

Среднее медицинское образование

О. Е. Саенко

Аналитическая ХИМИЯ для фармацевтов

*Рекомендовано Научно-методическим советом
Международного научного общественного объединения «МАИТ»
для использования в качестве учебного пособия
для студентов образовательных учреждений
среднего профессионального образования,
обучающихся по специальности 33.02.01 «Фармация»*

**Ростов-на-Дону
«Феникс»
2024**

УДК 546(075.32)

ББК 24.4я723

КТК 155

С14

Саенко О. Е.

С14 Аналитическая химия для фармацевтов : учеб. пособие / О. Е. Саенко. — Ростов н/Д : Феникс, 2024. — 309 с. — (Среднее медицинское образование).

ISBN 978-5-222-36955-5

Учебное пособие подготовлено в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования по специальности 33.02.01 «Фармация».

Учебное пособие содержит изложение теоретических основ данной науки с учетом современных тенденций развития. Лабораторному практикуму по обнаружению индивидуальных ионов и анализу смеси ионов предшествует теоретическое введение, содержащее тот минимум знаний, который должен получить студент, так как аналитические определения основаны на знании закономерностей протекания химических процессов в растворе. В конце каждой главы пособия приведены вопросы и задачи, решение которых должно способствовать более глубокому изучению материала и организации самостоятельной работы студентов. Таблицы, необходимые для решения задач, даны в электронном приложении, с которым можно ознакомиться по ссылке <http://www.phoenixpub.ru/books/extra/73> или отсканировав qr-код ниже.

Также учебное пособие соответствует требованиям ФГОС СПО по специальности 32.02.01 «Медико-профилактическое дело» (ОП.03 Аналитическая химия и техника лабораторных исследований). Теоретические разделы, содержащиеся в настоящем пособии, могут быть также рекомендованы для студентов при изучении общей и неорганической химии.

УДК 546(075.32)

ББК 24.4я723



ISBN 978-5-222-36955-5

© Саенко О. Е., 2023

© ООО «Феникс», оформление, 2023

Введение

Аналитическая химия занимается разработкой методов анализа и исследования различных объектов, изучением качественного и количественного состава вещества. В качестве объектов исследования аналитической химии могут рассматриваться как органические, так и неорганические вещества, обладающие разнообразной структурой и как следствие — свойствами.

Современное аптечное дело и фармацевтическая промышленность невозможны без проведения различных видов химического анализа. Многие лекарственные препараты получают из растительного и животного сырья. Каждый вид лекарственного сырья перед поступлением на переработку в лекарственный препарат подвергается анализу, как качественному, так и количественному (наличие и содержание необходимого действующего вещества). При приготовлении лекарственных препаратов из лекарственного сырья или путем синтеза приходится осуществлять поэтапный контроль производства препаратов. В аптеке из лекарственных препаратов готовят лекарства, при этом предъявляются очень высокие требования по качеству как лекарственных препаратов, так и готовых лекарств, так как малейшие нарушения качества препаратов или лекарств, отклонения от необходимой дозы лекарства могут оказать вредное действие на больного человека. Таким образом, без химического анализа развитие аптечного дела и фармацевтической промышленности практически невозможно.

Все методы по природе изучаемых параметров химической системы подразделяются на химические, физические и физико-химические. Последние носят название инструментальных методов. Химический анализ является неотъемлемой частью химической науки, поэтому историю его развития следует соотносить с периодизацией последней. Можно выделить следующие периоды накопления химических знаний: предалхимический (с начала развития цивилизации до IV в. н. э.), алхимический (с IV по XVI вв.), период объединения химии (XVI–XVIII вв.), период количественных законов (первые 60 лет XIX в.) и современный период. В древности химический анализ применялся для исследования руд, сплавов, изделий из драгоценных металлов. Основным инструментом анализа в древние времена служили весы; первыми использовать равноплечные коромысловые весы начали египтяне и греки. Арабские и среднеазиатские алхимики значительно усовершенствовали весы: арабы взвешивали вещества с точностью до 5 мг. В книгах Сабит ибн Корра «Книга о карастуне» и Абд ар-Рахмана аль-Хазини «Весы мудрости» (1121 г.) дано подробное описание различных конструкций весов (в том числе гидростатических) и методов взвешивания. Впервые один из способов физико-химического анализа, а именно измерение плотности системы золото-серебро, был использован знаменитым греческим ученым Архимедом (287–221 гг. до н. э.). Он решил в 240 г. до н. э. задачу, заданную ему сиракузским царем Гиероном Младшим о количестве серебра в царской короне, предположив, что при введении более легкого металла серебра в золото плотность последнего должна измениться. В период алхимии и ятрохимии получает развитие пробирный анализ сухим и мокрым путем. В 1637 г. в Стокгольме была создана «Королевская химическая лаборатория», в которой шведский ученый, химик и металлург Урбан Йерне проводил анализ минералов и сплавов. В XVIII веке

