

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей и биоорганической химии

В.В. Болтromeюк

А.Л. Бубен

Л.В. Добрынина

Н.М. Скурат

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рабочая тетрадь для студентов медико-диагностического факультета
(специальность 1-79 01 04 медико-диагностическое дело)

Издание второе,
переработанное и дополненное

Гродно
ГрГМУ
2014

УДК 543(076)
ББК 24.4я73-5
П69

Рекомендовано Центральным научно-методическим советом УО «ГрГМУ» (протокол от 2014).

Авторы: зав. каф. общей и биоорганической химии, канд. хим. наук, доц. В.В. Болтromeюк;
ст. препод. каф. общей и биоорганической химии А.Л. Бубен;
ст. препод. каф. общей и биоорганической химии Л.В. Добрынина;
препод. каф. общей и биоорганической химии Н.М. Скурат.

Рецензент: декан ф-та биологии и экологии, проф. каф. химии и химической технологии
УО «ГрГУ им. Я. Купалы» д-р. хим. наук В.Н. Бурдь.

А64 **Аналитическая химия:** рабочая тетрадь по аналитической химии для студентов медико-диагностического факультета (специальность 1-79 01 04 медико-диагностическое дело) / В.В. Болтromeюк [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – Гродно: ГрГМУ, 2014. – с.
ISBN 978-985-558-042-4

Рабочая тетрадь содержит подробные указания по правилам работы с химической посудой, реактивами и приборами, перечень требований по технике безопасности, правила оформления лабораторных работ, теоретические основы качественного и количественного анализа.

В предлагаемой рабочей тетради указаны все темы практических занятий, лабораторные работы, исходный теоретический уровень, которым должен владеть студент перед началом изучения каждой темы, вопросы теоретических разделов, вопросы и задачи для самоконтроля, рекомендуемую учебную литературу.

В рабочей тетради указаны экзаменационные вопросы по аналитической химии.

УДК 543(076)
ББК 24.4я73-5

Оглавление

Введение	4
<i>Методические указания к занятию № 1.</i> Цель и задачи курса аналитической химии. Введение в лабораторный практикум.	5
ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	11
<i>Методические указания к занятию № 2.</i> Качественный анализ катионов первой аналитической группы.	11
<i>Методические указания к занятию № 3.</i> Применение закона действующих масс (ЗДМ) к растворам электролитов. Качественный анализ катионов второй аналитической группы.	20
<i>Методические указания к занятию № 4.</i> Кислотно-основное равновесие в растворах электролитов. Качественный анализ катионов третьей аналитической группы.	28
<i>Методические указания к занятию № 5.</i> Буферные системы. Систематический анализ смеси катионов первой – третьей аналитических групп.....	39
<i>Методические указания к занятию № 6.</i> Реакции гидролиза в аналитической химии. Качественный анализ катионов четвертой аналитической группы.....	44
<i>Методические указания к занятию № 7.</i> Гетерогенные процессы в аналитической химии. Качественный анализ катионов пятой аналитической группы.	56
<i>Методические указания к занятию № 8.</i> Качественный анализ катионов шестой аналитической группы.....	65
<i>Методические указания к занятию № 9.</i> Комплексообразование в аналитической химии. Систематический анализ смеси катионов четвертой – шестой аналитических групп.....	73
<i>Методические указания к занятию № 10.</i> Качественный анализ анионов.....	77
ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	89
<i>Методические указания к занятию № 11.</i> Задачи и методы количественного анализа. Кислотно-основное титрование.....	89
<i>Методические указания к занятию № 12.</i> Задачи и методы количественного анализа. Кислотно-основное титрование.....	95
<i>Методические указания к занятию № 13.</i> Оксидиметрия. Перманганатометрия.	103
<i>Методические указания к занятию № 14.</i> Оксидиметрия. Йодометрия.....	113
<i>Методические указания к занятию № 15.</i> Комплексонометрическое титрование.....	121
<i>Методические указания к занятию № 16.</i> Хроматографические методы анализа.....	131
<i>Методические указания к занятию № 17.</i> Потенциометрия. Фотометрические методы анализа.	135
<i>Методические указания к занятию № 18.</i> Экстракция как метод разделения.....	140
ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ	143

Введение

Настоящая рабочая тетрадь по аналитической химии составлена в соответствии с типовыми учебными программами по аналитической химии для специальности 1-79 01 04 медико-диагностическое дело, утвержденными Министерством образования Республики Беларусь в 2009 г, и учебной программой по этой же специальности, утвержденными Центральным научно-методическим советом УО «ГрГМУ».

Рабочая тетрадь содержит подробные указания по правилам работы с химической посудой, реактивами и приборами, перечень требований по технике безопасности, правила оформления лабораторных работ, теоретические и практические основы качественного и количественного анализа.

В предлагаемом издании указаны все темы практических занятий, лабораторные работы, исходный теоретический уровень, которым должен владеть студент перед началом изучения каждой темы, вопросы теоретических разделов, вопросы, задачи и задания для самоконтроля, рекомендуемую учебную литературу.

В рабочей тетради указаны темы КСР для студентов, приведен перечень вопросов по каждой из них и экзаменационные вопросы по аналитической химии.

Рабочая тетрадь позволит студентам успешно овладеть программными знаниями по аналитической химии, необходимыми в практической деятельности будущего врача.

Методические указания к занятию № 1

ТЕМА. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ КУРСА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ВВЕДЕНИЕ В ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.

Цель занятия. Ознакомить студентов с целями и задачами курса аналитической химии и со спецификой работы в химической лаборатории.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Устройство и предназначение химической лаборатории. Меры безопасности в лабораторной работе с оборудованием, реактивами, химической посудой общего назначения.
2. Правила ведения лабораторного журнала.
3. Предмет, цели и задачи аналитической химии. Химические, физико-химические и физические методы анализа. Место аналитической химии среди естественных наук и в системе медицинского образования.
4. Систематические и случайные погрешности анализа.
5. Правильность и воспроизводимость результатов анализа.
6. Предел обнаружения и коэффициент чувствительности.
7. Нижняя и верхняя граница определяемых содержаний.
8. Статистическая обработка результатов измерений.
9. Закон нормального распределения случайных ошибок.
10. Среднее и стандартное отклонения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия (практикум) Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева: стр. 6 – 14.
2. Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева «Примеры и задачи по аналитической химии». стр. 8 – 37.

Общие правила работы в лаборатории

До начала работы необходимо, используя методическое пособие (практикум), учебник и конспект лекций, подготовиться к ней. Работа в практикуме проводится **только в халате**. В помещении практикума запрещается снимать и развешивать верхнюю одежду.

Звуковые сигналы пейджеров и мобильных телефонов во время занятий должны быть отключены.

Запрещается покидать помещение практикума без разрешения преподавателя. Запрещается без разрешения преподавателя включать и

выключать электричество на рабочих столах, газовые и водяные краны, приборы.

Рабочее место необходимо содержать в чистоте, не загромождая его лишними предметами. На рабочем столе должно находиться только то, что нужно для выполнения текущей работы.

Хранить портфели, сумки и другие вещи нужно в специально отведенных местах в лабораторных столах.

Реактивы, предназначенные для общего пользования, находятся в специально отведенных для них местах (под тягой, на полках рабочих мест или на специальных столах), нельзя перемещать их оттуда. После взятия требуемого количества реактива немедленно возвращайте на место пробки или пипетки от них, чтобы не перепутать пробки от разных реактивов. Если к бутылки с раствором не прилагается пипетка, используйте чистую пипетку, которую после этого промойте. Твердые реактивы берите из тары шпателем или фарфоровой ложкой.

По окончании работы уберите свое рабочее место, выключите приборы, которые Вы использовали, закройте краны с водой и газом. Сдайте свои рабочие места дежурным из числа студентов. Дежурные по окончании работы группы сдают рабочие места лаборантам практикума.

Запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе, без разрешения преподавателя.

При возникновении нестандартной ситуации в лаборатории немедленно сообщите об этом преподавателю и покиньте лабораторию.

Техника выполнения лабораторных работ и техника безопасности

В лабораторных работах используются едкие, агрессивные и ядовитые вещества. Поэтому работа в химической лаборатории безопасна лишь при строгом соблюдении общих правил и требований техники безопасности. При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать следующие общие правила:

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке.
2. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда уяснены его цель и задачи, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта.
3. Опыты должны выполняться аккуратно, без торопливости, с соблюдением всех требований, содержащихся в методических указаниях.
4. В лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается есть, пить и заниматься посторонними делами.
5. После использования реактива его необходимо сразу ставить в штатив, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте.
6. Правильно пользуйтесь нагревательными приборами и строго соблюдайте правила безопасности при нагревании:

- а) нельзя нагревать вещества в толстостенной посуде;
- б) отверстие пробирки при нагревании направляйте в сторону от себя и своих товарищей, не наклоняйтесь над нагреваемой посудой;
- в) в пробирке нагревайте только небольшие количества вещества, жидкость должна занимать не более 1/3 объема пробирки;
- г) пробирку с веществом сначала слегка прогрейте всю, затем нагревайте в нужном месте, не вынимая из пламени горелки; нагревайте пробирку ниже уровня жидкости; между держателем и пробиркой должен быть небольшой зазор;
- д) после нагревания немедленно гасите пламя.

7. После окончания работы обязательно вымыть руки. После выполнения опытов содержимое пробирок выливаем в раковину и промываем большим количеством воды, моем посуду сначала водопроводной водой, а потом споласкиваем дистиллированной водой.

8. Необходимо соблюдать экономию при расходовании реактивов, электроэнергии, газа, дистиллированной воды, бережно относиться к химической посуде, лабораторному оборудованию, учебно-методическим материалам.

Среди химических реагентов имеются ядовитые вещества, оказывающие токсическое воздействие на организм человека в целом (мышьяк, сурьма, свинец, ртуть и их соединения, галогены, сероводород, оксид углерода (II), оксиды азота и др.), и агрессивные вещества, оказывающие локальные воздействия на кожу (кислоты и щелочи). При работе с ними необходимо соблюдать следующие правила по технике безопасности:

1. Все опыты с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, а также нагревание и выпаривание растворов производить только в вытяжном шкафу.

2. Определять запах вещества следует, не вдыхая пары полной грудью, а направляя их к себе лёгким движением руки.

3. Работы с кислотами и щелочами проводить так, чтобы реактивы не попадали на одежду, лицо, руки. Наливая раствор в пробирку, её надо держать на некотором расстоянии от себя.

4. При обращении с неизвестными веществами необходимо проявлять повышенную осторожность. Ни при каких обстоятельствах нельзя пробовать вещество на вкус!

5. Необходимо немедленно убрать все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории. Если кислота прольется на стол или на пол, её следует нейтрализовать щелочью или содой.

6. Набор ядовитых и едких жидкостей в пипетки производить только при помощи резиновой груши.

7. При измельчении сухих щелочей следует надевать предохранительные очки. Брать твердую щелочь только пинцетом или щипцами.

8. Нельзя употреблять для опытов вещества из капельниц, колб и упаковок без этикеток и с неразборчивыми надписями.

9. В химической лаборатории имеется аптечка. Надо уметь оказывать первую помощь пострадавшим, когда это необходимо.

10. При приготовлении растворов серной кислоты нужно лить её в воду, а не наоборот, так как, вследствие сильного местного разогревания, возможно разбрызгивание концентрированной кислоты. При этом надо пользоваться тонкостенной склянкой или фарфоровой посудой.

11. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

12. Металлическая ртуть и ее пары – сильный яд. Поэтому ртуть, пролитая при поломке приборов и термометров, должна быть тщательно собрана. Собирают ртуть с помощью амальгамированных пластинок из меди или белой жести.

