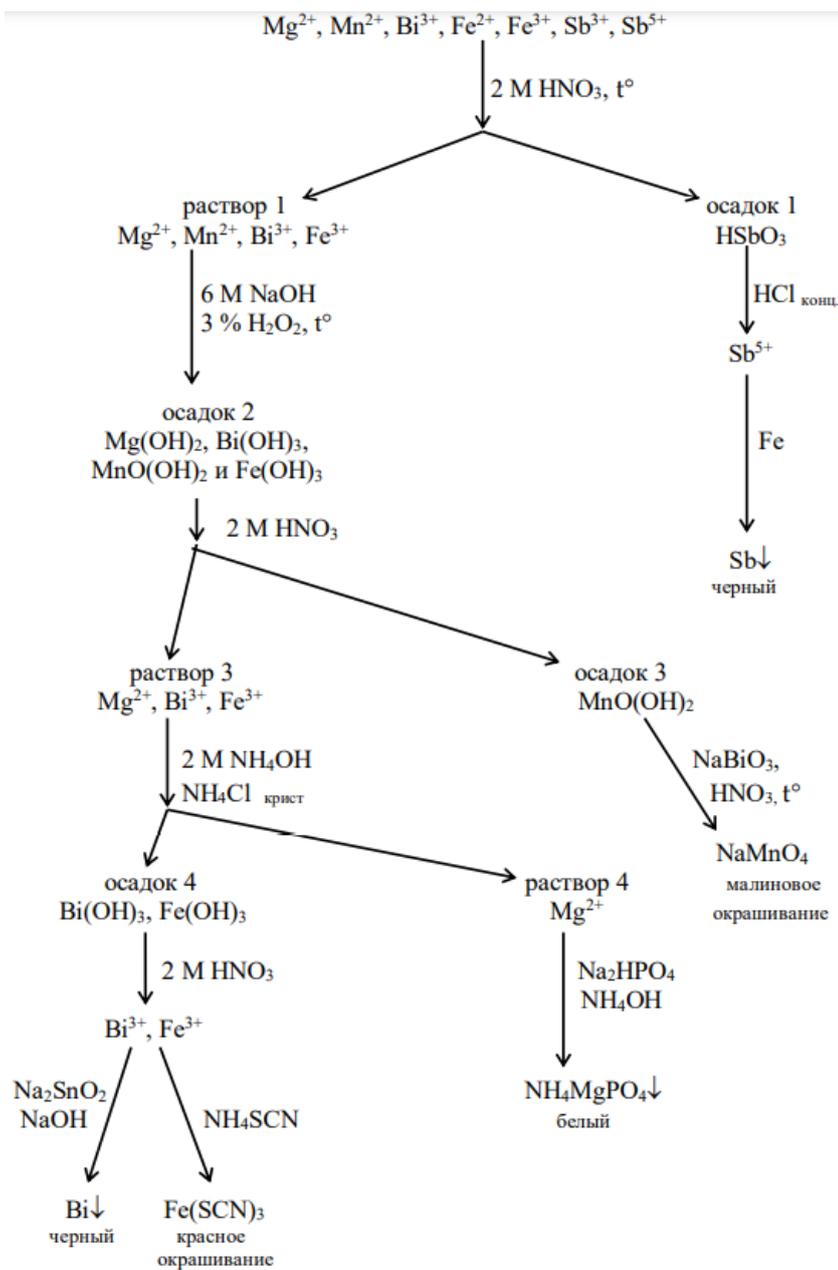


Схема систематического анализа катионов VI аналитической группы

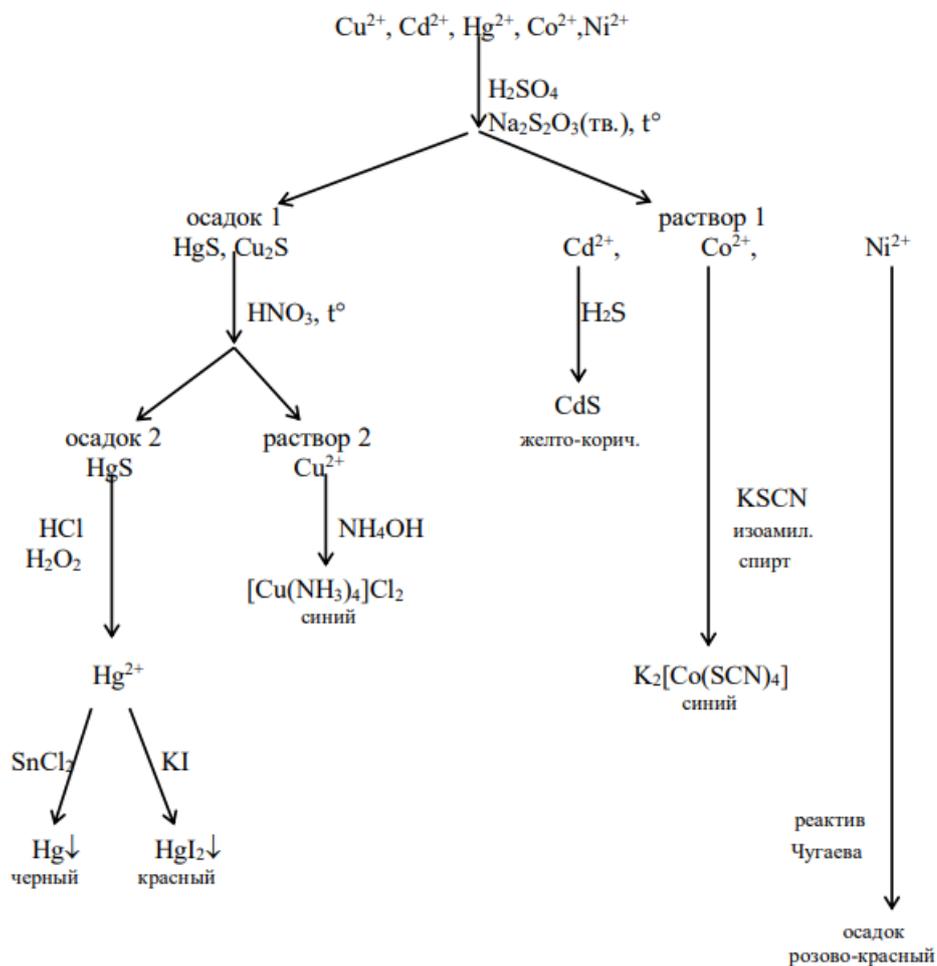
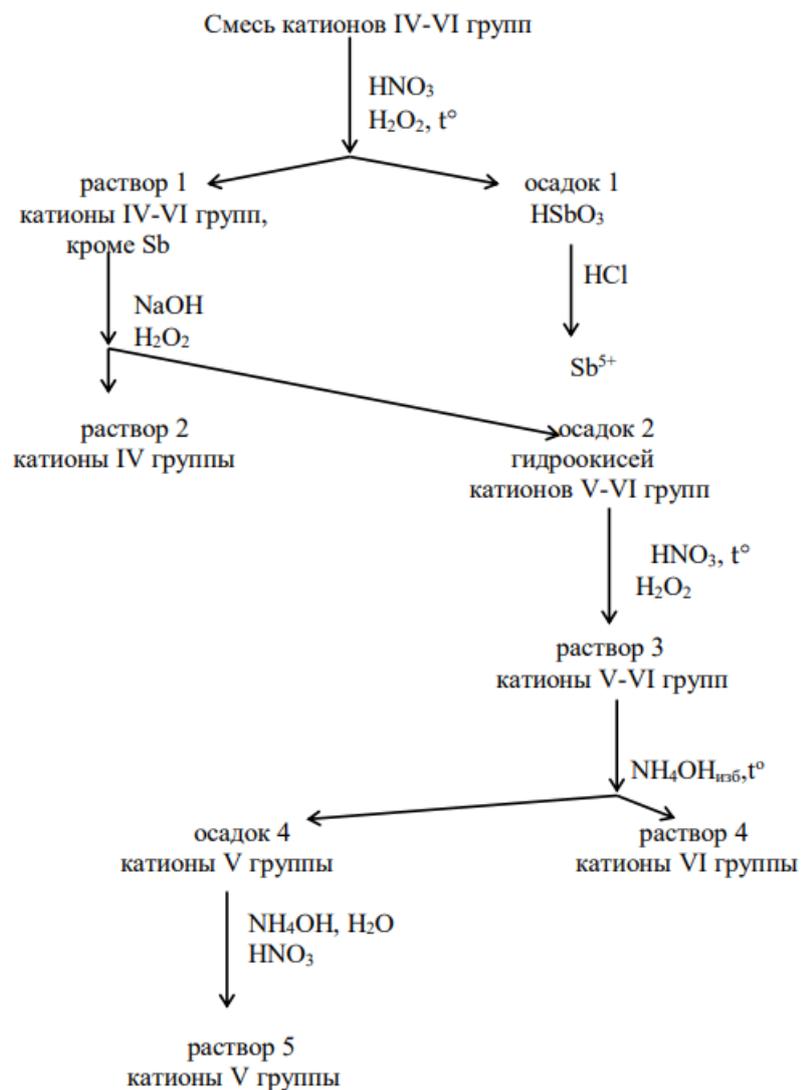