быстрое развитие промышленности вызвало необходимость исследования состава новых источников сырья — руд, минералов, солей и разработку новых методов исследования. Вследствие этого практически все исследователи этого периода занимались химическим анализом (Г. Бургаве, А. Маргграф, Т. Бергман, К. Шееле, Я. Берцелиус, М. Г. Клапрот, Л. Н. Воклен, Т. Е. Ловиц). Им были известны чувствительные индивидуальные и групповые реактивы для обнаружения тех или иных веществ, обладающих определенными характерными свойствами. Использование групповых реактивов — кислот, щелочей, сероводорода и других — дало возможность разработать систематический ход анализа сложных смесей. В этот период экспериментальный метод исследования обогащается новыми средствами — усовершенствованными весами, термометром, микроскопом и ареометром — для изучения состава и свойств веществ. Применение физических приборов в практике химического анализа позволило устанавливать характерные физические константы и специфические свойства различных веществ, на основе которых можно было отличать одно соединение от другого. При этом особенно широко использовали значения плотностей металлов, солей, кислот и т. д. XVIII век дал много классических образцов качественного и количественного анализа. Определение количественного состава различных химических соединений, участвующих в реакциях, приобрело решающее значение, так как позволяло составить материальный баланс химических реакций. К 1784 г. Ф. К. Ахард приготовил первый платиновый тигель, что позволило проводить анализ труднорастворимых минералов. С 1795 г. в практику аналитических исследований внедряется метод объемного анализа, основы которого были разработаны французским химиком Ф. Декруазилем. В 1806 г. он изобрел измерительный инструмент, названный им алкалиметром, который начали приме-

нять при кислотно-основном титровании. В учебнике К. Р. Фрезениуса (1846 г.) был подробно описан гравиметрический (весовой) анализ. Метод основывался на количественном выделении нужного вещества в осадок, высушивании, прокаливании и взвешивании. Открытие русского ученого Товия Ловица способности угля адсорбировать растворенные вещества послужило основанием для разработки различных методов анализа, основанных на адсорбции. Расширяя учение Ломоносова о кристаллизации и исследовании кристаллов под микроскопом, Ловиц сделал шаг вперед по пути создания микроскопического анализа. Он начал пользоваться окраской пламени от разных веществ для качественного анализа. Таким образом, родиной метода открытия металлов по окрашиванию пламени является Россия. С 1804 по 1821 г. Ловиц занимался анализом вод, аэролитов, медикаментов. Над вопросами аналитической химии работал также профессор Харьковского и Дерптского университетов Фердинанд Гизе. Его работа «Физико-химическое и врачебное испытание минеральных и целебных вод и некоторой глины» получила высокую оценку. В своем пятитомном учебнике по химии Гизе уделил много внимания химическому анализу. Важным этапом в развитии аналитической химии явилось открытие Д. И. Менделеевым (1834–1907) периодического закона и создание в 1869 г. периодической системы химических элементов. Периодический закон способствовал систематизации знаний, необходимых для химического анализа. Основателем русской школы химиков-аналитиков явился профессор Петербургского университета Н. А. Меншуткин (1842–1907). Он разработал руководство по изучению аналитической химии. Первое издание руководства Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия» появилось в 1871 г. Эта книга выдержала 16 изданий в нашей стране (последнее издание относится к 1931 г.) и была переведена на немецкий, английский, шведский, французский и дру-

гие языки, оказав влияние на преподавание аналитической химии во всем мире.

В современный период появилось большое количество физических и физико-химических методов анализа — хроматография, масс-спектральный, рентгеновские, ядерно-физические, атомно-адсорбционный, фотометрические и др. Созданы методы локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; повысилась точность и экспрессность исследования.

Аналитическая химия традиционно делится на два раздела: качественный и количественный анализ. Качественный анализ служит для определения элементного состава и наличия примесей в анализируемом веществе. Количественный анализ определяет количественное соотношение между элементами, входящими в состав анализируемого вещества, процентное или массовое содержание примесей, влажность и т. д. В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества различают следующие методы анализа (табл. 1).