13. При порезах стеклом рану нужно продезинфицировать раствором перманганата калия или спиртом, обработать йодом и перевязать бинтом.

14. После оказания первой помощи пострадавшего направить к врачу.

15. В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителями, ящиками с песком, асбестовыми одеялами. Необходимо знать, где находятся противопожарные средства, и порядок срочной эвакуации из лаборатории при пожаре.

16. Обо всех случаях отклонения от нормального хода лабораторного занятия, угрожающего нарушением настоящих правил, сообщать прежде всего преподавателю, дежурному лаборанту или заведующему кафедрой.

Первая помощь при ожогах и отравлениях *

Происшествие	Первая помощь
ОЖОГИ	
Ожоги огнем, паром, горячими предметами	
I-й степени (краснота)	Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторить смачивание.
II-й степени (пузыри)	То же. Обрабатывать 5%-м раствором KMnO_4 или 5%-м раствором танина.
III-й степени (разрушение тканей)	Покрыть рану стерильной повязкой и вызвать врача.
Ожоги кислотами, хлором или бромом	Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-м раствором NaHCO_3 .
Ожоги щелочами	Промыть обильно водой.
Ожоги глаз	При ожоге кислотами промыть 3%-м раствором Na_2CO_3 . При ожоге щелочами применять 2%-й раствор борной кислоты
ОТРАВЛЕНИЯ	
Попадание едких веществ в рот и пищеварительные органы	При попадании кислот пить кашицу из оксида магния. При попадании щелочей пить раствор лимонной кислоты или очень разбавленной уксусной кислоты.
Отравление твердыми или жидкими веществами	Вызвать рвоту, выпив 1%-й раствор сульфата меди (II) CuSO_4 .
Отравление газами	Пострадавшего немедленно вывести на свежий воздух.

* Растворы для оказания первой помощи находятся в аптечке в каждом лабораторном практикуме.

Фундаментальные единицы измерения

В настоящее время в химии приняты международные единицы измерения интересующих величин, которые позволяют избегать ошибок и недопонимания при обмене данными между учёными разных стран.

Эти фундаментальные величины получили название «величин СИ» от французского «*Systeme International d'Unites*» (*Система международных величин*). Все измерения основаны на применении этих международных единиц или на применении их производных. В таблице 1 указаны основные размерности и названия международных систематических единиц.

Таблица 1. Фундаментальные величины СИ

<i>Величина</i>	<i>Размерность</i>	<i>Символ</i>
Масса	килограмм	кг
Объём	метр ³	м ³
Расстояние	метр	м
Температура	кельвин	К
Время	секунда	сек.
Сила тока	ампер	А
Количество вещества	моль	моль

Химики зачастую работают с величинами, которые либо очень малы, либо очень велики. Например, один моль вещества содержит в себе 602,213,670,000,000,000,000 частиц. В то же самое время некоторые аналитические методы позволяют определить 0.000000000000001 грамма вещества. В таком случае, для упрощения расчётов используются величины с использованием степеней. Для таких величин приняты определённые префиксы, указывающие размерность степени. Эти префиксы указаны в таблице 2.

Таблица 2. Общеупотребительные префиксы, употребляемые для обозначения экспоненциальных величин

<i>Экспонента</i>	<i>Префикс</i>	<i>Символ</i>
10^{12}	<i>тера -</i>	<i>T</i>
10^9	<i>гига -</i>	<i>G</i>
10^6	<i>мега -</i>	<i>M</i>
10^3	<i>кило -</i>	<i>k</i>
10^{-1}	<i>деци -</i>	<i>d</i>
10^{-2}	<i>санти -</i>	<i>c</i>
10^{-3}	<i>милли -</i>	<i>m</i>
10^{-6}	<i>микро -</i>	<i>μ-</i>
10^{-9}	<i>нано -</i>	<i>n</i>
10^{-12}	<i>пико -</i>	<i>P</i>
10^{-15}	<i>фемто -</i>	<i>f</i>
10^{-18}	<i>атто -</i>	<i>a</i>

При проведении расчётов следует иметь в виду, что излишняя точность, значительно превышающая экспериментальную погрешность, приводит к дополнительным затратам времени и труда, не повышая точность расчётов.

Для проведения численных вычислений достаточно 3-4 значащих цифр.

В ряде случаев этим величинам соответствуют 3-4 цифры после запятой.

ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Методические указания к занятию № 2

ТЕМА. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.

Цель занятия. Ознакомить студентов с основами качественного анализа. Изучить качественные реакции на катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ и освоить систематический анализ смеси катионов первой аналитической группы.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Методы качественного анализа. Специфичность и чувствительность реакций. Деление ионов на аналитические группы.
2. Схемы анализа катионов: сероводородная, кислотнo-оснoвная и аммиачно-фосфатная.
3. Первая аналитическая группа катионов по кислотнo-оснoвной классификации. Специфические реакции катионов.
4. Систематический анализ смеси катионов первой аналитической группы.
5. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр.15 – 34.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Учебное пособие для мед. вузов. Под ред. Е.В. Барковского – Минск, «Высшая школа», 1997 г., стр. 5-7, 44-51, 56-57, 73.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа **Реакции обнаружения катионов I аналитической группы**

Общая характеристика группы

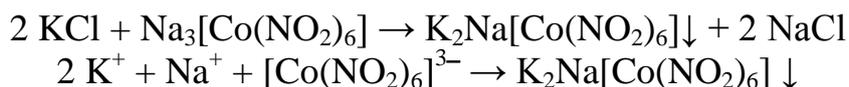
Большинство солей, образованных катионами K^+ , Na^+ , NH_4^+ , растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Калия и натрия гидроксиды являются сильными основаниями, гидроксид же аммония относят к основаниям слабым. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, соли же аммония и сильных кислот гидролизу

подвергаются (в результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда).

Водные растворы солей катионов I группы бесцветны. Группового реактива I группа катионов не имеет.

Реакции катиона калия (K^+)

1. Натрия гексанитрокобальтат (III) – $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

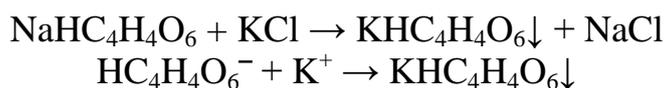
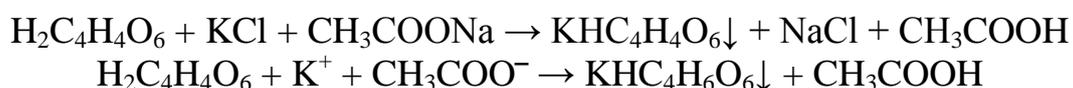


Реакцию нужно вести в слабокислой (уксусной) или нейтральной среде. Сильные кислоты разрушают реактив с выделением азотистой кислоты. Щелочная среда также недопустима, так как при действии щелочей реактив разрушается с образованием бурого осадка кобальта (III) гидроксида. Эта реакция очень чувствительна – предельное разбавление 1:13000, а предел обнаружения калия составляет 20 мкг. Реакцию используют для осаждения иона K^+ из сыворотки при перманганатометрическом определении калия в крови.

Нужно иметь в виду, что ион аммония с натрия гексанитрокобальтатом (III) также дает желтый осадок и, следовательно, в присутствии иона аммония эту реакцию использовать для открытия иона калия нельзя.

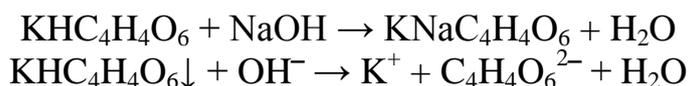
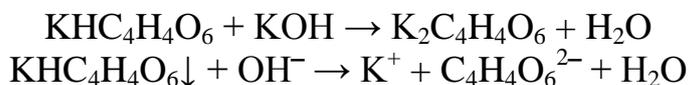
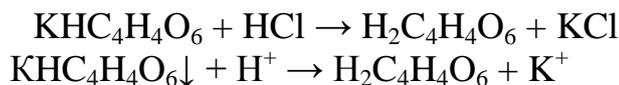
ОПЫТ: К 3-4 каплям соли калия добавляют 2-3 капли предварительно приготовленного раствора натрия гексанитрокобальтата (III), раствор перемешивают. Наблюдают образование осадка. Если осадок не выпадает дают смеси постоять.

2. Винная (виннокаменная) кислота $H_2C_4H_4O_6$ и натрия гидротартрат $NaHC_4H_4O_6$ осаждают ионы калия из нейтральных и слабокислых растворов (pH 4-5) в виде очень мелких белых кристаллов калия гидротартрата:

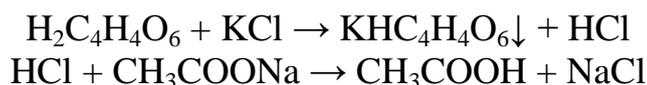


Калия гидротартрат хорошо растворим в минеральных кислотах и щелочах, но мало растворим в воде и органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.). Однако повышение температуры значительно увеличивает растворимость калия гидротартрата в воде и в органических кислотах. При растворении его в минеральных кислотах образуется винная кислота, а в

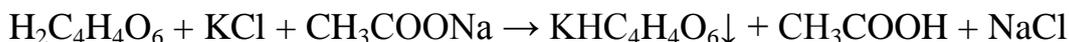
щелочах – средняя соль или, соответственно, двойная соль этой кислоты, которые в воде хорошо растворимы:



В связи с тем, что при взаимодействии ионов калия с винной кислотой образуется свободная минеральная кислота и поэтому создается кислая среда раствора, эту реакцию следует проводить в присутствии натрия ацетата. Последний, вступая в обменное разложение с образующейся при реакции минеральной кислотой, нейтрализует ее и тем самым создает уксуснокислую среду, в которой осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ нерастворим:



или суммарно:



Таким образом, при изучении химического взаимодействия катионов калия с натрия гидротартратом или винной кислотой, необходимо соблюдать следующее неперемное условие: реакцию вести на холоду и в нейтральной среде. Если при этом оказывается, что среда, из которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют натрия гидроксидом (по лакмусу), если же щелочная – нейтрализуют кислотой (лучше уксусной).

Предел обнаружения калия – 1,2 мг.

Натрия гидротартрат дает осадок и с катионом аммония ($\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), который по свойствам аналогичен $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Следовательно, ион аммония мешает открытию иона калия указанным реактивом.

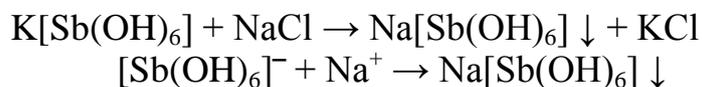
ОПЫТ: К 4-5 каплям раствора соли калия добавляют такой же объем раствора натрия ацетата и 4-5 капель раствора реагента. Если осадок не выпадает, нужно потереть стеклянной палочкой внутренние стенки пробирки, охлаждая пробирку водой под краном. Трение ускоряет выпадение осадка, вследствие образования кристаллизационных центров.

3. **Окрашивание пламени газовой горелки.** Соли и другие соединения калия при внесении их в пламя газовой горелки окрашивают его в фиолетовый цвет.

ОПЫТ: На кончике графитового стержня (или нихромовой либо платиновой проволоочки) вносят в пламя газовой горелки кристаллики хлорида калия (или другой соли калия). Наблюдается окрашивание пламени в фиолетовый цвет.

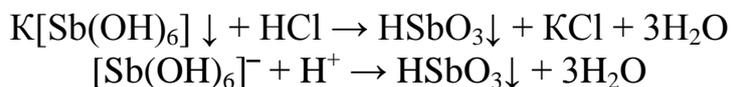
Реакции катиона натрия (Na^+)

Калия гексагидроксостибиат (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



С повышением температуры растворимость $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ значительно увеличивается. В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется.