Схема систематического анализа смеси катионов IV-VI аналитических групп



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Справочные данные Константы устойчивости некоторых комплексов

Комплекс	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$2,09 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^7$				
$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$		$7,08 \cdot 10^{19}$	$3,55 \cdot 10^{20}$	$2,63 \cdot 10^{19}$		
$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$	$5,62 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^8$	$2,82 \cdot 10^9$	$4,68 \cdot 10^9$		
$[\text{AgCl}_4]^{3-}$	$1,10 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$		
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,10 \cdot 10^9$	$5,01 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{27}$	$1,00 \cdot 10^{33}$		
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$	10^3	$2,00 \cdot 10^5$	$3,98 \cdot 10^7$			
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,24 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^4$	$5,89 \cdot 10^5$	$3,63 \cdot 10^6$		
$[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^4$	$4,57 \cdot 10^5$				
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,51 \cdot 10^5$	$3,98 \cdot 10^9$	$8,32 \cdot 10^{13}$	$1,29 \cdot 10^{17}$		
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$1,91 \cdot 10^2$	$2,69 \cdot 10^3$	$3,09 \cdot 10^4$	$2,57 \cdot 10^5$		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	97,7	$3,16 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^5$	$2,45 \cdot 10^4$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$8,51 \cdot 10^5$	$5,50 \cdot 10^8$				
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$9,77 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^{10}$	$1,07 \cdot 10^{12}$		
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$		$1,00 \cdot 10^{24}$	$3,98 \cdot 10^{28}$	$2,00 \cdot 10^{30}$		
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	$5,01 \cdot 10^6$	$2,51 \cdot 10^9$				
$[\text{FeCl}_2]^+$	1,45	2,51				
$[\text{FeHPO}_4]^+$	$2,24 \cdot 10^9$					
$[\text{Fe}(\text{Ox})_3]$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$3,98 \cdot 10^{23}$	$7,94 \cdot 10^{33}$			
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$7,41 \cdot 10^{12}$	$6,61 \cdot 10^{23}$	$3,98 \cdot 10^{27}$	$1,51 \cdot 10^{30}$		
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1,12 \cdot 10^9$	$2,14 \cdot 10^{17}$	$5,50 \cdot 10^{19}$	$4,37 \cdot 10^{21}$		
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$5,50 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^{13}$	$1,18 \cdot 10^{14}$	$1,66 \cdot 10^{16}$		
$[\text{LaF}]^{2+}$	$3,63 \cdot 10^3$					
$[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$	$9,33 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^{11}$			
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$4,68 \cdot 10^2$	$4,17 \cdot 10^4$	$2,51 \cdot 10^6$	$2,09 \cdot 10^7$	$1,26 \cdot 10^8$	$1,02 \cdot 10^8$
$[\text{Ni}(\text{HD})_2]$	$2,2 \cdot 10^{17}$					
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$7,94 \cdot 10^6$	$6,31 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{11}$			
$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	$1,70 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^3$	$6,76 \cdot 10^2$	$8,51 \cdot 10^2$		
$[\text{PbI}_4]^{2-}$	18,2	$1,41 \cdot 10^3$	$8,32 \cdot 10^3$	$2,95 \cdot 10^4$		
$[\text{Pb}(\text{Ac})_4]^{2-}$	$3,31 \cdot 10^2$	$8,91 \cdot 10^3$	$2,51 \cdot 10^6$	$3,16 \cdot 10^8$		
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,51 \cdot 10^6$	$2,00 \cdot 10^{11}$	$1,38 \cdot 10^{13}$	$4,57 \cdot 10^{14}$		

Атомные массы элементов

Название элемента	Символ	Атомная масса		Название элемента	Символ	Атомная масса
Азот	N	14,001		Медь	Cu	63,55
Алюминий	Al	26,98		Молибден	Mo	95,94
Аргон	Ar	39,95		Натрий	Na	22,99
Барий	Ba	137,34		Неон	Ne	20,18
Бериллий	Be	9,01		Никель	Ni	58,71
Бор	B	10,81		Олово	Sn	118,69
Бром	Br	79,90		Платина	Pt	195,08
Водород	H	1,00		Ртуть	Hg	200,59
Гелий	He	4,00		Рубидий	Rb	85,47
Железо	Fe	55,85		Свинец	Pb	207,2
Золото	Au	196,97		Селен	Se	78,96
Йод	I	126,90		Сера	S	32,06
Калий	K	39,09		Серебро	Ag	107,87
Кальций	Ca	40,08		Углерод	C	12,01
Кислород	O	15,99		Фосфор	P	30,97
Кремний	Si	28,09		Фтор	F	18,99
Литий	Li	6,94		Хлор	Cl	35,45
Магний	Mg	24,31		Хром	Cr	51,99
Марганец	Mn	54,94		Цинк	Zn	65,38