Таблица 1

Старое название	Новое название*	Количество анализируемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1–10	10–100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05–0,5	1–10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	0,001– 10^{-6}	$0,1–10^{-4}$
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-6}–10^{-9}$	$10^{-4}–10^{-6}$
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	$10^{-9}–10^{-12}$	$10^{-7}–10^{-10}$

* Приняты секцией аналитической химии IUPAC в 1955 г.

Глава 1. Теоретические основы химического анализа

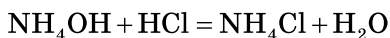
§ 1.1. Закон действия масс как основа качественного анализа. Химическое равновесие

Как известно, скорость химической реакции определяется концентрацией реагирующих веществ в соответствии с законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению активностей реагирующих веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов. Для разбавленных растворов и идеальных газовых систем коэффициенты активности ≈ 1 и активности равны концентрациям. Запишем математическое выражение данного закона для химической реакции

$$mA + nB = C + D$$
$$V = k \cdot a_A^m \cdot a_B^n = k \cdot (f_A \cdot [A])^m \cdot (f_B \cdot [B])^n, \text{ или}$$
$$V = k[A]^m \cdot [B]^n,$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости.

Пример: вычислить, во сколько раз увеличивается скорость реакции



при увеличении концентрации реагентов в системе в 2 раза.

Решение. Запишем уравнения закона действия масс для исходного состояния системы до (V_1) и после увеличения давления (V_2):

$$V_1 = k[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]$$

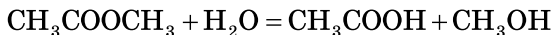
$$V_2 = k(2[\text{NH}_4\text{OH}]) \cdot (2[\text{HCl}])$$

Найдем отношение этих скоростей:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k \cdot 4 \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]}{k \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{HCl}]} = 4.$$

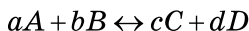
Следовательно, при повышении концентрации в системе в 2 раза скорость реакции увеличивается в 4 раза.

При составлении уравнения закона действия масс следует учитывать агрегатные состояния веществ, а также их количество. Концентрация твердых веществ, а также веществ, находящихся в реакционной зоне в избытке, принимается за постоянную величину и входит в константу скорости. Например, скорость гидролиза эфира в разбавленных водных растворах



зависит только от концентрации эфира, так как вода в реакционной зоне находится в избытке и ее концентрация принимается за постоянную величину.

Реакции аналитической химии в большинстве обратимы. Обратимой называется химическая реакция, которая протекает как в прямом, так и в обратном направлении. Следовательно, если реакция обратима, необходимо знать условия для более полного проведения реакции. Воспользуемся законом действия масс для обратимой реакции



Скорость прямой реакции равна

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b = k_{\text{пр}} \cdot f_{\text{A}} \cdot [A]^a \cdot f_{\text{B}} \cdot [B]^b,$$

скорость обратной реакции равна

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot f_{\text{C}} \cdot a_{\text{C}}^c \cdot f_{\text{D}} \cdot a_{\text{D}}^d = k_{\text{обр}} \cdot f_{\text{C}} \cdot [C]^c \cdot f_{\text{D}} \cdot [D]^d.$$

Химическое равновесие наступает при равенстве скоростей прямой и обратной реакции. Следовательно,

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}.$$

Если равны левые части уравнений, равны и правые части

$$k_{\text{пр}} \cdot f_{\text{A}} \cdot [A]^a \cdot f_{\text{B}} \cdot [B]^b = k_{\text{обр}} \cdot f_{\text{C}} \cdot [C]^c \cdot f_{\text{D}} \cdot [D]^d.$$

Сгруппируем подобные члены уравнения

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{f_{\text{C}} \cdot [C]^c \cdot f_{\text{D}} \cdot [D]^d}{f_{\text{A}} \cdot [A]^a \cdot f_{\text{B}} \cdot [B]^b}.$$

Отношение двух констант есть величина постоянная, называемая константой равновесия

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_{\text{равн}}.$$

Следовательно,

$$K_{\text{равн}} = \frac{f_{\text{C}} \cdot [C]^c \cdot f_{\text{D}} \cdot [D]^d}{f_{\text{A}} \cdot [A]^a \cdot f_{\text{B}} \cdot [B]^b}.$$

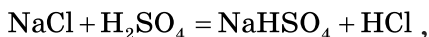
Для разбавленных растворов

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Константа равновесия обратимой реакции равна отношению произведений концентраций продуктов реакции и концентраций исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

Пользуясь константой равновесия, можно управлять состоянием химического равновесия, рассчитывая выход продуктов реакции и т.д.

Пример: для реакции было взято 2 моль NaCl и 1 моль H_2SO_4 . При каких концентрациях установится химическое уравнение обратимой реакции



если константа равновесия равна 0,8?