С минеральными кислотами калия гексагидроксостибиат (V) вступает в химическое взаимодействие с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия калия гексагидроксостибиатом (V) нельзя, так как в этой среде образуется осадок, даже в отсутствии ионов натрия.

Хотя образующийся при этом осадок и аморфный, однако, по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает "переоткрытие" катионов натрия (калия гексагидроксостибиатом (Y)), так как всякий кислый раствор, если он и не содержит эти катионы, будет давать осадок.

Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением Ag^+ , Ni^{2+} и Co^{2+}) в той или иной степени с калия гексагидроксостибиатом (V) также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде HSbO_3 за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, при открытии катионов натрия калия гексагидроксостибиатом (V) должны соблюдаться следующие условия:

- а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;

б) производить эту реакцию следует на холоду;

в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым;

г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы (за исключением Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+}); наличие даже следовых количеств NH_4^+ разлагают $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ с выделением белого аморфного осадка HSbO_3 , который можно принять за осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

д) следует перемешать содержимое пробирки стеклянной палочкой и слегка потереть ею о стенки пробирки (для создания центров кристаллизации).

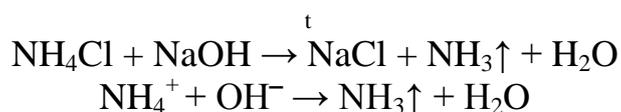
ОПЫТ: К 4-5 каплям раствора соли натрия добавляют 4-5 капель раствора калия гексагидроксостибиата (V). Наблюдают образование осадка.

2. *Окрашивание пламени газовой горелки.* Соли и другие соединения натрия при внесении их в пламя газовой горелки окрашивают его в желтый цвет. Реакция высоко чувствительна. Открываемый минимум составляет $1 \cdot 10^{-4}$ мкг.

ОПЫТ: На кончике графитового стержня (или нихромовой либо платиновой проволочки) вносят в пламя газовой горелки кристаллики хлорида натрия (или другой соли натрия). Наблюдается окрашивание пламени в ярко-желтый цвет. Окраска не исчезает в течение нескольких секунд.

Реакции катиона аммония (NH_4^+)

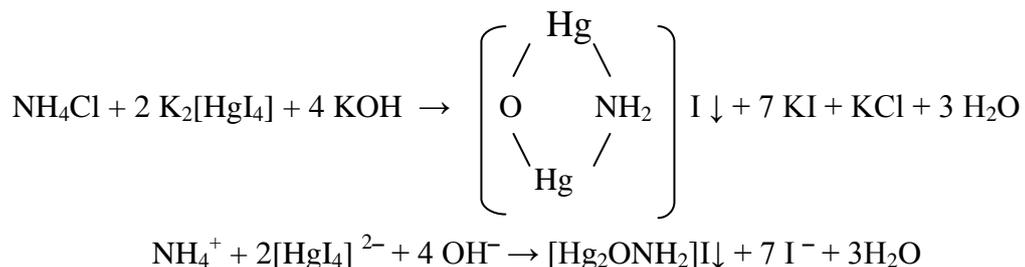
1. Едкие щелочи – NaOH или KOH выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция очень специфична. Предел обнаружения катиона аммония 0,2 мкг.

ОПЫТ: К 3-4 каплям раствора аммонийной соли добавляют 5-6 капель раствора щелочи и слегка нагревают. Выделение аммиака узнают по запаху или посинению смоченной водой универсальной индикаторной бумаги, которую следует держать над пробиркой, не касаясь ее стенок.

2. Реактив Несслера – $K_2[HgI_4]+KOH$ образует с ионами аммония характерный красно-бурый осадок:



Реакция чувствительна и специфична. Предел обнаружения катиона аммония 0,15 мг. Однако нужно иметь ввиду, что реактив Несслера в своем составе содержит щелочь (KOH); большинство же катионов со щелочами дают нерастворимые в воде основания и многие из них окрашены (например, железа (III) гидроксид – красно-бурого цвета).

ОПЫТ: К 2-3 каплям разбавленного раствора соли аммония добавляют 5-6 капель реактива Несслера (изб.) и наблюдают выпадение осадка. Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как при избытке солей аммония осадок не образуется (растворяется в избытке гидроксида аммония).

3. При изучении реакций на катион K^+ катион NH_4^+ мешает открытию иона калия, т.к. с реактивом натрия гексанитрокобальтатом (III) ион аммония дает желтый осадок, образующийся при действии натрия гексанитрокобальтата (III). Из этого следует, что открывая ион калия, нужно быть уверенным в отсутствии иона аммония. Если же ион аммония присутствует в задаче, то его нужно удалить. Для этого пользуются летучестью солей аммония при нагревании. Если соль – хлорид аммония, то реакция идет по следующей схеме:



ОПЫТ: Раствор соли аммония 10-15 капель помещают в фарфоровую чашку или тигель, выпаривают досуха и сухой остаток прокалывают до прекращения выделения белого дыма. Когда перестает выделяться дым, чашку охлаждают и снова растворяют остаток в дистиллированной воде. Выпаривание и прокалывание повторяют 5-7 раз.

Проверяют полноту удаления солей аммония обработкой сухого остатка щелочью при нагревании на часовом стекле.

Контрольно-аналитическая задача

Определение качественного состава смеси катионов первой аналитической группы

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов первой аналитической группы в соответствии со схемой.

Систематический ход анализа смеси катионов I аналитической группы



Форма отчета:

1. Представить описание специфических реакций катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+) первой аналитической группы, которое должно включать:

- уравнение реакции в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условие проведения реакций;
- результаты наблюдения (аналитический эффект реакции).

Ответ:

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

- схема систематического анализа;
- уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;
- результаты выполненного анализа.

Ответ:

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Катионы 1 аналитической группы		
	K^+	Na^+	NH_4^+
КОН, NaOH			
$H_2C_4H_4O_6$			
$Na_3[Co(NO_2)_6]$			
$K[Sb(OH)_6]$			
$K_2[HgI_4]$, КОН			
$HClO_4$			
Окраска пламени горелки			

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Почему NH_4^+ рассматривают с группой s-элементов?

Ответ:

2. Какое применение находят в медицине соли K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?

Ответ:

3. Какими реакциями обнаруживают K^+ , Na^+ , NH_4^+ ?

Ответ:

4. Как можно обнаружить при совместном присутствии K^+ и NH_4^+ , K^+ и Na^+ , K^+ , Na^+ и NH_4^+ ?

Ответ:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 3**

**ТЕМА. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС (ЗДМ) К
РАСТВОРАМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КАЧЕСТВЕННЫЙ
АНАЛИЗ КАТИОНОВ ВТОРОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ГРУППЫ.**

Цель занятия. Изучить качественные реакции на катионы Ag^+ Pb^{2+} Hg_2^{2+} и освоить систематический анализ смеси катионов второй аналитической группы.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Способы выражения концентрации ионов в растворе.
2. Константа диссоциации, степень диссоциации.
3. Теория Дебая и Хюккеля для сильных электролитов. Активность, коэффициент активности. Ионная сила раствора.
4. Вторая аналитическая группа катионов по кислотно-основной классификации. Специфические реакции катионов.
5. Систематический анализ смеси катионов второй аналитической группы.
6. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр.34 – 46.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Учебное пособие для мед. вузов. Под ред. Е.В. Барковского – Минск, «Высшая школа», 1997 г., стр. с. 63-64, 72.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа
Реакции обнаружения катионов II аналитической группы

Общая характеристика группы

Из солей этих катионов хорошо растворимыми в воде являются лишь нитраты. Оксиды и гидроксиды трудно растворимы. Серебра (I) гидроксид неустойчив: в момент образования большая часть молекул разлагается по схеме:



Серебра (I) гидроксид – сильное основание и поэтому растворимые его соли (например, нитрат) гидролизу практически не подвергается, т.к. является солью сильного основания и сильной кислоты.

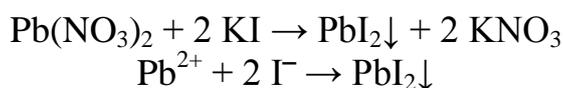
Свинца (II) гидроксид – слабое основание, проявляющее амфотерные свойства. Отсюда следует, что свинца (II) нитрат гидролизу подвергается, и раствор этой соли имеет кислую реакцию.

Соляная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует трудно растворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

Химический анализ катионов II группы имеет большое значение в определении качества изделий из стекла, пищевых продуктов и биохимических и токсикологических анализах.

Реакции обнаружения катионов свинца (Pb^{2+})

1. Калия иодид KI – дает с ионами свинца осадок ярко-желтого цвета:

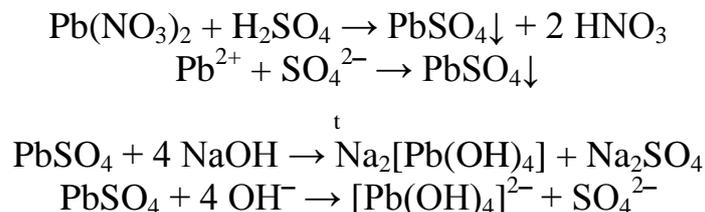


Осадок растворим в горячей воде в присутствии уксусной кислоты. После охлаждения выпадают красивые золотистые кристаллы свинца (II) иодида. Предел обнаружения свинца – 100 мкг.

Реакция неселективна: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} взаимодействуют с KI. Поэтому для обнаружения свинца предварительно выделяют осадок хлоридов свинца, серебра и ртути (I). При обработке этого осадка горячей водой растворяется только свинца хлорид. К полученному водному раствору после охлаждения прибавляют калия иодид и наблюдают выпадение желтого осадка.

ОПЫТ: к 2-3 каплям соли свинца прибавляют 1-2 капли калия иодида. Наблюдают выпадение осадка. Добавляют 20 капель дистиллированной воды и 8-10 капель уксусной кислоты, кипятят содержимое пробирки до растворения осадка. Дают раствору охладиться. Наблюдают образование блестящих золотистых кристаллов. Образование таких кристаллов свойственно только свинца (II) иодиду. Поэтому эту реакцию можно использовать для обнаружения ионов свинца в присутствии других катионов.

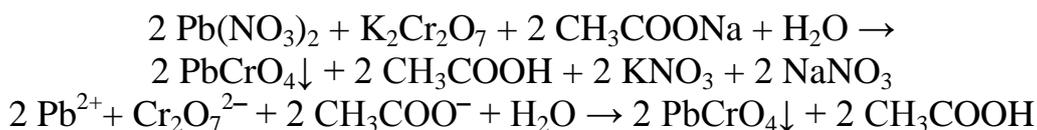
2. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с ионами свинца белый кристаллический осадок свинца (II) сульфата. Осадок растворим при нагревании в щелочах с образованием натрия тетрагидроксоплюмбата (II):



Осадок растворим также в растворе аммония ацетата при нагревании.

ОПЫТ: к 2-3 каплям раствора соли свинца добавляют 1-2 капли 2н раствора H_2SO_4 . Наблюдают выпадение осадка. Осадок растворяют в избытке NaOH при нагревании.

3. При добавлении калия дихромата или калия хромата к нейтральному или уксуснокислому раствору соли свинца образуется осадок ярко-желтого цвета PbCrO_4 :



Осадок PbCrO_4 малорастворим в разбавленных HNO_3 или HCl ; практически нерастворим в аммиаке, уксусной кислоте, ацетате и тартрате аммония. Растворяется в NaOH и концентрированной HNO_3 . Например:



Эта реакция позволяет отличить PbCrO_4 и BaCrO_4 , который не растворяется в NaOH .