Коэффициенты активности ионов при высоких значениях ионной силы раствора

Ионная сила раствора	Значения f_i при Z_i					
	1	2	3	4	5	6
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0019
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037	0,0058	0,00060
0,2	0,80	0,41	0,14	0,028	0,0038	0,00033
0,3	0,81	0,42	0,14	0,032	0,0046	0,00043
0,4	0,82	0,45	0,17	0,042	0,0072	0,00082
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0020
0,6	0,87	0,56	0,27	0,098	0,027	0,0054
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16	0,058	0,016
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27	0,13	0,054
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48	0,31	0,19
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85	0,78	0,69

Значения коэффициентов активности различных ионов

Ионы	Ионная сила раствора							
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
Ионы неорганических соединений								
H ⁺	0,975	0,976	0,950	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
Li ⁺	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,85	0,80	0,75
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
OH ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , OCN ⁻ , SCN ⁻	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,81	0,76
Na ⁺ , ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₃ ⁻	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0,903	0,867	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	0,903	0,868	0,805	0,742	0,665	0,55	0,455	0,37
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , WO ₄ ²⁻	0,903	0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,906	0,872	0,813	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45
PO ₄ ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻	0,796	0,725	0,612	0,505	0,395	0,25	0,16	0,095
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ce ³⁺	0,802	0,738	0,632	0,54	0,445	0,325	0,245	0,18
[Fe(CN) ₆] ³⁻	0,668	0,57	0,425	0,31	0,20	0,10	0,048	0,021
Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	0,678	0,588	0,455	0,35	0,255	0,155	0,10	0,065
Ионы органических соединений								
HCOO ⁻ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , (CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,81	0,76
(CH ₃) ₃ NH ⁺ , C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	0,975	0,964	0,947	0,927	0,901	0,855	0,815	0,77
CH ₃ COO ⁻ , CH ₂ ClCOO ⁻	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
C ₆ H ₅ COO ⁻ , C ₆ H ₄ OHCOO ⁻ , C ₆ H ₄ ClCOO ⁻ , C ₆ H ₅ CH ₂ COO ⁻	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
C ₂ O ₄ ²⁻	0,903	0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
C ₆ H ₄ (COO) ₂ ²⁻	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405

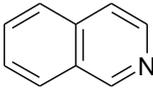
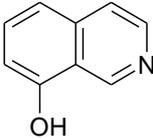
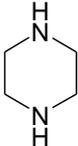
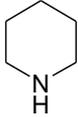
Константы ионизации кислот

Название		Формула	K_a	pK_a
Адипиновая	K_1	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
	K_2		$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
Азотистая		HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Акриловая		$CH_2=CHCOOH$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	4,26
Аминоуксусная (глицин)		NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Аскорбиновая	K_1	$CH_2(OH)CH(OH)CHC(OH)=C(OH)CO$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
	K_2		$4,6 \cdot 10^{-12}$	11,34
Бензойная	K_1	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Бромноватая		$HBrO_3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая		$HBrO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Борная (орто)	K_1	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
	K_2		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	K_3		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Винная	K_1	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
	K_2		$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Йодноватая		HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Йодноватистая		HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Лимонная	K_1	$HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
	K_2		$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
	K_3		$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
	K_4		$1 \cdot 10^{-16}$	16,0
Масляная (норм.)		$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Изо-масляная		$(CH_3)_2CHCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Миндальная		$C_6H_5CH(OH)COOH$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37
Молибденовая	K_1	H_2MoO_4	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,54
	K_2		$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Молочная		$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная		$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	K_1	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
	K_2		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
	K_3		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
о-Нитробензойная		$O_2NC_6H_4COOH(1,2)$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,17
м-Нитробензойная		$O_2NC_6H_4COOH(1,3)$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,49
п-Нитробензойная		$O_2NC_6H_4COOH(1,4)$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
8-Оксихинолин		C_9H_7ON	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пикриновая		$HO_3C_6H_2(NO_2)_3$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Пирокатехин	K_1	$C_6H_4(OH)_2(1,2)$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	9,45
	K_2		$1,6 \cdot 10^{-13}$	12,80
Пропионовая		CH_3CH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Резорцин	K_1	$C_6H_4(OH)_2(1,3)$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
	K_2		$8,7 \cdot 10^{-12}$	11,06

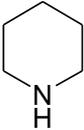
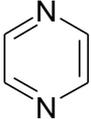
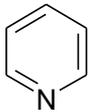
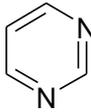
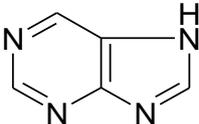
Константы ионизации кислот

Название	Формула	K_a	pK_a
Салициловая K ₁ K ₂	C ₆ H ₄ (OH)COOH	1,1·10 ⁻³ 2,6·10 ⁻¹⁴	2,97 13,59
Серная K ₂	H ₂ SO ₄	1,15·10 ⁻²	1,94
Сернистая K ₁ K ₂	H ₂ SO ₃	1,4·10 ⁻² 6,2·10 ⁻⁸	1,85 7,20
Сероводородная K ₁ K ₂	H ₂ S	1,0·10 ⁻⁷ 2,5·10 ⁻¹³	6,99 12,60
Синильная	HCN	5,0·10 ⁻¹⁰	9,30
Сульфаниловая	H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ H	6,3·10 ⁻⁴	3,20
Сульфосалициловая K ₂ K ₃	C ₆ H ₃ (OH)(COOH)SO ₃ H	3,1·10 ⁻³ 2,0·10 ⁻¹²	2,51 11,70
Трихлоруксусная	CCl ₃ COOH	2,0·10 ⁻¹	0,70
Угльная K ₁ K ₂	H ₂ CO ₃	4,5·10 ⁻⁷ 4,8·10 ⁻¹¹	6,35 10,32
Уксусная	CH ₃ COOH	1,74·10 ⁻⁵	4,76
Фенол	C ₆ H ₅ OH	1,0·10 ⁻¹⁰	10,0
о-Фосфорная K ₁ K ₂ K ₃	H ₃ PO ₄	7,1·10 ⁻³ 6,2·10 ⁻⁸ 5,0·10 ⁻¹³	2,15 7,21 12,30
о-Фталевая K ₁ K ₂	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (1,2)	1,2·10 ⁻³ 3,9·10 ⁻⁶	2,93 5,41
м-Фталевая K ₁ K ₂	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (1,3)	2,0·10 ⁻⁴ 2,5·10 ⁻⁵	3,70 4,60
Терефталевая K ₁ K ₂	C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (1,4)	2,9·10 ⁻⁴ 3,5·10 ⁻⁵	3,54 4,46
Фтороводородная	HF	6,2·10 ⁻⁴	3,21
Хлористая	HClO ₂	1,1·10 ⁻²	1,97
Хлорноватистая	HClO	2,95·10 ⁻⁸	7,53
Хромовая K ₁ K ₂	H ₂ CrO ₄	1,6·10 ⁻¹ 3,2·10 ⁻⁷	0,80 6,50
Щавелевая K ₁ K ₂	H ₂ C ₂ O ₄	5,6·10 ⁻² 5,4·10 ⁻⁵	1,25 4,27
Этилендиаминтетра- уксусная K ₁ K ₂ K ₃ K ₄	CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	1,0·10 ⁻² 2,1·10 ⁻³ 6,9·10 ⁻⁷ 5,5·10 ⁻¹¹	2,00 2,67 6,16 10,26
Яблочная K ₁ K ₂	HOOCCH(OH)CH ₂ COOH	3,5·10 ⁻⁴ 8,9·10 ⁻⁶	3,46 5,05
Янтарная K ₁ K ₂	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	1,6·10 ⁻⁵ 2,3·10 ⁻⁶	4,21 5,63