Решение. Запишем уравнение константы равновесия для данной реакции:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NaHSO}_4] \cdot [\text{HCl}]}{[\text{NaCl}] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]}.$$

Задача сводится к определению равновесных количеств (концентраций) реагирующих веществ через константу равновесия. Из уравнения реакции видно, что 1 моль NaCl реагирует с 1 моль H_2SO_4 и образуется по 1 моль продуктов реакции. Предположим, что в реакции израсходовано x моль хлорида натрия, следовательно, образовалось по x моль гидросульфата натрия и соляной кислоты. Тогда равновесные концентрации веществ в смеси равны

$$\begin{array}{ll} [\text{NaHSO}_4] = x & [\text{NaCl}] = 2 - x \\ [\text{HCl}] = x & [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 - x \end{array}$$

Подставляя эти значения в выражение константы равновесия, получим

$$K_{\text{равн}} = \frac{x^2}{(2-x) \cdot (1-x)} = 0,8.$$

Решение данного квадратного уравнения дает $x = 0,6$ моль.

Ответ: при достижении химического равновесия количества реагирующих веществ в смеси составят:

$$[\text{NaHSO}_4] = 0,6 \text{ моль}$$

$$[\text{HCl}] = 0,6 \text{ моль}$$

$$[\text{NaCl}] = 1,4 \text{ моль}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ моль}$$

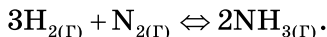
Состояние равновесия устойчиво и может сохраняться как угодно долго, пока на систему не будет оказано какое-либо внешнее воздействие:

- изменение концентрации реагирующих веществ;
- изменение газового давления;
- изменение температуры.

Нарушение состояния равновесия обратимой реакции означает, что скорости прямой и обратной реакций не равны друг другу. В зависимости от этого равновесие обратимой реакции смещается либо в прямом (\rightarrow), либо в обратном (\leftarrow) направлении.

Направление смещения обратимой реакции подчиняется принципу Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, чтобы ослабить оказанное воздействие».

Рассмотрим примеры смещения равновесия. Дана система:



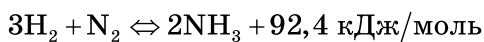
Если увеличить концентрацию одного из исходных веществ (или одновременно обоих), то скорость прямой реакции превысит скорость обратной, и равновесие сместится в прямом направлении. Другими словами, система должна понижать повышенную концентрацию исходных веществ и смещаться в сторону образования продуктов реакции. К такому же эффекту приведет и уменьшение концентрации продуктов реакции. Повышение концентрации продуктов реакции

(или уменьшение концентрации исходных веществ) приведет к смещению равновесия влево, т. е. к протеканию обратной реакции.

На примере этой же реакции рассмотрим смещение равновесия при изменении давления. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, т. е. в сторону уменьшения давления. При уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молей газообразных веществ, т. е. в сторону увеличения давления. Следовательно, относительно рассматриваемой реакции (в левой части уравнения 4 моля газообразных веществ, в правой части — 2 моля) при увеличении давления равновесие смещается в прямом направлении в сторону образования аммиака, при понижении давления — в обратном направлении, в сторону исходных веществ.

Фактором, который определяет направление смещения равновесия при изменении температуры, является тепловой эффект реакции. Реакция является **эндотермической**, если протекает с поглощением тепла. Реакция, протекающая с выделением тепла, называется **экзотермической**.

Реакция синтеза аммиака:



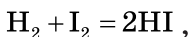
является экзотермической; реакция разложения аммиака на водород и азот — эндотермическая.

При повышении температуры усиливается эндотермическая реакция, при понижении температуры — экзотермическая реакция. В рассматриваемой реакции при повышении температуры равновесие смещается в обратном направлении, а при понижении температуры — в прямом, в сторону образования аммиака.

Вопросы и задачи

1. Приведите примеры обратимых и необратимых реакций.

2. Что такое константа химического равновесия и как она выражается? Как, пользуясь константой равновесия, можно рассчитать выход реакции?
3. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
4. Вычислите равновесные концентрации водорода и йода в системе

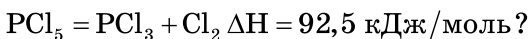


если известно, что их начальные концентрации составляли по 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI равна 0,03 моль/л. Вычислите константу равновесия.

5. Как, изменяя давление, можно повысить выход продуктов следующих реакций:

- а) $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$; б) $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$;
в) $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_3$; г) $\text{PCl}_{5(\text{г})} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$;
д) $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{графит})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})}$?