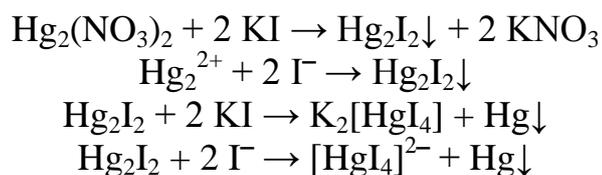
Предел обнаружения свинца – 20 мкг. Мешают Ba (II), Sr (II), Bi (III), Hg (II), Ag (I), образующие с хромат-ионами окрашенные осадки.

ОПЫТ: к 2-3 каплям раствора соли свинца добавляют 2-3 капли CH_3COONa и 2-3 капли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Наблюдают образование осадка. Центрифугируют, отделяют осадок от раствора и к осадку добавляют 2-3 капли 2 н. NaOH . Осадок растворяется.

Реакции обнаружения катионов ртути (I) (Hg_2^{2+})

1. Наиболее характерной, достаточно чувствительной и в то же время, по существу, специфической реакцией на катионы одновалентной ртути является рассмотренное выше взаимодействие ртути (I) хлорида с раствором аммиака (образование черного осадка, состоящего из смеси хлорида меркураммония и металлической ртути). Этой реакцией, как правило, и пользуются в аналитических лабораториях для открытия катионов Hg_2^{2+} .

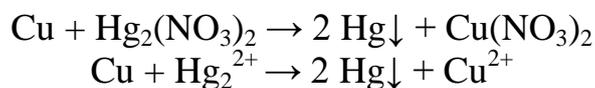
2. Характерной реакцией для катиона Hg_2^{2+} является также взаимодействие их с калия иодидом, при которой образуется темно-зеленый осадок Hg_2I_2 . Однако в присутствии катионов Ag^+ и Pb^{2+} открывать ионы Hg_2^{2+} этой реакцией нельзя, так как они с калия иодидом образуют осадки AgI и PbI_2 , желтый цвет которых будет маскировать окраску осадка ртути (I) иодида. Из катионов других групп открытию Hg_2^{2+} этой реакцией мешают Cu^{2+} и при значительных концентрациях – Bi^{3+} и Fe^{3+} . При наличии примеси катиона Hg_2^{2+} с недостатком KI сначала образуется осадок HgI_2 морковного цвета, а при добавлении избытка калия иодида HgI_2 растворяется, а в осадок выпадает Hg_2I_2 темно-зеленого цвета, растворимый в избытке реактива с образованием черного осадка металлической ртути:



Таким образом, если в растворе отсутствуют катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} и в значительных концентрациях Bi^{3+} и Fe^{3+} , то калия иодид будет специфическим реактивом на катионы одновалентной ртути, так как все остальные катионы не будут мешать открытию Hg_2^{2+} этим реактивом.

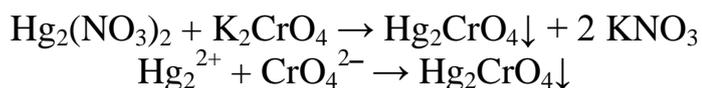
ОПЫТ: к 2-3 каплям раствора соли ртути (I) добавляют 6-8 капель раствора KI . Наблюдают образование осадка. К осадку добавляют избыток реагента для последующего растворения.

3. Металлическая медь восстанавливает ртуть из ее солей в виде металлической ртути (осадок черного цвета). Эту реакцию рекомендуют проводить капельным методом. При очень малых концентрациях Hg_2^{2+} пятно получается светло-серого цвета, так как на поверхности медной пластинки образуется амальгама меди.



ОПЫТ: каплю раствора, содержащего ионы одновалентной ртути, помещают на хорошо очищенную медную пластинку. Через несколько минут на поверхности пластинки (под каплей) образуется темно-серое пятно металлической ртути. Если полученное при этом пятно протереть тканью или бумагой, то оно обретает вид зеркала.

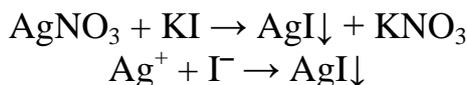
4. Калия хромат дает при нагревании с солями ртути (I) кирпично-красный осадок Hg_2CrO_4 , растворимый в азотной кислоте.



ОПЫТ: в пробирку вносят 3 – 4 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ прибавляют 1 – 2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 . Выпадает красный осадок хромата ртути (I).

Реакции обнаружения катионов серебра (Ag^+)

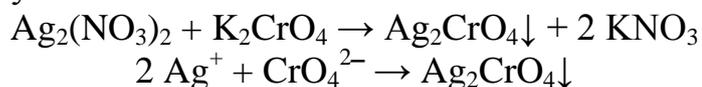
1. Калия иодид KI – дает с ионами серебра осадок бледно-желтого цвета:



Осадок нерастворим в растворе аммиака, кислотах. Открытию катиона Ag^+ данной реакцией мешают катионы Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} .

ОПЫТ: к 2-3 каплям раствора соли серебра добавляют 2-3 капли раствора KI. Наблюдают образование осадка.

2. Калия хромат при взаимодействии с солями серебра образует кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 , растворимый в азотной кислоте и NH_4OH , но нерастворимый в уксусной кислоте:



ОПЫТ: к 2-3 каплям раствора соли серебра добавляют 4-5 капель раствора калия хромата. Наблюдают выпадение осадка. Разделяют осадок на две части и проверяют растворимость его в азотной кислоте и в аммония гидроксиде.

Контрольно-аналитическая задача

Определение качественного состава смеси катионов второй аналитической группы

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов второй аналитической группы в соответствии со схемой.

Систематический ход анализа смеси катионов II аналитической группы



Форма отчета:

1. Представить описание специфических реакций катионов второй (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) аналитической группы, которое должно включать:

- уравнение реакции в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условие проведения реакций;
- результаты наблюдения (аналитический эффект реакции).

Ответ:

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

а) схема систематического анализа;

б) уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;

в) результаты выполненного анализа.

Ответ:

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Катионы 2 аналитической группы		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
KOH, NaOH			
HCl			
KI			
H₂SO₄			

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Какие специфические реакции используют для обнаружения катионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ?

Ответ:

2. Как используется в аналитической химии комплексообразование катионов d-элементов с аммиаком?

Ответ:

3. Какой метод лежит в основе систематического анализа смеси катионов второй аналитической группы?

Ответ:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 4**

**ТЕМА. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ
КАТИОНОВ ТРЕТЬЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.**

Цель занятия. Изучить качественные реакции на катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и освоить систематический анализ смеси катионов третьей аналитической группы.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури. Виды кислот и оснований. Сопряженные протолитические пары.
2. Кислотно-основные свойства растворителей. Ионное произведение воды (автопротолиз воды, константа автопротолиза). Водородный показатель – рН, как количественная мера активной кислотности водных растворов.
3. Константа кислотности и основности. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований.
4. Типы протолитических реакций: реакции нейтрализации, гидролиза, ионизации.
5. Третья аналитическая группа катионов по кислотно-основной классификации. Специфические реакции катионов.
6. Систематический анализ смеси катионов третьей аналитической группы.
7. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр.47 –56.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Учебное пособие для мед. вузов. Под ред. Е.В. Барковского – Минск, «Высшая школа», 1997 г., стр. 26;

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа

Реакции обнаружения катионов III аналитической группы

Общая характеристика группы

Гидроксиды бария, кальция, стронция являются сильными основаниями, и растворимые соли их, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются.

Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты.

Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты – трудно растворимые.

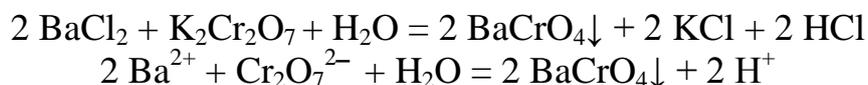
Групповым реактивом на катионы III группы является разбавленная серная кислота.

Реакции катионов бария (Ba^{2+})

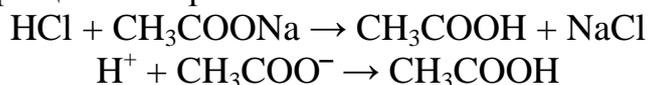
1. Калия дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с ионами бария осадок – хромат бария BaCrO_4 желтого цвета. Причиной того, что выпадает не дихромат, а бария хромат, является следующее: в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ наряду с ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ образуются и ионы CrO_4^{2-} :



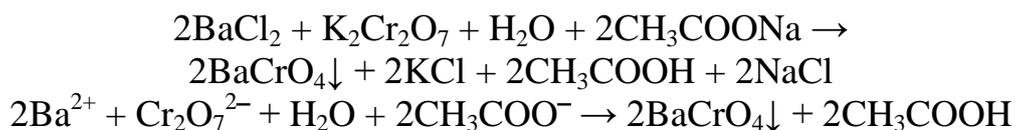
Концентрация ионов CrO_4^{2-} достаточна для того, чтобы $K_s(\text{BaCrO}_4)$ оказывалось превышенным раньше, чем достигается $K_s(\text{BaCr}_2\text{O}_7)$. Уравнение данной реакции приведено в общем виде:



Желтый осадок бария хромата растворим в минеральных кислотах (кислотах HCl , HNO_3), но нерастворим в уксусной кислоте. Так как осадок BaCrO_4 растворим в сильных кислотах (кроме серной), а при образовании осадка образуется сильная кислота (см. уравнение реакции), то для полного осаждения нужно заменить сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор ацетат натрия.

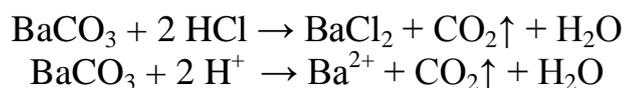
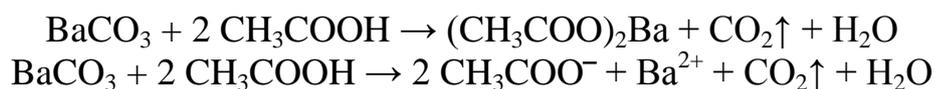
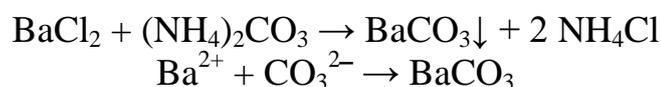


Уравнение реакции осаждения калия дихроматом в этом случае будет следующим:



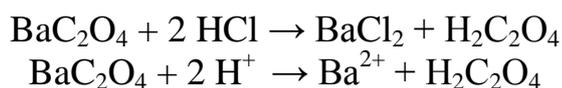
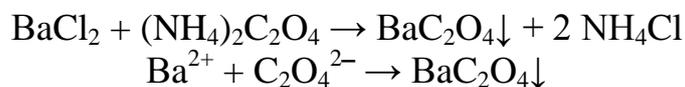
ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-5 капель натрия ацетата и 1-2 капли калия дихромата. Наблюдают образование осадка. Для ускорения образования осадка пробирку нагревают в водяной бане.

2. Аммония карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с солями бария образует аморфный белый осадок BaCO_3 , который постепенно переходит в кристаллический. Осадок бария карбоната легко растворяется в соляной, азотной и уксусной кислотах:



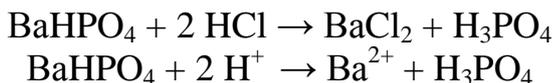
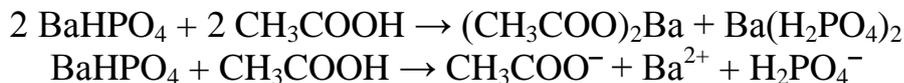
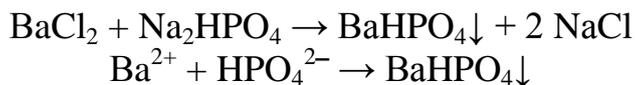
ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Наблюдают образование осадка. Осадок делят на две пробирки: в одну добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, в другую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдают растворение осадка.