Константы ионизации оснований

Название	Формула	K_b	pK_b
Аммиак	NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бензидин	$H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2$	$9,3 \cdot 10^{-10}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$	9,03 10,25
Бензиламин	$C_6H_5CH_2NH_2$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламин	$CH_3(CH_2)_2CH_2NH_2$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гексаметилентетрамин (уротропин)	$(CH_2)_6N_4$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Гидразин	N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Изохинолин		$2,4 \cdot 10^{-9}$	8,62
8-Оксихинолин		$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиперазин		$6,8 \cdot 10^{-5}$ $3,6 \cdot 10^{-5}$	4,17 4,44
Пиперидин		$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,88

Константы ионизации оснований

Название	Формула	K_b	pK_b
Пиперидин		$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,88
Пиразин		$4,5 \cdot 10^{-14}$	13,35
Пиридин		$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Пиримидин		$4,5 \cdot 10^{-14}$	13,35
Пурин		$2,45 \cdot 10^{-12}$	11,61
Мочевина	$CO(NH_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Тиомочевина	$CS(NH_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,99
Фенилгидразин	$C_6H_5NHNH_2$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин	$H_2NCH_2=CH_2NH_2$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $9,8 \cdot 10^{-8}$	3,92 7,01

Произведения растворимости малорастворимых веществ

Соединение	ПР	-lgПР	Соединение	ПР	-lgПР
Ag ₃ AsO ₃	1·10 ⁻¹⁷	17	BiAsO ₄	2,8·10 ⁻¹⁰	9,36
Ag ₃ AsO ₄	1·10 ⁻²²	22	BiI ₃	8,1·10 ⁻¹⁹	18,09
AgBr	5,3·10 ⁻¹³	12,28	BiPO ₄	1,3·10 ⁻²³	22,90
AgBrO ₃	5,5·10 ⁻⁵	4,26	Bi ₂ S ₃	1·10 ⁻⁹⁷	97
AgCN	1,4·10 ⁻¹⁶	15,84	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6,8·10 ⁻¹⁹	18,17
Ag ₂ CO ₃	1,2·10 ⁻¹²	11,09	CaC ₄ H ₄ O ₆	7,7·10 ⁻⁷	6,11
Ag ₂ C ₂ O ₄	3,5·10 ⁻¹¹	10,46	CaCO ₃	3,8·10 ⁻⁹	8,42
AgCl	1,78·10 ⁻¹⁰	9,75	CaC ₂ O ₄	2,3·10 ⁻⁹	8,64
AgClO ₂	2·10 ⁻⁴	3,7	CaCrO ₄	7,1·10 ⁻⁴	3,15
AgClO ₃	5,0·10 ⁻²	1,3	CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹	10,40
Ag ₂ CrO ₄	1,1·10 ⁻¹²	11,95	Ca(IO ₃) ₂	7,0·10 ⁻⁷	6,15
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1·10 ⁻¹⁰	10	Ca(OH) ₂	6,5·10 ⁻⁶	5,19
AgI	8,3·10 ⁻¹⁷	16,08	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0·10 ⁻²⁹	28,70
AgIO ₃	3,0·10 ⁻⁸	7,52	CaSO ₃	3,2·10 ⁻⁷	6,5
AgMnO ₄	1,6·10 ⁻³	2,79	CaSO ₄	2,5·10 ⁻⁵	4,6
Ag ₂ MoO ₄	2,8·10 ⁻¹²	11,55	Cd ₃ (AsO ₄) ₂	2,2·10 ⁻³³	32,66
AgNO ₂	6,0·10 ⁻⁴	3,22	Cd(CN) ₂	1,0·10 ⁻⁸	8,0
Ag ₂ O	1,95·10 ⁻⁸	7,71	CdCO ₃	1,0·10 ⁻¹²	12,0
Ag ₃ PO ₄	1,3·10 ⁻²⁰	19,89	CdC ₂ O ₄	1,2·10 ⁻⁸	7,8
Ag ₂ S	6,3·10 ⁻⁵⁰	49,2	Cd(OH) ₂	2,2·10 ⁻¹⁴	13,66
AgSCN	1,1·10 ⁻¹²	11,97	CdS	1,6·10 ⁻²⁸	27,8
Ag ₂ SO ₃	1,5·10 ⁻¹⁴	13,82	CoCO ₃	1,05·10 ⁻¹⁰	9,98
Ag ₂ SO ₄	1,6·10 ⁻⁵	4,80	CoC ₂ O ₄	6,3·10 ⁻⁸	7,2
Al(OH) ₃	3,2·10 ⁻³⁴	33,5	Co(OH) ₂	1,6·10 ⁻¹⁵	14,80
AlPO ₄	5,75·10 ⁻¹⁹	18,24	Co(OH) ₃	4·10 ⁻⁴⁵	44,4
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	7,8·10 ⁻⁵¹	50,11	Cr(OH) ₂	1,0·10 ⁻¹⁷	17,0
Ba(BrO ₃) ₂	5,5·10 ⁻⁶	5,26	Cr(OH) ₃	6,3·10 ⁻³¹	30,20
BaCO ₃	4,0·10 ⁻¹⁰	9,40	CrPO ₄ (зелёный)	2,4·10 ⁻²³	22,62
BaC ₂ O ₇	1,1·10 ⁻⁷	6,96	CrPO ₄ (фиолет.) г	1,0·10 ⁻¹⁷	17,00
BaCrO ₄	1,2·10 ⁻¹⁰	9,93	CuB	5,25·10 ⁻⁹	8,28
BaF ₂	1,1·10 ⁻⁶	5,98	CuCO ₃	2,5·10 ⁻¹⁰	9,6
BaMnO ₄	2,5·10 ⁻¹⁰	9,60	CuC ₂ O ₄	3·10 ⁻⁹	8,52
Ba(OH) ₂	5,0·10 ⁻³	2,3	CuCl	1,2·10 ⁻⁶	5,92
Ba ₃ (PO ₄) ₂	6·10 ⁻³⁹	38,22	CuCrO ₄	3,6·10 ⁻⁶	5,44
BaSO ₃	8·10 ⁻⁷	6,1	CuI	1,1·10 ⁻¹²	11,96
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	9,97	Cu ₂ O	1·10 ⁻¹⁴	14,0
BaS ₂ O ₃	1,6·10 ⁻⁵	4,79	Cu(OH) ₂	8,3·10 ⁻²⁰	19,08
Fe(OH) ₃	6,3·10 ⁻³⁸	37,2	PbCO ₃	7,5·10 ⁻¹⁴	13,13
FePO ₄	1,3·10 ⁻²²	21,89	PbC ₂ O ₄	4,8·10 ⁻¹⁰	9,32
FeS	5·10 ⁻¹⁸	17,3	PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵	4,79
Hg ₂ CO ₃	8,9·10 ⁻¹⁷	16,05	PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴	13,75
Hg ₂ Cl ₂	1,3·10 ⁻¹⁸	17,88	PbF ₂	2,7·10 ⁻⁸	7,57