6. Как можно увеличить процентное содержание PCl_3 в равновесной системе, выраженной уравнением

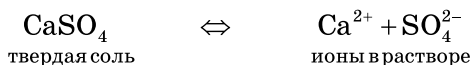


§ 1.2. Равновесие в гетерогенных системах

Процесс осаждения широко используют в химическом анализе (глава 2, 3) как для определения ионов, так и для их разделения. Следовательно, при проведении анализа необходимо понимать механизм процесса образования осадков, условия полного осаждения открываемого иона и поведение осадка в различных технологических процессах, например при промывании.

Образование осадка в результате химической реакции приводит к установлению гетерогенного хи-

мического равновесия между твердой фазой и ионами раствора



Этот процесс является гетерогенным, т. е. протекает на поверхности осадка. Следовательно, произведение концентраций ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе при данной температуре, будет величиной постоянной. Эту величину называют *ПР* — произведение растворимости. Например, для труднорастворимого соединения



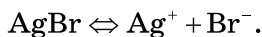
произведение растворимости будет равно

$$ПР = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n.$$

Произведение растворимости есть величина постоянная при данной температуре, характеризует растворимость труднорастворимого вещества.

Пример: найти растворимость AgBr в моль/л и г/л, если $ПР = 5,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Запишем уравнение, характеризующее гетерогенное равновесие:



Предположим, что растворимость соли равна x моль/л. Так как при диссоциации одного моля AgBr образуется один моль катионов Ag^+ и один моль анионов Br^- , то концентрация ионов будет также равна x моль/л. Тогда

$$ПР = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = x \cdot x = 5,3 \cdot 10^{-13}$$

$$x = 0,73 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Определим растворимость в г/л:

$$S = M \cdot x = 188 \cdot 0,73 \cdot 10^{-6} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

Зная растворимость соли, можно определить потерю осадка при промывании, рассчитав ее с учетом известного объема промывной жидкости. Например, если данный осадок после отделения (фильтрации, см. гл. 3, §§ 3.2, 3.3) промыть водой объемом 200 мл, то потеря осадка составит $2,74 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Пользуясь произведением растворимости, можно определить растворимость труднорастворимого соединения в присутствии одноименных ионов.

Пример: определить, насколько изменится растворимость AgBr в присутствии 1 М NaBr.

Решение. Растворимость данной соли в воде рассчитана в предыдущем примере. Рассчитаем растворимость в присутствии NaBr.



Предположим, что растворимость соли равна x моль/л. Так как при диссоциации одного моля AgBr образуется один моль катионов Ag^+ и один моль анионов Br^- , концентрация ионов серебра будет равна x моль/л, а концентрация ионов брома равна $x + 1$ (1 моль/л за счет диссоциации сильного электролита NaBr).

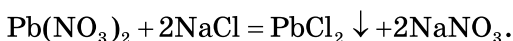
$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = x \cdot (x + 1) = x = 5,3 \cdot 10^{-13}, \text{ т.к. } x + 1 \approx 1.$$

Следовательно, в присутствии одноименных ионов растворимость труднорастворимого соединения уменьшается, это способствует более полному осаждению твердой фазы. Поэтому при промывании осадка в промывную жидкость необходимо вводить небольшое количество осадителя и проводить осаждение избытком реагента.

Зная концентрации ионов малорастворимого электролита в растворе, можно оценить, выпадет ли в данных условиях осадок. Если произведение концентраций ионов превышает ПР при заданных условиях, то осадок выпадет.

Пример: выпадет ли осадок хлорида свинца при смешивании равных объемов 0,1 М раствора нитрата свинца и хлорида натрия?

Решение. Запишем уравнение реакции:



При смешивании равных объемов обоих растворов общий объем увеличится в 2 раза, а концентрации солей при этом уменьшатся в 2 раза и будут равны 0,05 моль/л.

Найдем произведение концентраций ионов:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

Величина $\text{PP}_{\text{PbCl}_2}$ равна $1,6 \cdot 10^{-5}$. Так как произведение концентраций превышает $\text{PP}_{\text{PbCl}_2}$, то раствор пересыщен относительно этой соли и осадок образуется.