3. Аммония оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами бария образует белый кристаллический осадок бария оксалата BaC_2O_4 , растворимый в соляной и азотной и нерастворимый в уксусной кислотах.



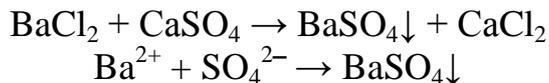
ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Наблюдают образование осадка. Осадок делят на две пробирки: в одну добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, в другую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдают растворение осадка в HCl .

4. Натрия гидроортофосфат Na_2HPO_4 образует с солями бария белый аморфный осадок BaHPO_4 , растворимый в минеральных и уксусной кислотах:



ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-4 капли раствора Na_2HPO_4 . Наблюдают образование осадка. Осадок делят на две пробирки: в одну добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, в другую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдают растворение осадка.

5. Насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовая вода) образует с ионами Ba^{2+} белый мелкокристаллический осадок бария сульфата, нерастворимый в минеральных кислотах:



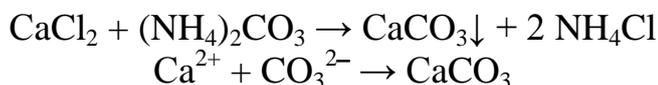
ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 2-3 капли раствора гипсовой воды. Наблюдают мгновенное образование осадка.

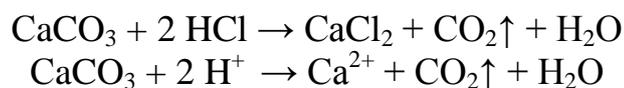
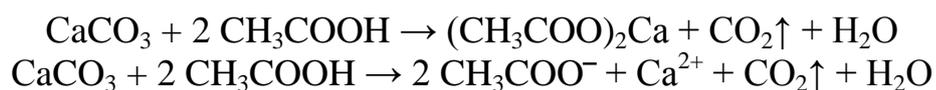
6. *Окрашивание пламени газовой горелки.* Соли и другие соединения бария при внесении их в пламя газовой горелки окрашивают его в желто-зеленый цвет.

ОПЫТ: На кончике графитового стержня (или нихромовой либо платиновой проволоочки) вносят в пламя газовой горелки кристаллики хлорида бария (или другой соли натрия). Наблюдается окрашивание пламени в желто-зеленый цвет.

Реакции катионов кальция (Ca^{2+})

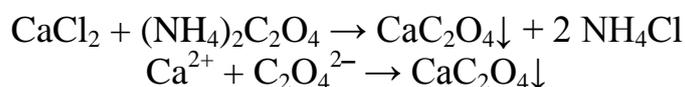
1. Аммония карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с солями кальция образует белый кристаллический осадок CaCO_3 , легко растворяющийся в соляной и уксусной кислотах:



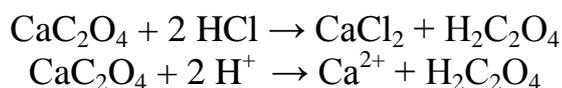


ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли кальция добавляют 3-4 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Наблюдают образование осадка. Осадок делят на две пробирки: в одну добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, в другую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдают растворение осадка.

2. Аммония оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальция оксалата.



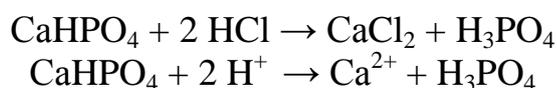
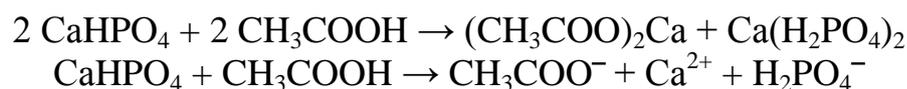
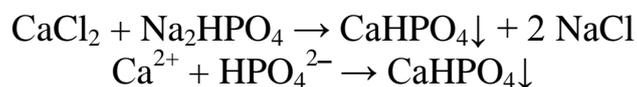
Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl , HNO_3):



Предел обнаружения кальция этой реакцией 20 мкг.

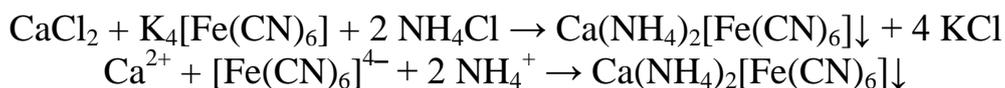
ОПЫТ: К 2-3 каплям соли кальция добавляют 2-3 капли аммония оксалата. Наблюдают образование осадка. Осадок делят на две пробирки: в одну добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, в другую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдают растворение осадка в HCl .

3. Натрия гидроортофосфат Na_2HPO_4 образует с солями кальция белый аморфный осадок CaHPO_4 , растворимый в минеральных и уксусной кислотах:



ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли кальция добавляют 3-4 капли раствора Na_2HPO_4 . Наблюдают образование осадка. Осадок делят на две пробирки: в одну добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, в другую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдают растворение осадка.

4. Калия гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли кальция-аммония гексацианоферрата (II).



Однако указанная реакция недостаточно чувствительна, предел обнаружения кальция 50 мкг. Кроме того, катионы бария (при их высокой концентрации) и стронция с калия гексацианоферратом (II) образуют аналогичный осадок при условии их длительного нагревания на кипящей бане. Поэтому указанная реакция для обнаружения Ca^{2+} широкого применения в химическом анализе не имеет.

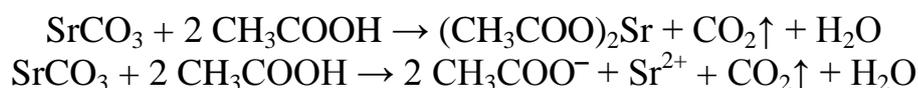
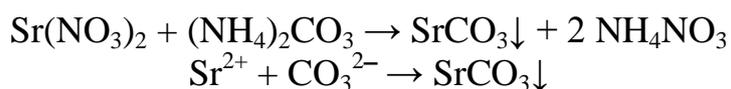
ОПЫТ: к раствору, содержащему 3-5 капель раствора соли кальция, добавляют по 3 капли растворов NH_4Cl и NH_4OH , затем приливают 5-6 капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и нагревают до кипения. Наблюдают образование осадка.

5. Окрашивание пламени газовой горелки. Соли и другие соединения кальция при внесении их в пламя газовой горелки окрашивают его в кирпично-красный цвет.

ОПЫТ: На кончике нихромовой либо платиновой проволочки, смоченной HCl , вносят в пламя газовой горелки кристаллики соли кальция или каплю раствора хлорида кальция. Наблюдается окрашивание пламени в кирпично-красный цвет.

Реакции катионов стронция (Sr^{2+})

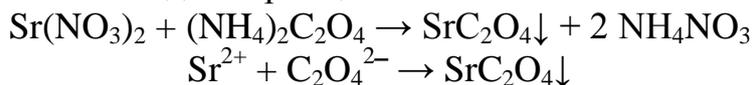
1. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает карбонат стронция в виде белого осадка, растворимого в уксусной, соляной и азотной кислотах:



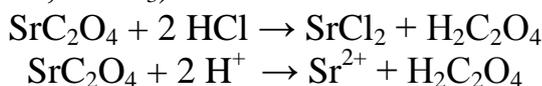


ОПЫТ: 2-3 капли раствора соли стронция помещают в пробирку и прибавляют 2-3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Наблюдают образование осадка. Осадок делят на две пробирки: в одну добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, в другую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдают растворение осадка.

2. Аммония оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами стронция образует белый мелкокристаллический осадок стронция оксалата.

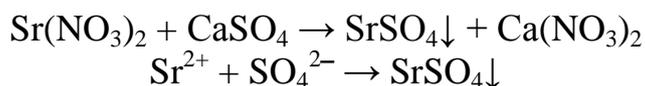


Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl , HNO_3):



ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли стронция добавляют 2-3 капли раствора аммония оксалата. Наблюдают образование осадка. Осадок делят на две пробирки: в одну добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, в другую по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдают растворение осадка в HCl .

3. Насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовая вода) образует с ионами Sr^{2+} белый осадок стронция сульфата:



Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а только небольшую муть, появляющуюся не сразу из-за образования пересыщенного раствора. Нагревание раствора ускоряет образование осадка.

ОПЫТ: К 2-3 каплям раствора соли стронция добавляют 2-3 капли раствора гипсовой воды. Раствор нагревают на водяной бане и наблюдают постепенное образование осадка.

4. **Окрашивание пламени газовой горелки.** Соли и другие соединения стронция при внесении их в пламя газовой горелки окрашивают его в карминово-красный цвет.

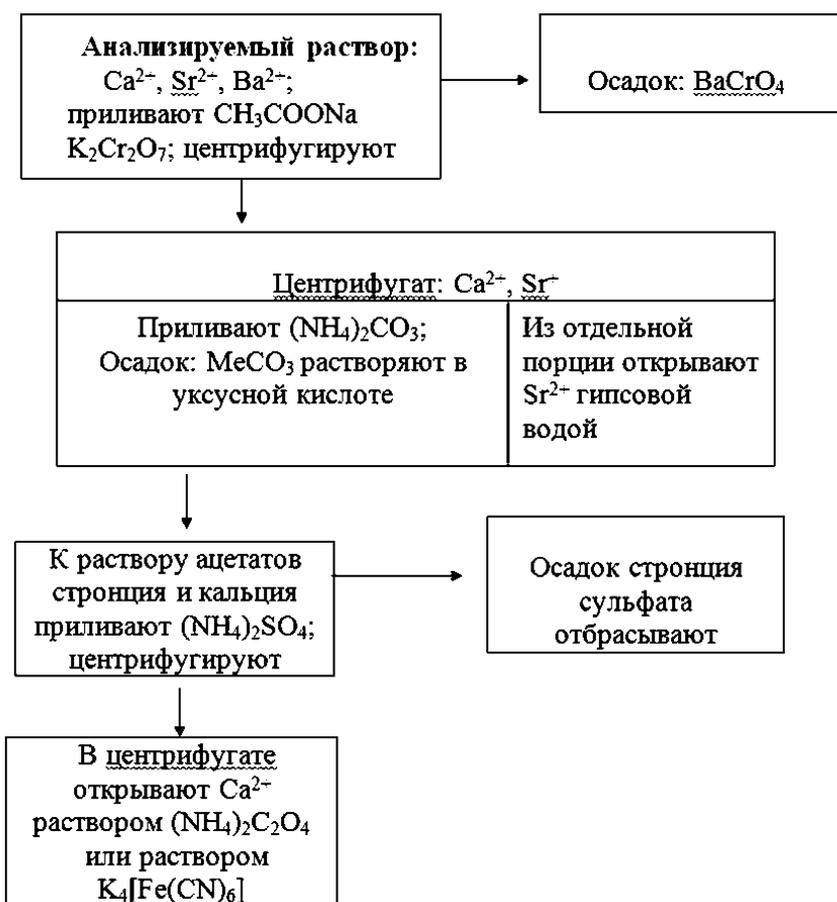
ОПЫТ: На кончике нихромовой либо платиновой проволочки вносят в пламя газовой горелки кристаллики хлорида стронция (или другой соли натрия). Наблюдается окрашивание пламени в карминово-красный цвет.