Произведения растворимости малорастворимых веществ

Соединение	ПР	-lgПР	Соединение	ПР	-lgПР
FeAsO ₄	5,8·10 ⁻²¹	20,24	Ni(IO ₃) ₂	1,4·10 ⁻⁸	7,85
FeCO ₃	3,5·10 ⁻¹¹	10,46	Ni(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁵	14,89
FeC ₂ O ₄	2·10 ⁻⁷	6,7	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,1·10 ⁻³⁶	35,39
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	3,0·10 ⁻⁴¹	40,52	PbBr ₂	9,1·10 ⁻⁶	5,04
Fe(OH) ₂	7,1·10 ⁻¹⁶	15,15	Pb(BrO ₃) ₂	8,0·10 ⁻⁶	5,10
Fe(OH) ₃	6,3·10 ⁻³⁸	37,2	PbCO ₃	7,5·10 ⁻¹⁴	13,13
FePO ₄	1,3·10 ⁻²²	21,89	PbC ₂ O ₄	4,8·10 ⁻¹⁰	9,32
FeS	5·10 ⁻¹⁸	17,3	PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵	4,79
Hg ₂ CO ₃	8,9·10 ⁻¹⁷	16,05	PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴	13,75
Hg ₂ Cl ₂	1,3·10 ⁻¹⁸	17,88	PbF ₂	2,7·10 ⁻⁸	7,57
Hg ₂ O	1,6·10 ⁻²³	22,8	PbI ₂	1,1·10 ⁻⁹	8,98
HgO	3,0·10 ⁻²⁶	25,52	Pb(IO ₃) ₂	2,6·10 ⁻¹³	12,58
HgS	1,6·10 ⁻⁵²	51,8	PbMoO ₄	4,0·10 ⁻⁶	5,4
K[BF ₄]	2·10 ⁻³	2,7	PbO ₂	3,0·10 ⁻⁶⁶	65,5
KClO ₄	1,1·10 ⁻²	1,97	Pb(OH) ₂	7,9·10 ⁻¹⁶	15,1
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	2,2·10 ⁻¹¹	10,66	Pb ₃ (PO ₄) ₂	7,9·10 ⁻⁴³	42,10
Li ₂ CO ₃	4,0·10 ⁻³	2,40	PbS	2,5·10 ⁻²⁷	26,60
LiF	1,7·10 ⁻³	2,77	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸	7,80
LiOH	4·10 ⁻²	1,4	PbS ₂ O ₃	4,0·10 ⁻⁷	6,40
Li ₃ PO ₄	3,2·10 ⁻⁹	8,5	Sn(OH) ₂	6,3·10 ⁻²⁷	26,20
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	2,1·10 ⁻²⁰	19,68	Sn(OH) ₄	1·10 ⁻⁵⁷	57
MgCO ₃	2,1·10 ⁻⁵	4,67	SnS	2,5·10 ⁻²⁷	26,6
MgF ₂	6,5·10 ⁻⁹	8,19	SrCO ₃	1,1·10 ⁻¹⁰	9,96
MgNH ₄ PO ₄	2,5·10 ⁻¹³	12,6	SrC ₂ O ₄	1,6·10 ⁻⁷	6,80
Mg(OH) ₂	6,0·10 ⁻¹⁰	9,22	SrCrO ₄	3,6·10 ⁻⁵	4,44
Mg ₃ (PO ₄) ₂	1·10 ⁻¹³	13,0	SrF ₂	2,5·10 ⁻⁹	8,61
MgSO ₃	3·10 ⁻³	2,5	Sr(IO ₃) ₂	3,3·10 ⁻⁷	6,48
Mn ₃ (AsO ₄) ₂	1,9·10 ⁻²⁹	28,72	SrMnO ₄	2·10 ⁻⁷	6,7
MnCO ₃	1,8·10 ⁻¹¹	10,74	Sr(OH) ₂	3,2·10 ⁻⁴	3,50
MnC ₂ O ₄	5·10 ⁻⁶	5,3	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1·10 ⁻³¹	31
MnNH ₄ PO ₄	1·10 ⁻¹²	12	SrSO ₃	4·10 ⁻⁸	7,4
Mn(OH) ₂	1,9·10 ⁻¹³	12,72	SrSO ₄	3,2·10 ⁻⁷	6,49
Mn(OH) ₃	1·10 ⁻³⁶	36	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	1,3·10 ⁻²⁸	27,89
Mn(OH) ₄	1·10 ⁻⁵⁶	56	Zn(CN) ₂	2,6·10 ⁻¹³	12,59
MnS	2,5·10 ⁻¹⁰	9,60	ZnCO ₃	1,45·10 ⁻¹¹	10,84
Na ₃ [AlF ₆]	4,1·10 ⁻¹⁰	9,39	ZnC ₂ O ₄	2,75·10 ⁻⁸	7,56
Na[Sb(OH) ₆]	4·10 ⁻⁸	7,4	Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	2,1·10 ⁻¹⁶	15,68
Na ₂ [SiF ₆]	2,8·10 ⁻⁴	3,56	Zn(OH) ₂	1,4·10 ⁻¹⁷	16,86
Ni ₃ (AsO ₄) ₃	3,1·10 ⁻²⁶	25,51	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1·10 ⁻³³	32,04
Ni(CN) ₂	3·10 ⁻²³	22,5	ZnS	1,6·10 ⁻²⁴	23,80
NiCO ₃	1,3·10 ⁻⁷	6,87	ZnSe	1·10 ⁻³¹	31
NiC ₂ O ₄	4·10 ⁻¹⁰	9,4	ZnSeO ₃	1,9·10 ⁻⁸	7,72