Растворимость осаждаемого соединения влияет на полноту осаждения иона. Рассмотрим влияние величины произведения растворимости на примере химической идентификации катионов бария Ba^{2+} и кальция Ca^{2+} . Данные ионы могут быть определены в виде сульфатов, хроматов, карбонатов и оксалатов:

$$\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{PP}(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{PP}(\text{CaCrO}_4) = 2,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{PP}(\text{BaCO}_3) = 4 \cdot 10^{-9}$$

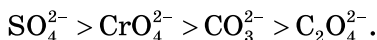
$$\text{PP}(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{PP}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

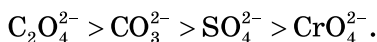
$$\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

При прочих равных условиях осаждение Ba^{2+} и Ca^{2+} будет тем полнее, чем менее растворимо соединение, в виде которого осаждается данный ион. Приведенные величины произведения растворимости соответствующих солей показывают, что из солей бария наименее растворим сульфат BaSO_4 , из солей кальция — оксалат CaC_2O_4 . Поэтому наиболее полно данные катионы

удается осадить в виде этих соединений. Величины $ПР$ также характеризуют чувствительность реакций осаждения ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} . Так, при осаждении Ba^{2+} чувствительность ионов осадителей понижается в следующем порядке:



При обнаружении кальция чувствительность понижается в иной последовательности:



В химическом анализе применяемые реагенты могут давать осадки с несколькими ионами, находящимися в растворе. При этом происходит так называемое дробное осаждение. Рассмотрим, в какой последовательности будут осаждаться из раствора, содержащего по 10^{-1} моль/л ионов Cl^- и $Cr_2O_7^{2-}$, осадки $AgCl$ и $Ag_2Cr_2O_7$ при добавлении $AgNO_3$. Значения концентрации ионов серебра Ag^+ , необходимой для осаждения каждого из осадков, можно рассчитать из произведения растворимости:

$$ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10},$$

$$ПР_{Ag_2Cr_2O_7} = [Ag^+]^2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Отсюда

$$[Ag^+]_{AgCl} = \frac{ПР_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$[Ag^+]_{Ag_2Cr_2O_7} = \sqrt{\frac{ПР_{Ag_2Cr_2O_7}}{[Cr_2O_7^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Соль, для которой раньше (т.е. при меньшей концентрации Ag^+) будет достигнуто произведение растворимости, будет осаждаться первой. В данном случае

первым образуется осадок AgCl . По мере осаждения хлорида серебра концентрация ионов серебра в растворе будет увеличиваться (т.к. произведение $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ остается постоянным) и в какой-то момент времени будет достигнуто значение произведения растворимости $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и в осадок будут выпадать две соли одновременно. В этот момент времени будет соблюдаться условие

$$\frac{\sqrt{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\sqrt{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}}{\text{ПР}_{\text{AgCl}}} = \frac{\sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}}}{1,78 \cdot 10^{-10}} = 5,9 \cdot 10^3.$$

Так как концентрация $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на начало осаждения $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по условию равна 10^{-1} моль/л, то концентрация хлорид-ионов в данный момент времени равна

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\sqrt{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}}{5,8 \cdot 10^3} = \frac{\sqrt{10^{-1}}}{5,8 \cdot 10^3} = 5,45 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, осаждение дихромат-иона начинается только после практически полного осаждения Cl^- .

На процесс осаждения малорастворимого соединения оказывает влияние реакция среды раствора. Рассмотрим для примера осаждение малорастворимых гидроксидов металлов. В этом случае осаждение проводится введением в раствор гидроксид-ионов, и концентрация OH^- , необходимая для осаждения, и, соответственно, величина рН зависят от величины произведения растворимости соответствующего гидроксида. Пользуясь произведением растворимости, рассчитаем, при каких значениях рН начинается и заканчивается осаждение гидроксида марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ из раствора с концентрацией 10^{-1} моль/л. Уравнение произведения растворимости без учета коэффициентов активности ионов имеет вид:

$$\text{ПР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,9 \cdot 10^{-13}.$$

Пользуясь этим уравнением, рассчитаем концентрацию OH^- , при которой достигается произведение растворимости и начинается осаждение:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{10^{-1}}} = 1,38 \cdot 10^{-6}.$$

Следовательно,

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 7,24 \cdot 10^{-9}; \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 8,14.$$

Таким образом, осаждение гидроксида марганца из 0,1 М раствора начинается при pH, равном 8,64.

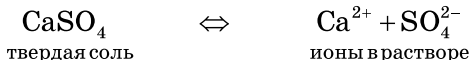
Осаждение иона можно считать полным, если его концентрация в растворе достигает значения 10^{-5} – 10^{-6} моль/л. Рассчитаем значение концентрации ионов гидроксида:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{10^{-6}}} = 4,36 \cdot 10^{-4};$$

$$\text{pH} = 10,64.$$

Если $\text{pH} < 12,64$, то осаждение будет неполным, а при $\text{pH} < 8,1$ осаждение гидроксида марганца из раствора данной концентрации происходить не может.