Контрольно-аналитическая задача

Определение качественного состава смеси катионов третьей аналитической группы

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов третьей аналитической группы в соответствии со схемой.

Систематический ход анализа смеси катионов III аналитической группы



Форма отчета:

1. Представить описание специфических реакций катионов третьей аналитической группы: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, которые должны включать:

- уравнение реакции в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условие проведения реакций;
- результаты наблюдения (аналитический эффект реакции).

Ответ:

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

а) схема систематического анализа;

б) уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;

в) результаты выполненного анализа.

Ответ:

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Катионы 3 аналитической группы		
	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
Насыщенный раствор CaSO ₄ (гипсовая вода)			
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃			
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄			
H ₂ SO ₄			
K ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ CrO ₄			

Na₂HPO₄			
K₄[Fe(CN)₆], NH₄Cl			
Окраска пламени горелки			

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Какое применение находят в медицине соли Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺?

Ответ:

2. Какими реакциями обнаруживают Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺?

Ответ:

3. Как можно обнаружить при совместном присутствии Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺?

Ответ:

4. Можно ли обнаружить Ba²⁺ в присутствии Ca²⁺ и Sr²⁺ реакцией с серной кислотой?

Ответ:

**Методические указания
к занятию № 5**

**ТЕМА. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
СМЕСИ КАТИОНОВ ПЕРВОЙ – ТРЕТЬЕЙ
АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП.**

Цель занятия. Научиться проводить систематический анализ смеси катионов первой, второй и третьей аналитических групп.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Определение буферных систем и их классификация.
2. Механизм действия буферных систем.
3. Расчет рН и рОН буферных систем по уравнению Гендерсона-Гассельбаха.
4. Буферная емкость и факторы, влияющие на ее величину.
5. Систематический анализ смеси катионов первой – третьей аналитических групп.
6. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

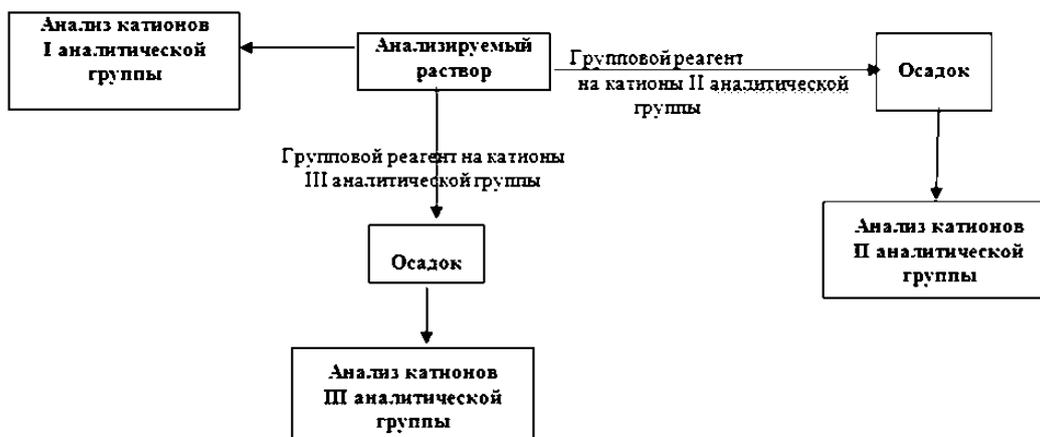
1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр. 56 - 66.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Учебное пособие для мед. вузов. Под ред. Е.В. Барковского – Минск, «Высшая школа», 1997 г. с. 5-7, 26, 44-51, 56-57, 63-64, 72, 73.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

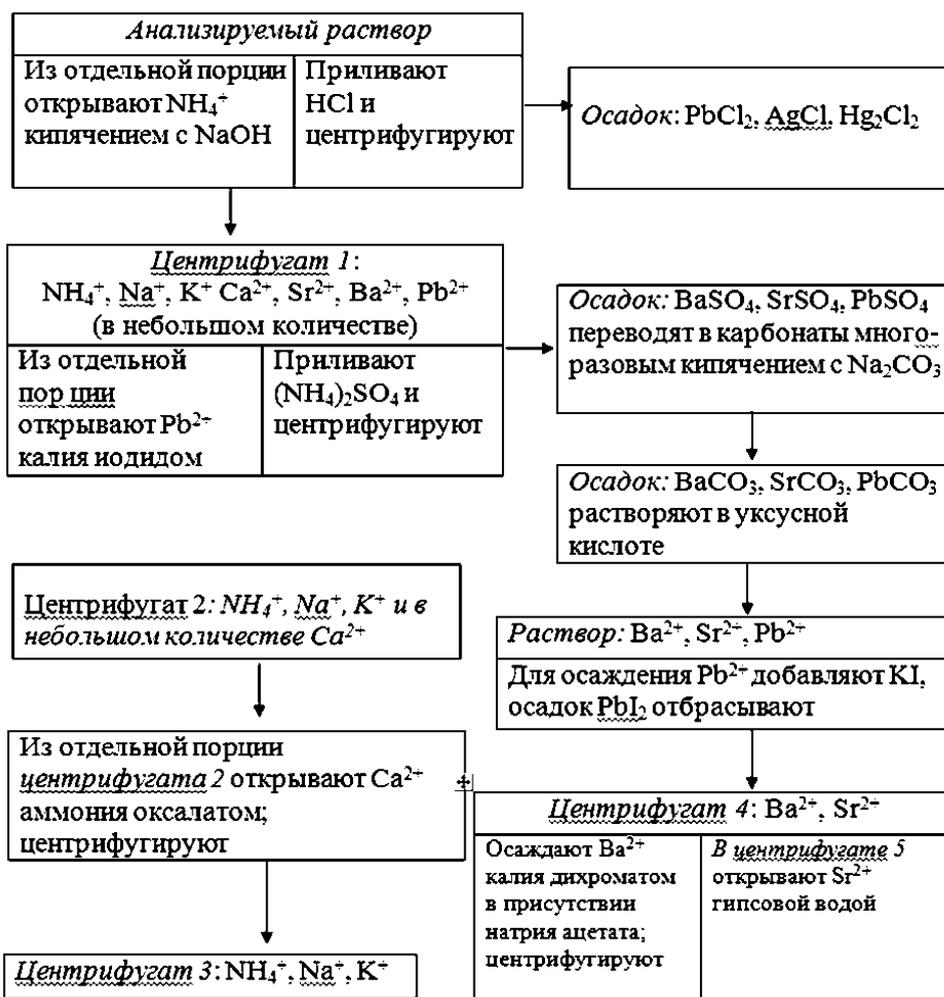
Лабораторная работа

Предлагаемый раствор содержит в своем составе один из катионов I – III аналитических групп. С помощью групповых реагентов, сперва определяем его принадлежность к соответствующей группе, после чего методом дробного анализа осуществляем идентификацию катиона.

Систематический ход анализа смеси катионов I – III аналитических групп



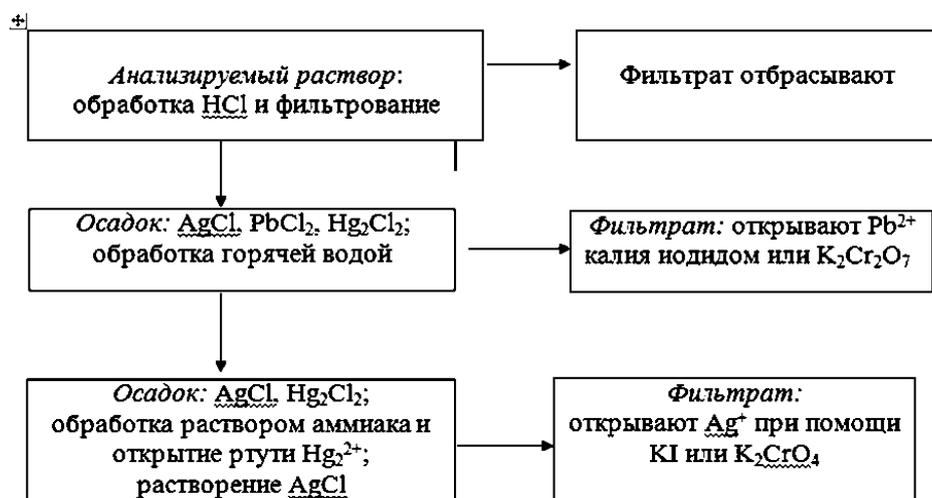
Систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп



Систематический ход анализа смеси катионов I аналитической группы



Систематический ход анализа смеси катионов II аналитической группы



Форма отчета:

1. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

а) схема систематического анализа;

б) уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;

в) результаты выполненного анализа.

Ответ:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,1 М уксусной кислоты и 0,1 М ацетата натрия ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$)

Решение:

2. Рассчитайте pH смеси 0,1 М раствора NH_3 и 0,2 М раствора NH_4NO_3 ($pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$).

Решение:

3. Как изменится рН формиатного буферного раствора, содержащего, 0,01 моль муравьиной кислоты и 0,02 моль натрия формиата при добавлении а) 0,005 моль азотной кислоты и б) 0,001 моль калия гидроксида ($pK_a(\text{НСООН}) = 3,7$)?

Решение:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 6**

**ТЕМА. РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.**

Цель занятия. Изучить качественные реакции на катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} и освоить систематический анализ смеси катионов четвертой аналитической группы.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Гидролиз солей как частный случай протолитических реакций. Виды гидролиза.
2. Константа и степень гидролиза.
3. Факторы, влияющие на гидролиз солей.
4. Расчёт рН в растворах гидролизующихся солей.
5. Четвертая аналитическая группа катионов по кислотно-основной классификации. Специфические реакции катионов.
6. Систематический анализ смеси катионов четвертой аналитической группы.
7. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

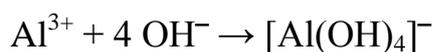
1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр. 86 – 93.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Учебное пособие для мед. вузов. Под ред. Е.В. Барковского – Минск, «Высшая школа», 1997 г., с. 27, 30, 35, 36;
4. Основы аналитической химии: Практическое руководство. Под ред. Ю.А. Золотова – М., «Высшая школа», 2001 г., с. 36-45, 47-49.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

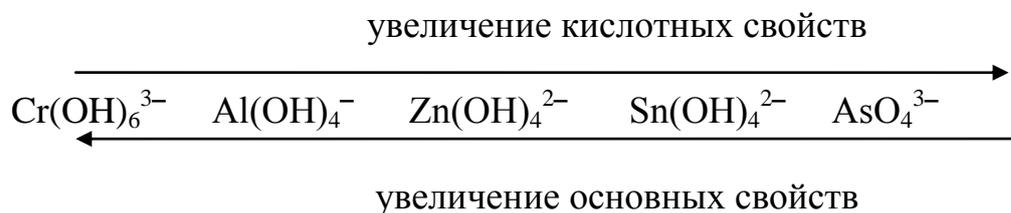
Лабораторная работа
Реакции обнаружения катионов IV аналитической группы

Общая характеристика группы

Для катионов четвертой группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:

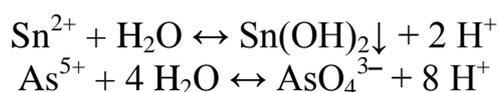


Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:

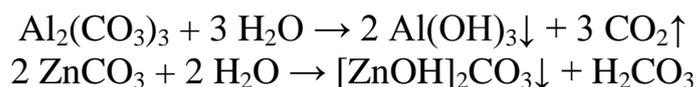


Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и, в значительной степени, сурьмы). Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли мышьяка и олова. Поэтому олово и мышьяк в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом, солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок соответствующих гидроксидов, а мышьяк – в форму кислотного остатка AsO_3^{3-} или, соответственно, AsO_4^{3-} :



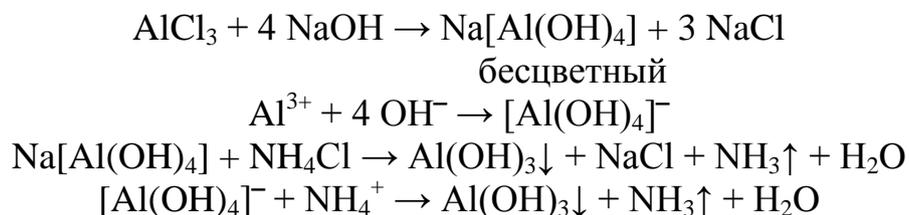
Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени, подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:



На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общепроаналитических. Из всех этих катионов практически наиболее трудными для обнаружения представляются катионы алюминия.