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Полуреакция	E ⁰ , В	Полуреакция	E ⁰ , В
Ag ⁺ + e → Ag	+0,7994	ClO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e → HClO ₂ + H ₂ O	+1,21
AgBr + e → Ag + Br ⁻	+0,071	ClO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e → ClO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	+0,33
AgBrO ₃ + e → Ag + BrO ₃ ⁻	+0,55	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e → Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
Ag(CN) ₂ ⁻ + e → Ag + 2CN ⁻	-0,29	2ClO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e → Cl ₂ ↑ + 6H ₂ O	+1,47
Ag ₂ CO + 2e → 2Ag + CO ₃ ⁻	+0,46	ClO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e → Cl ⁻ + 6OH ⁻	+0,63
AgI + e → Ag + I ⁻	-0,152	ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e → ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	+1,19
Al ³⁺ + 3e → Al	-1,66	ClO ₄ ⁻ + H ₂ O + 2e → ClO ₃ ⁻ + 2OH ⁻	+0,36
AlO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 3e → Al + 4OH ⁻	-2,35	2ClO ₄ ⁻ + 16H ⁺ + 14e → Cl ₂ ↑ + 8H ₂ O	+1,39
Al(OH) ₃ + 3e → Al + 3OH ⁻	-2,29	ClO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 8e → Cl ⁻ + 4H ₂ O	+1,38
As + 3H ⁺ + 3e → AsH ₃	-0,60	ClO ₄ ⁻ + 4H ₂ O + 8e → Cl ⁻ + 8OH ⁻	+0,56
As + 3H ₂ O + 3e → AsH ₃ + 3OH ⁻	-1,43	Co ³⁺ + e → Co ²⁺	+1,84
H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e → HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0,56	Co ³⁺ + 3e → Co↓	+0,33
AsO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 3e → As + 4OH ⁻	-0,68	Co ²⁺ + 2e → Co↓	-0,28
BiO ⁺ + 2H ⁺ + 3e → Bi + H ₂ O	+0,32	Co(OH) ₂ ↓ + 2e → Co↓ + 2OH ⁻	-0,73
BiCl ₄ ⁻ + 3e → Bi + 4Cl ⁻	+0,16	Co(OH) ₃ ↓ + e → Co(OH) ₂ ↓ + OH ⁻	+0,17
Br ₂ + 2e → 2Br ⁻	+1,087	Cr ³⁺ + e → Cr ²⁺	-0,41
2HBrO + 2H ⁺ + 2e → Br ₂ + 2H ₂ O	+1,6	Cr ³⁺ + 3e → Cr↓	-0,74
2BrO ⁻ + 2H ₂ O + 2e → Br ₂ + 4OH ⁻	+0,45	Cr ²⁺ + 2e → Cr↓	-0,91
BrO ₃ ⁻ + 5H ⁺ + 4e → HBrO + 2H ₂ O	+1,45	Cr(OH) ₃ ↓ + 3e → Cr↓ + 3OH ⁻	-1,3
BrO ₃ ⁻ + 2H ₂ O + 4e → BrO ⁻ + 4OH ⁻	+0,54	Cr(OH) ₂ ↓ + 2e → Cr↓ + 2OH ⁻	-1,4
2BrO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e → Br ₂ + 6H ₂ O	+1,52	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
2BrO ₃ ⁻ + 6H ₂ O + 10e → Br ₂ + 12OH ⁻	+0,50	CrO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 3e → Cr(OH) ₃ ↓ + 5OH ⁻	-0,13
BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e → Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,45	Cu ²⁺ + 2e → Cu↓	+0,521
BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e → Br ⁻ + 6OH ⁻	+0,61	Cu ⁺ + e → Cu↓	+0,86
CH ₃ OH + 2H ⁺ + 2e → CH ₄ ↑ + H ₂ O	+0,59	Cu ²⁺ + I ⁻ + e → CuI↓	
C ₂ H ₅ OH + 2H ⁺ + 2e → C ₂ H ₆ ↑ + H ₂ O	+0,46	Cu(OH) ₂ ↓ + 2e → Cu↓ + 2OH ⁻	-0,22
HCHO + 2H ⁺ + 2e → CH ₃ OH	+0,19	Fe ³⁺ + e → Fe ²⁺	+0,771
CH ₃ CHO + 2H ⁺ + 2e → C ₂ H ₅ OH	+0,19	Fe ³⁺ + 3e → Fe↓	-0,036
HCOOH + 2H ⁺ + 2e → HCHO	-0,01	Fe ²⁺ + 2e → Fe↓	-0,440
CH ₃ COOH + 2H ⁺ + 2e → CH ₃ CHO	-0,12	Fe(OH) ₃ ↓ + e → Fe(OH) ₂ ↓ + OH ⁻	-0,56
HCOO ⁻ + 2H ₂ O + 2e → HCHO + 3OH ⁻	-1,07	Fe(OH) ₂ ↓ + 2e → Fe↓ + 2OH ⁻	-0,877
CO ₂ ↑ + 2H ⁺ + 2e → HCOOH	-0,49	2H ⁺ + 2e → H ₂ ↑	±0,0000
2CO ₂ ↑ + 2H ⁺ + 2e → H ₂ C ₂ O ₄	-2,87	H ₂ ↑ + 2e → 2H ⁻	-2,25
Ca ²⁺ + 2e → Ca↓		2H ₂ O + 2e → H ₂ ↑ + 2OH ⁻	-0,828
Ca(OH) ₂ ↓ + 2e → Ca↓ + 2OH ⁻	-3,03	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → 2H ₂ O	+1,77
Cd ²⁺ + 2e → Cd↓	-0,402	2Hg ²⁺ + 2e → Hg ₂ ²⁺	+0,907
Cd(OH) ₂ ↓ + 2e → Cd↓ + 2OH ⁻	-0,81	Hg ²⁺ + 2e → Hg↓	+0,850
Ce ³⁺ + 3e → Ce↓	-2,33	Hg ₂ ²⁺ + 2e → Hg↓	+0,792
Ce(SO ₄) ₃ ²⁻ + e → Ce ³⁺ + 3SO ₄ ²⁻	+1,44	I ₂ + 2e → 2I ⁻	+0,621
Cl ₂ ↑ + 2e → 2Cl ⁻	+1,359	2ICl + 2e → I ₂ ↓ + 2Cl ⁻	+1,19
2ClO ⁻ + 2H ₂ O + 2e → Cl ₂ ↑ + 4OH ⁻	+0,40	2HIO + 2H ⁺ + 2e → I ₂ ↓ + 2H ₂ O	+1,45
HClO + H ⁺ + 2e → Cl ⁻ + H ₂ O	+1,50	2IO ⁻ + H ₂ O + 2e → I ₂ ↓ + 4OH ⁻	+0,45
ClO ⁻ + H ₂ O + 2e → Cl ⁻ + 2OH ⁻	+0,88	HIO + H ⁺ + 2e → I ⁻ + H ₂ O	+0,99
HClO ₂ + 3H ⁺ + 4e → Cl ⁻ + 2H ₂ O	+1,56	IO ⁻ + H ₂ O + 2e → I ⁻ + 2OH ⁻	+0,49
		IO ₃ ⁻ + 5H ⁺ + 4e → HIO + 2H ₂ O	+1,14