Наряду с образованием осадка в качественном анализе большое значение имеет и растворение осадка, который, как уже указывалось, является обратным процессу образования:

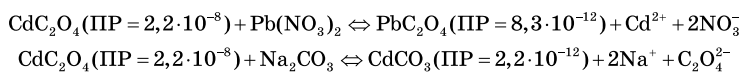


Сдвиг гетерогенного равновесия вправо можно наблюдать в следующих случаях:

- происходит связывание ионов в растворе в другой менее растворимый осадок;

- происходит реакция комплексообразования с участием ионов металла;
- анион переходит в малодиссоциирующую кислоту;
- происходит восстановление или окисление ионов.

В первом случае собственно растворения осадка не происходит, но такая операция позволяет определить в растворе анион или катион, входящий в первоначальный осадок. Например, при обработке оксалата кадмия нитратом свинца или карбонатом натрия будут происходить реакции:



В первом случае в результате обработки осадка в раствор переходит катион, во втором — анион. Следует учитывать, что соединение, которым проводится обработка, должно быть хорошо растворимо и полностью диссоциировано на ионы. Также при этом следует учитывать концентрацию реагентов.

При переводе катиона осадка в комплексное соединение необходимо, чтобы концентрация катиона металла в осадке была больше, чем его концентрация над осадком; в этом случае осадок растворяется. Если же концентрация катиона над осадком меньше, осадок не растворяется. Например, из осадков хлоридов серебра и одновалентной ртути под действием гидроксида аммония первый будет растворяться.

Наконец, осадки могут растворяться в результате процессов окисления или восстановления. В этом случае растворимость определяется соотношением произведений растворимости осадков соединений высшей и низшей степени окисления. Например, осадок Hg_2Cl_2 ($\text{ПР} = 1,3 \cdot 10^{-18}$) растворяется под действием окислителя — пероксида водорода, так как растворимость хлорида высшей степени окисления HgCl_2 значительно выше. В некоторых случаях растворимость

осадка связана с переходом в другую степень окисления аниона. Например, растворимость сульфидов в азотной кислоте связана с окислением S^{2-} до SO_4^{2-} , с которым большинство катионов дает хорошо растворимые соединения. Сама возможность окисления или восстановления определяется окислительно-восстановительными потенциалами.

Вопросы и задачи

1. Что называется произведением растворимости? Какой фактор влияет на изменение величины произведения растворимости?
2. Какая связь существует между ненасыщенным, насыщенным и пересыщенным растворами и произведением растворимости? Приведите примеры.
3. Растворимость карбоната кальция при некоторой температуре составляет $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите произведение растворимости этой соли.
4. Вычислите растворимость оксалата кальция в моль/л и г/л, если произведение растворимости его равно $2,57 \cdot 10^{-9}$.
5. Рассчитайте, в какой последовательности будут осаждаться оксалаты бария и кальция из раствора, содержащего 0,01 М Ba^{2+} и 0,2 М Ca^{2+} .
6. Рассчитайте, при каком значении pH будет начинаться осаждение гидроксида железа из 0,01 М раствора $FeCl_3$. При каком значении pH осаждение будет полным?

§ 1.3. Растворы

Раствором называется гомогенная (однородная) система, состоящая из двух или более компонентов. Необходимыми компонентами раствора являются растворитель и растворенное вещество, например раство-

ренный в воде сахар. В одном растворителе может находиться несколько растворенных веществ. Например, при приготовлении маринада в воде растворены сахар, соль и уксусная кислота. **Растворенными веществами** при одинаковом агрегатном состоянии компонентов обычно считаются компоненты, находящиеся в недостатке, в то время как компонент, находящийся в избытке, считается **растворителем**. При разных агрегатных состояниях компонентов раствора **растворителем** обычно считается компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора. Например, в случае жидких растворов твердых и газообразных веществ растворителем всегда считается жидкий компонент, независимо от концентрации растворенных веществ. Если при приготовлении раствора используют две жидкости, растворителем является та, которая находится в избытке. Если при приготовлении раствора используют воду, то растворителем является вода.

Способность вещества растворяться количественно характеризуется величиной **растворимости** S , выражаемой в массе растворенного вещества (г) на 100 г растворителя. Эта величина является постоянной при определенной температуре (табл. 2).