Реакции катионов алюминия (Al^{3+})

1. Кристаллический аммония хлорид NH_4Cl или насыщенный раствор этой соли, взятый в избытке, осаждает $\text{Al}(\text{OH})_3$ из щелочного раствора, содержащего гидроксокомплекс (гидроксокомплекс получается при прибавлении раствора щелочи к раствору соли Al^{3+} до полного растворения выпадающего осадка):



При этом $\text{Al}(\text{OH})_3$ в присутствии NH_4Cl не растворяется, т.к. $K_S(\text{Al}(\text{OH})_3)$ – величина сравнительно небольшая.

ОПЫТ: В пробирку помещают 5 капель раствора соли алюминия и прибавляют по каплям раствор NaOH до полного растворения осадка. Затем к раствору образовавшегося гидроксокомплекса добавляют насыщенный раствор NH_4Cl . Раствор нагревают до полного удаления аммиака.

2. Ализарин в аммиачной среде образует с катионом алюминия нерастворимое в воде и уксусной кислоте соединение "алюминиевый лак", обладающее характерной оранжево-красной, а при значительных концентрациях катионов алюминия – яркой малиновой окраской. Предельная минимальная концентрация алюминия 10 мг/л.

Реакция катионов алюминия с ализарином хотя и очень характерна, но не специфична, т.к. катионы хрома, цинка, олова, железа, бария, меди и др. также образуют с ализарином нерастворимые окрашенные лаки. Однако маскирующее действие других катионов можно устранить, выполняя реакцию капельным способом.

ОПЫТ:

а) *капельный метод*: на полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а затем в центр полученного пятна наносят каплю исследуемого раствора. Полученное новое пятно состоит из окрашенного осадка в центре и водянистого бесцветного периферийного кольца. В этом кольце содержится основная часть алюминия. Полученное пятно обрабатывают парами аммиака, при этом алюминий переходит в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Затем водянистое пятно (периферию пятна) смачивают раствором ализарина (прочеркивают капилляром) и снова подвергают обработке аммиаком, при этом на фиолетовом фоне вокруг центрального пятна образуется оранжево-красная зона, указывающая на наличие в ней алюминия. Особенно отчетливый оранжево-красный цвет эта зона приобретает, если бумагу высушить, т.к. при

высушивании фиолетовый фон ее, обусловленный ализарином аммония, исчезает, разлагаясь на ализарин и аммиак.

б) *пробирочный метод*: к 1-2 каплям раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ добавляют 1-2 капли раствора соли алюминия, 1-2 капли раствора аммиака и 2-3 капли ализарина. Наблюдают красную окраску «алюминиевого лака».

Реакции катионов хрома (Cr^{3+})

Окисление катионов хрома Cr^{3+} до хромат- и дихромат-ионов (CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ и далее, до пероксида хрома CrO_5 (или, что тоже, до соответствующих ей надхромовых кислот: H_2CrO_6 , $H_2Cr_2O_{12}$, H_6CrO_{10} и т.п.) является наиболее характерной и в тоже время специфической реакцией на катионы хрома, дающей возможность открывать их в присутствии всех других катионов. Первые из этих ионов (CrO_4^{2-}) обладают желтой окраской, вторые ($Cr_2O_7^{2-}$) – оранжевой, а пероксид хрома CrO_5 и соответствующие ей надхромовые кислоты имеют интенсивно-синюю окраску.

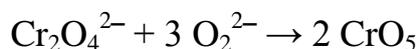
Окисление хрома можно вести как в кислой, так и в щелочной среде.

Окислительный потенциал хрома в щелочной среде ($\varphi^\circ CrO_4^{2-}/Cr(OH)_4^-$) равен 0,12 В, а в кислой среде ($\varphi^\circ Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$) – +1,36 В.

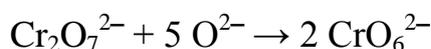
Следовательно, в качестве окислителя для катионов хрома в щелочной среде могут служить хлорная и бромная вода, аммония персульфат, калия перманганат, водорода пероксид и другие вещества, окислительный потенциал которых в этой среде больше 0,12 В.

Наиболее же употребительных в лабораторной практике веществ, обладающих окислительным потенциалом выше +1,36 В (в кислой среде), немного: калия перманганат и аммония персульфат.

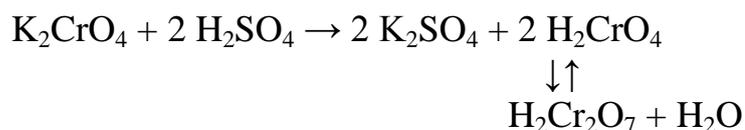
Процесс образования хрома пероксида CrO_5 или, соответствующих ей надхромовых кислот (CrO_6^{2-} , $(CrO_6)_2^{2-}$ и т.п.), протекает только через дихромат-ионы и с участием активного (двухзарядного) кислорода:



или

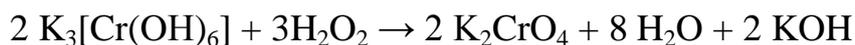
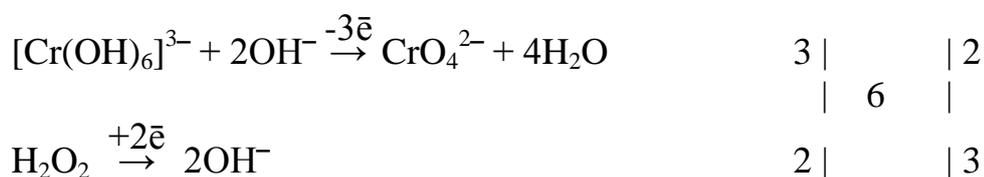
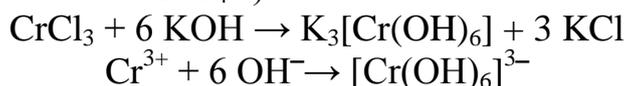


Следовательно, этот процесс протекает только в кислой среде, так как лишь кислая среда обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования дихромат-ионов:



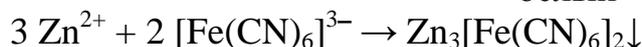
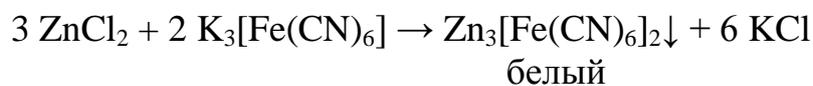
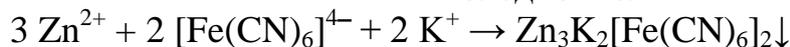
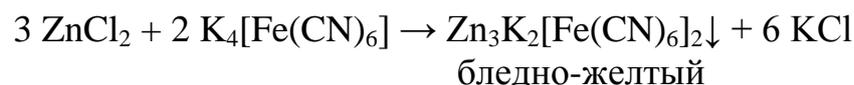
В качестве общепотребительного окислителя при этом применяется водорода пероксид, который при восстановлении обеспечивает выделение активного кислорода и создает соответствующие условия для процесса образования надхромовых кислот.

ОПЫТ: К 4-5 каплям раствора соли хрома приливают небольшой избыток едкой щелочи, 1-2 капли водорода пероксида и в течение 1-2 мин. нагревают до кипения, после чего его фильтруют. Фильтрат приобретает желтый цвет (окраска аниона CrO_4^{2-}):



Реакции катионов цинка (Zn^{2+})

1. Калия гексацианоферрат (II) и калия гексацианоферрат (III) образуют осадки с катионом цинка в виде соответствующих цианидных солей



Осадки калия-цинка гексацианоферрата (II) и цинка гексацианоферрата (III) в воде и разбавленных кислотах практически нерастворимы, вследствие чего реакции катионов цинка с растворами калия гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) дают возможность открывать ничтожно малые концентрации катионов.

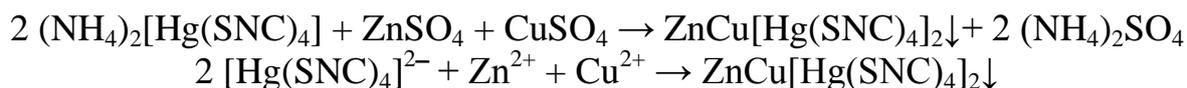
Открытию цинка этими реакциями мешают катионы олова, так как соли олова в ацетатной среде и тем более в присутствии калия гексацианоферрата (II) и калия гексацианоферрата (III) легко подвергаются гидролизу.

ОПЫТ: К 4-5 каплям раствора цинка добавляют 4-5 капель соответствующих реагентов. Наблюдают образование осадка.

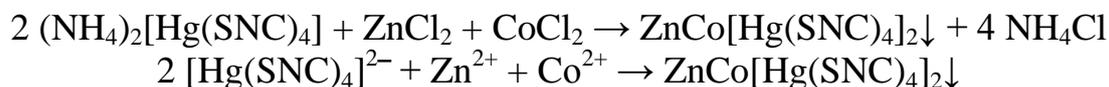
2. Открытие цинка в виде «РИНМАНОВОЙ ЗЕЛЕНИ»

ОПЫТ: Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, затем сжигают. При наличии в растворе катионов цинка, образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску (ринмановая зелень), которая обусловливается образованием кобальта цинката CoZnO_2 , обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , маскирующие своей окраской цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысокая – не менее 100 мг/л цинка.

3. Аммония тетрароданомеркурат (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$ в присутствии ионов меди с катионами цинка в кислой среде образует оливково-зеленый осадок тетрароданомеркуратов меди и цинка:



В присутствии же ионов кобальта этот реактив с катионами цинка образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуратов кобальта и цинка:



Ни один из катионов группы амфотерных гидроксидов при любой их концентрации не мешает открытию цинка этой реакцией. Предельная открываемая концентрация цинка для этой реакции равна около 100 мг/л.

Из катионов других групп открытию этой реакцией мешают Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Mn^{2+} в том случае, если их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию открываемых катионов Zn^{2+} .

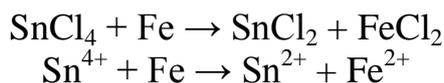
ОПЫТ: В 2 пробирки с 3-5 каплями раствора соли цинка приливают по несколько капель серной кислоты, затем в одну из них добавляют 1-2 капли раствора соли Cu^{2+} , а в другую – 1-2 капли соли Co^{2+} и в каждую по несколько капель аммония тетрароданомеркурата. Наблюдают выпадение кристаллических осадков.

Эти реакции при открытии катионов цинка можно проводить капельным методом. Для этого на фарфоровую пластинку наносят каплю исследуемого раствора (подкисленного серной кислотой), затем каплю 0,1%-го раствора CuSO_4 или 0,02%-го раствора CoCl_2 и каплю реактива. На пластинке

образуются соответствующие осадки тетрароданомеркуратов цинка и меди или, соответственно, цинка и кобальта.