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Полуреакция	E ⁰ , В	Полуреакция	E ⁰ , В
IO ₃ ⁻ + 2H ₂ O + 4e → IO ⁻ + 4OH ⁻ 2IO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e → I ₂ ↓ + 6H ₂ O IO ₃ ⁻ + 6H ₂ O + 10e → I ₂ ↓ + 12OH ⁻ IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e → I ⁻ + 3H ₂ O IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e → I ⁻ + 6OH ⁻	+0,14 +1,19 +0,21 +1,08 +0,26	P↓ + 3H ₂ O + 3e → PH ₃ ↑ + 3OH ⁻ H ₃ PO ₂ + H ⁺ + e → P↓ + 2H ₂ O H ₂ PO ₂ ²⁻ + e → P↓ + 2OH ⁻ H ₃ PO ₃ + 3H ⁺ + 3e → P↓ + 3H ₂ O H ₃ PO ₃ + 2H ⁺ + 2e → H ₃ PO ₂ + H ₂ O	-0,89 -0,51 -2,05 -0,50 -0,50
K ⁺ + e → K↓ Li ⁺ + e → Li↓ Mg ²⁺ + 2e → Mg↓ Mg(OH) ₂ ↓ + 2e → Mg↓ + 2OH ⁻ Mn ³⁺ + e → Mn ²⁺	-2,925 -3,03 -2,37 -2,69 +1,51	H ₃ PO ₄ + 5H ⁺ + 5e → P↓ + 4H ₂ O H ₃ PO ₄ + 4H ⁺ + 4e → H ₃ PO ₂ + 2H ₂ O H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ + 2e → H ₃ PO ₃ + H ₂ O PO ₄ ³⁻ + 2H ₂ O + 2e → HPO ₃ ²⁻ + 3OH ⁻ Pb ²⁺ + 2e → Pb↓	-0,41 -0,39 -0,276 -1,12 -0,126
Mn ²⁺ + 2e → Mn↓ Mn(OH) ₂ ↓ + 2e → Mn↓ + 2OH ⁻ MnO ₂ ↓ + 4H ⁺ + 2e → Mn ²⁺ + 2H ₂ O MnO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e → MnO ₂ ↓ + 4OH ⁻ MnO ₄ ⁻ + e → MnO ₄ ²⁻	-1,19 -1,18 +1,23 +0,6 +0,56	Pb ⁴⁺ + 2e → Pb ²⁺ Pb ⁴⁺ + 4e → Pb↓ PbI ₂ ↓ + 2e → Pb↓ + 2I ⁻ PbO↓ + H ₂ O + 2e → Pb↓ + 2OH ⁻ PbO ₂ ↓ + H ₂ O + 2e → PbO↓ + 2OH ⁻	+1,8 +0,84 -0,364 -0,58 +0,28
MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e → MnO ₂ + 2H ₂ O MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e → Mn ²⁺ + 4H ₂ O HNO ₂ + H ⁺ + e → NO↑ + H ₂ O NO ₂ ⁻ + H ₂ O + e → NO↑ + 2OH ⁻ 2NO ₂ ⁻ + 4H ₂ O + 6e → N ₂ ↑ + 8OH ⁻	+1,69 +1,51 +0,99 -0,46 +0,41	PbO ₂ ↓ + 4H ⁺ + 2e → Pb ²⁺ + 2H ₂ O PbS↓ + 2e → Pb↓ + S ²⁻ PtCl ₄ ²⁻ + 2e → Pt↓ + 4Cl ⁻ PtCl ₆ ²⁻ + 2e → PtCl ₄ ²⁻ + 2Cl ⁻ Pt(OH) ₂ ↓ + 2e → Pt↓ + 2OH ⁻	+1,455 -0,91 +0,73 +0,72 +0,15
HNO ₂ + 7H ⁺ + 6e → NH ₄ ⁺ + 2H ₂ O N ₂ O↑ + 2H ⁺ + 2e → N ₂ ↑ + H ₂ O N ₂ O↑ + H ₂ O + 2e → N ₂ ↑ + 2OH ⁻ 2NO↑ + 4H ⁺ + 4e → N ₂ ↑ + 2H ₂ O 2NO↑ + 2H ₂ O + 4e → N ₂ ↑ + 4OH ⁻	+0,86 +1,77 +0,94 +1,68 +0,85	Pt(OH) ₂ ↓ + 2H ⁺ + 2e → Pt↑ + 2H ₂ O S↓ + 2e → S ²⁻ S↓ + 2H ⁺ + 2e → H ₂ S↑ S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e → 2S ₂ O ₃ ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻ + 6H ⁺ + 4e → 2S↑ + 3H ₂ O	+0,98 -0,48 +0,14 +0,09 +0,5
NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e → HNO ₂ + H ₂ O NO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e → NO ₂ ⁻ + 2OH ⁻ NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + e → NO ₂ ↑ + H ₂ O NO ₃ ⁻ + H ₂ O + e → NO ₂ ↑ + 2OH ⁻ 2NO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e → N ₂ ↑ + 6H ₂ O	+0,94 +0,01 +0,80 -0,86 +1,24	2SO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O + 4e → S ₂ O ₃ ²⁻ + 6OH ⁻ 2SO ₃ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e → S ₂ O ₄ ²⁻ + 4OH ⁻ SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e → H ₂ SO ₃ + H ₂ O SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e → SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻ 2SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 8e → S ₂ O ₃ ²⁻ + 5H ₂ O	-0,58 -1,12 +0,17 -0,93 +0,29
NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e → NO↑ + 2H ₂ O NO ₃ ⁻ + 2H ₂ O + 3e → NO↑ + 4OH ⁻ NO ₃ ⁻ + 10H ⁺ + 8e → NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O NO ₃ ⁻ + 7H ₂ O + 8e → NH ₄ OH + 9OH ⁻ Na ⁺ + e → Na↓	+0,96 -0,14 +0,87 -0,12 -2,713	2SO ₄ ²⁻ + 5H ₂ O + 8e → S ₂ O ₃ ²⁻ + 10OH ⁻ SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e → S↓ + 4H ₂ O SO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 6e → S↓ + 8OH ⁻ Sb↓ + 3H ⁺ + 3e → SbH ₃ SbO ⁺ + 2H ⁺ + 3e → Sb↓ + H ₂ O	-0,76 +0,36 -0,75 -0,51 +0,212
Ni ²⁺ + 2e → Ni↓ NiCO ₃ ↓ + 2e → Ni↓ + CO ₃ ²⁻ Ni(OH) ₂ ↓ + 2e → Ni↓ + 2OH ⁻ O ₂ ↑ + 4H ⁺ + 4e → 2H ₂ O O ₂ ↑ + 2H ₂ O + 4e → 4OH ⁻	-0,23 -0,45 -0,72 +1,229 +0,401	SbO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 3e → Sb↓ + 4OH ⁻ SbO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e → SbO ₂ ⁻ + 2OH ⁻ Sn ²⁺ + 2e → Sn↓ Sn ⁴⁺ + 2e → Sn ²⁺ Sn ⁴⁺ + 4e → Sn↓	-0,675 -0,43 -0,14 +0,15 +0,01
O ₂ ↑ + 2H ⁺ + 2e → H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → 2H ₂ O O ₃ ↑ + 2H ⁺ + 2e → O ₂ ↑ + H ₂ O O ₃ ↑ + H ₂ O + 2e → O ₂ ↑ + 2OH ⁻ P↓ + 3H ⁺ + 3e → PH ₃ ↑	+0,682 +1,77 +2,07 +1,24 +0,06	Sr ²⁺ + 2e → Sr↓ Zn ²⁺ + 2e → Zn↓ Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ + 2e → Zn↓ + 4NH ₃ Zn(OH) ₂ ↓ + 2e → Zn↓ + 2OH ⁻ ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e → Zn↓ + 4OH ⁻	-2,89 -0,763 -1,04 -1,245 -1,216