Таблица 2

**Растворимость некоторых веществ в воде
при комнатной температуре**

Название вещества	Формула	Агрегатное состояние	Растворимость (г/100 г воды)
Серная кислота	H_2SO_4	жидкость	любое количество
Хлористый водород	HCl	газ	71,9
Хлорид натрия	NaCl	крист.	35,9

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Теоретические основы химического анализа	8
§ 1.1. Закон действия масс как основа качественного анализа. Химическое равновесие	8
§ 1.2. Равновесие в гетерогенных системах.	14
§ 1.3. Растворы	22
§ 1.4. Электролитическая диссоциация. рН. Индикаторы. Буферные растворы.	28
§ 1.5. Теория сильных электролитов	38
§ 1.6. Гидролиз солей.	44
Глава 2. Качественный анализ.	60
§ 2.1. Краткая характеристика методов качественного анализа. Техника лабораторного качественного анализа	60
§ 2.2. Аналитическая классификация катионов и анионов.	73
§ 2.3. Характеристика и качественные реакции первой аналитической группы катионов. Комплексные соединения	78
§ 2.4. Характеристика и качественные реакции второй аналитической группы катионов. Амфотерность гидроксидов	86
§ 2.5. Характеристика и качественные реакции третьей аналитической группы катионов	95

§ 2.6. Анализ смеси катионов I–III аналитических групп катионов	100
§ 2.6.1. Раствор без осадка	100
§ 2.6.2. Раствор с осадком	103
§ 2.7. Характеристика и качественные реакции четвертой аналитической группы катионов	104
§ 2.8. Характеристика и качественные реакции пятой аналитической группы катионов	114
§ 2.9. Характеристика и качественные реакции шестой аналитической группы катионов	123
§ 2.10. Анализ смеси катионов всех шести групп	130
§ 2.11. Характеристика и качественные реакции первой аналитической группы анионов	133
§ 2.12. Характеристика и качественные реакции второй аналитической группы анионов	138
§ 2.13. Характеристика и качественные реакции третьей аналитической группы анионов	143
§ 2.14. Анализ смеси анионов всех аналитических групп	148
§ 2.15. Анализ твердого вещества	151
 Глава 3. Количественный анализ	 160
§ 3.1. Классификация методов количественного анализа	160
§ 3.2. Гравиметрический (весовой) метод химического анализа	164
§ 3.2.1. Сущность гравиметрического анализа	164
§ 3.2.2. Техника гравиметрического анализа	169

§ 3.3. Лабораторные работы гравиметрического анализа	176
§ 3.4. Техника объемного анализа	182
§ 3.4.1. Сущность анализа	182
§ 3.4.2. Химические индикаторы для установления точки эквивалентности . . .	187
§ 3.4.3. Расчеты в титриметрическом анализе	191
§ 3.5. Метод нейтрализации (кисотно- основное титрование)	197
§ 3.6. Лабораторные работы методом нейтрализации	202
§ 3.7. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)	214
§ 3.8. Лабораторные работы методом перманганатометрии	226
§ 3.9. Лабораторные работы методом йодометрии	230
§ 3.10. Лабораторные работы методом нитритометрии	238
§ 3.11. Лабораторные работы методом броматометрии	242
§ 3.12. Осадительное титрование	244
§ 3.13. Лабораторные работы осадительного титрования.	251
§ 3.14. Комплексонометрия	258
§ 3.15. Лабораторные работы комплексометрического титрования	262
§ 3.16. Физико-химические (инструментальные) методы анализа	265
§ 3.17. Рефрактометрия	279
§ 3.18. Лабораторная работа методом рефрактометрии	283
Глава 4. Внутриаптечный контроль	286
§ 4.1. Нормативные документы внутриаптечного контроля	286

§ 4.2. Методы внутриаптечного контроля качества лекарственных препаратов	287
§ 4.3. Средства измерения и испытательное оборудование, применяемые в аптечных организациях.	301
Список использованной литературы	305

Учебное издание



ФЗ от 29.12.2010
№ 436-ФЗ

Ольга Евгеньевна Саенко

**Аналитическая химия
для фармацевтов**

Ответственный редактор Басовская М.

Выпускающий редактор Логвинова Г.

Формат 84×108/32. Тираж 2000 экз.

Заказ №

Издатель и Изготовитель: ООО «Феникс»
Юр. и факт. адрес: 344011, Россия, Ростовская обл.,
г. Ростов-на-Дону, ул. Варфоломеева, 150.
Тел./факс: (863) 261-89-50, 261-89-59.

Изготовлено в России. Дата изготовления: 09.2023.
Срок годности не ограничен.

Отпечатано в АО «Первая Образцовая типография»
филиал «УЛЬЯНОВСКИЙ ДОМ ПЕЧАТИ»
432980, Россия, Ульяновская обл.,
г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14.