Ответы на задачи

Тема 1.2.

1. 10^{-4} моль/л
2. 0,05 мл
3. $5,68 \times 10^{-5}$ моль/л
4. 5 мкг
5. 0,03 мкг
6. $9,75 \times 10^{-5}$ г/мл; $1,026 \times 10^4$ мл/г
7. 0,0026 моль/л
8. 10 мкг
9. $0,25 \times 10^6$ мл/г; 0,04 мкг
10. 0,1675 мкг
11. 0,0001 моль/л

Тема 1.3.

1. 0,3 М
2. 0,025 М
3. 0,006 М
4. 0,1 М
5. 0,492
6. 0,743
7. 0,696
8. 0,07 М
9. а) 0,03 М; 0,03 М
б) 0,003 М; 0,009 М
10. 0,07 М
11. 0,03 М
12. 0,02 М
13. 0,86
14. 0,046 М
15. 0,02 М
16. 0,003 М
17. $2,15 \times 10^{-4}$ М; $2,63 \times 10^{-4}$ М
18. $1,86 \times 10^{-9}$ М; $2,76 \times 10^{-9}$ М
19. $0,64 \times 10^{-5}$ М; $0,45 \times 10^{-13}$ М
20. $0,91 \times 10^{-8}$ М; $0,26 \times 10^{-14}$ М; $0,26 \times 10^{-14}$ М; растворимость в воде выше
21. 1×10^{-4} М; $0,67 \times 10^{-4}$ М; растворимость в 0,05 М NaNO_3 выше, чем в чистой воде

22. а) 0,001 М; б) 0,0008 М; в) 0,0007 М
23. осадок выпадает
24. осадок выпадает
25. осадок выпадает
26. осадок не выпадает
27. осадок не выпадает
28. а) $6,5 \times 10^{12}$ М; б) $6,5 \times 10^8$ М; в) 6,5 М
29. 5,72
30. 10,04

Тема 1.4.

1. 0,3
2. 12,5
3. 1
4. 0,0024 М
5. 12
6. $1,83 \times 10^{-4}$
7. 2,8
8. 0,0005 М
9. 2,28
10. 0,001 М
11. 1
12. $4,6 \times 10^{-7}$
13. 12,33
14. $1,8 \times 10^{-5}$
15. 9,93
16. 3,02

Тема 1.5.

1. 4,6; $4,64 \times 10^{-4}$
2. 9; 10^{-9} М; $0,54 \times 10^{-5}$
3. 8,53; $1,67 \times 10^{-5}$
4. $0,57 \times 10^{-9}$; $5,13 \times 10^{-6}$ М; 1×10^{-4}
5. 7; 0,0057
6. 3,975; 0,01
7. 8,34
8. 2,76
9. 3,7
10. 4,91
11. 4,26
12. 4,92

13. 9,25
14. 9,8
15. 7,21
16. 4,42
17. 3,97
18. 3,57
19. 4,46
20. 4,94
21. 7,21
22. 7,1 мЛ
23. 25,47 мЛ
24. 6,4 мЛ
25. 31 мЛ
26. 197 мЛ
27. 2,87 мЛ
28. 0,76 г
29. 32,26 мЛ
30. 0,48 г
31. 3,18 г
32. 8,9 мЛ
33. $1,12 \times 10^{-16}$
34. 0,07
35. 0,055

Тема 1.6.

1. При $pH=2$ потенциал больше
2. $KMnO_4$
3. а) не будет
б) не будет
в) не будет
г) будет
д) будет
е) будет
ж) будет
4. а) 10^8
б) 10^{97}
в) 10^{-16}
г) 10^{15}
д) 10^{-3}
е) 10^{-118}

5. а) +1,06 В
б) +0,78 В
в) +1,24 В
6. -0,12 В
7. -0,53 В
8. -0,708 В
9. -0,28 В
10. +0,74 В

Тема 1.7.

1. $0,72 \times 10^{-5}$ М; $2,9 \times 10^{-5}$ М
2. Произойдет разрушение комплекса и выпадет осадок
3. Произойдет разрушение комплекса и выпадет осадок
4. $0,53 \times 10^{-7}$ М; $2,1 \times 10^{-7}$ М
5. $0,2 \times 10^{-11}$ М
6. $0,22 \times 10^{-6}$ М
7. 0,25 М

Учебно-методическое пособие

Ситенкова Александра Викторовна, Ситенков Александр Юрьевич,
Абдуллина Светлана Геннадиевна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ
АНАЛИЗ

Шамонова А.М.