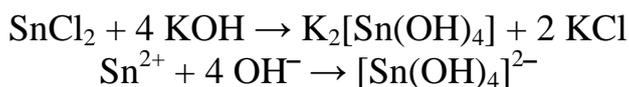
Реакции катионов олова (Sn^{2+})

Из общепроаналитических реакций практически ни одна не используется при открытии катионов олова из его раствора. Открытие их производится специфическими реакциями, используя при этом, главным образом, восстановительные свойства двухвалентного олова ($\varphi^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = + 0,20 \text{ В}$), а также высокую гидролизуемость солей четырехвалентного олова. При этом естественно, что при открытии катионов олова, основанном на их восстановительных свойствах, олово в растворе должно быть двухвалентным. Поэтому прежде, чем проводить ту или иную окислительно-восстановительную реакцию с этими катионами раствор должен быть предварительно обработан при нагревании в солянокислой среде железными опилками (или стружкой), которые восстанавливают четырехвалентное олово до двухвалентного:



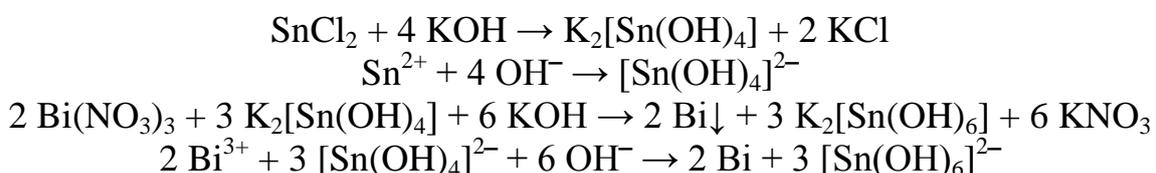
Наоборот, если требуется окислить двухвалентное олово в четырехвалентное, то достаточно для этого к раствору прилить несколько капель водород пероксида или хлорной воды и подогреть. При этом Sn^{2+} немедленно окисляется в Sn^{4+} .

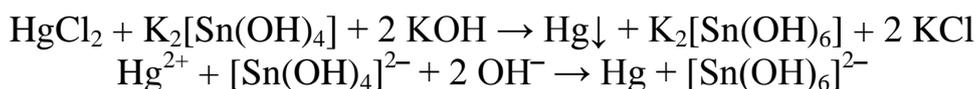
Восстановление двухвалентным оловом рекомендуется всегда проводить в щелочной среде, т.е. переводя его предварительно в $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -ионы:



так как восстановительный потенциал системы $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Sn}^{4+}$ значительно выше, чем потенциал системы $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$.

1. Восстановление двухвалентным оловом солей висмута и ртути. Если к щелочному раствору солей двухвалентного олова прилить небольшое количество какой-либо соли висмута или ртути (BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и т.п.), то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадут осадки: бархатисто-черный – металлического висмута или темно-серый – металлической ртути:





Ни один из катионов четвертой группы не мешает открытию этим способом. Из катионов других групп открытию этим способом мешают только ионы трехвалентной сурьмы Sb^{3+} , так как они тоже восстанавливают висмут и ртуть из их солей.

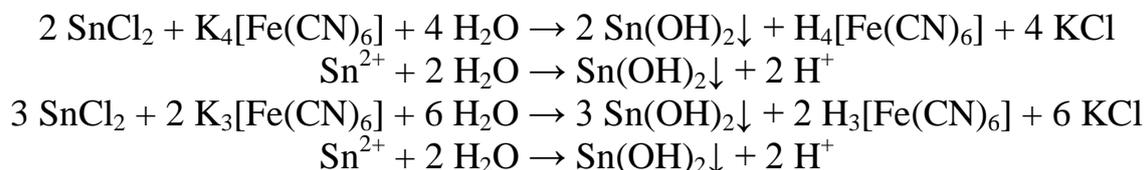
Однако если производить эту реакцию капельным способом, в присутствии анилина, то открытие олова при этом можно производить и при наличии в растворе ионов сурьмы. Открытие Sn^{2+} при помощи Bi^{3+} или Hg^{2+} с анилином капельным методом можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

ОПЫТ:

а) *пробирочный метод*: к 3-5 каплям раствора соли Sn^{2+} приливают 1-2-кратный избыток едкой щелочи и фильтруют в раствор соли Bi^{3+} или Hg^{2+} . Наблюдают выпадение осадков.

б) *капельный метод*: полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором соли висмута или ртути, высушивают, помещают на нее каплю раствора соли олова (II). Через некоторое время под каплей раствора появляется темное пятно (выделение металлического висмута или, соответственно, ртути).

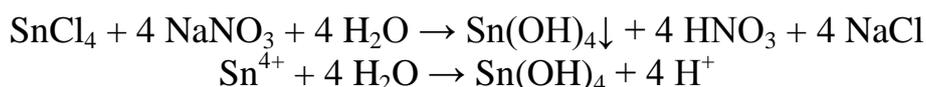
2. Калия гексацианоферрат (II) и калия гексацианоферрат (III) с катионом олова Sn^{2+} образуют белые осадки олова (II) гидроксида:



ОПЫТ: К 4-5 каплям раствора соли олова (II) добавляют 4-5 капель соответствующих реагентов. Наблюдают образование осадка.

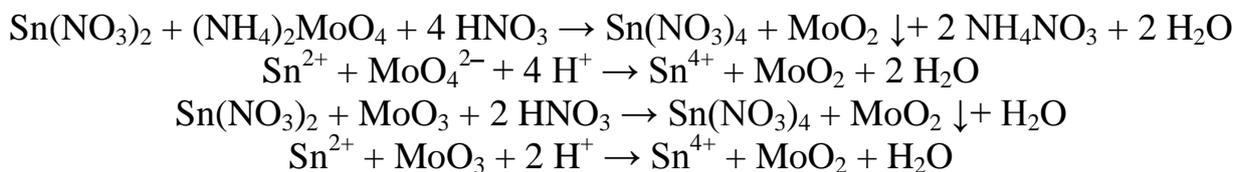
3. Гидролиз солей олова.

Наиболее полно протекает гидролиз четырехвалентного олова при нагревании в присутствии нитратных или сульфатных солей:



ОПЫТ: К 5-6 каплям раствора соли олова (II) приливают небольшое количество раствора натрия нитрата или натрия сульфата и водород пероксида (для окисления Sn^{2+} до Sn^{4+}) и слегка нагревают. При образовании в растворе катионов олова (IV), они выпадают в виде белого аморфного осадка.

4. При действии на кислый раствор солей двухвалентного олова, так называемой, молибденовой жидкостью (нитратный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) или, лучше аммония фосфоро-молибдатом (нитратный раствор $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$) при высоких концентрациях реагентов и большом избытке Sn^{2+} шестивалентный молибден восстанавливается до четырехвалентного с образованием темного осадка молибдена (IV) оксида:



При малых концентрациях катионов олова или молибдат-ионов, а также при избытке Mo^{6+} по сравнению со Sn^{2+} раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет, так как Sn^{2+} , окисляясь до Sn^{4+} , восстанавливает шестивалентный молибден, при этих условиях до соединений, соответствующих, главным образом, пятивалентному молибдену, обладающих синей и зеленой окраской (образуется так называемая "молибденовая синь").

Следует отметить, что "молибденовая синь", полученная взаимодействием молибденовой жидкости с Sn^{2+} , очень неустойчива; через 2-3 минуты после ее появления окраска раствора уже исчезает. Однако если в растворе имеются ионы мышьяка, то в их присутствии "синь" устойчива, и окраска раствора сохраняется довольно продолжительное время. Если вместо молибденовой жидкости пользоваться аммония фосфоро-молибдатом, то полученная при этом окраска раствора ("молибденовая синь") довольно устойчива и в отсутствие ионов мышьяка.

Эта реакция является чрезвычайно чувствительной и специфической на двухвалентное олово и ею можно открывать Sn^{2+} в присутствии (без удаления из раствора) не только катионов четвертой группы, но и катионов всех других аналитических групп (включая и Sb^{3+}). Предельная открываемая концентрация олова этой реакцией равна 2-3 мг/л.

ОПЫТ: Реакцию проводят капельным методом. Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора аммония фосфоро-молибдата, а затем на нее – каплю раствора соли олова (II), которая окрашивается в синий цвет.

Контрольно-аналитическая задача

Определение качественного состава смеси катионов четвертой аналитической группы

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов четвертой аналитической группы

Систематический анализ смеси катионов IV аналитической группы



Форма отчета:

1. Представить описание специфических и характерных реакций катионов четвертой аналитической группы: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , которые должны включать:

- а) уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- б) условия проведения реакций;
- в) результаты наблюдений (аналитический эффект реакции).

Ответ:

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

- а) схема систематического анализа;

б) уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;

в) результаты выполненного анализа.

Ответ:

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Катионы 4 аналитической группы			
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}
КОН или NaOH				
H_2O_2 в щелочной среде				
Ализарин				
$NaNO_3$ или Na_2SO_4				

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Какое применение находят в медицине соединения катионов IV аналитической группы?

Ответ:

**Методические указания
к занятию № 7**

**ТЕМА. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ПЯТОЙ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.**

Цель занятия. Изучить качественные реакции на катионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} и освоить систематический анализ смеси катионов пятой аналитической группы.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Условия образования и растворения осадков. Произведение растворимости.
2. Полнота осаждения. Факторы, влияющие на смещение гетерогенного равновесия: температура, ионная сила раствора, pH, процессы окисления-восстановления и комплексообразования.
3. Практическое значение процессов осаждения – растворения и их роль в анализе. Осаждение как метод концентрирования. Реагенты-осадители общего назначения: групповые, избирательные, специфические.
4. Пятая аналитическая группа катионов по кислотно-основной классификации. Специфические реакции катионов.
5. Систематический анализ смеси катионов пятой аналитической группы.
6. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр. 96 – 116.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Учебное пособие для мед. вузов. Под ред. Е.В. Барковского – Минск, «Высшая школа», 1997 г., стр. 25, 37, 57, 65-67.

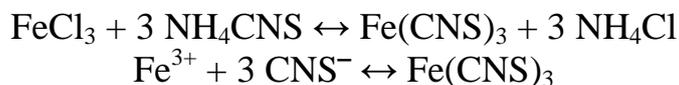
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа

Реакции обнаружения катионов V аналитической группы

Реакции катионов железа (III)

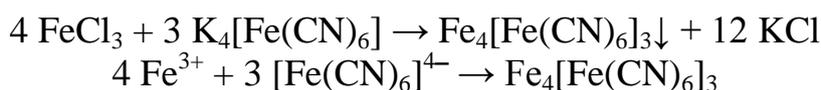
1. Аммония роданид NH_4CNS или калия KCNS с катионами Fe^{3+} образует железа (III) роданид, раствор которого обладает интенсивной кроваво-красной окраской:



Этой реакцией Fe^{3+} может быть обнаружен в присутствии любых катионов. Предельная открываемая концентрация Fe^{3+} этой реакцией 10 мг/л.

ОПЫТ: К 3-5 каплям раствора соли железа (III) добавляют 1-2 капли аммония роданида. Наблюдают появление интенсивной окраски раствора.

2. Калия гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровавая соль) образует с катионами трехвалентного железа темно-синий осадок берлинской лазури:



Обнаружению катионов Fe^{3+} данной реакцией мешают Mn^{2+} (грязно-белый осадок), V^{3+} (бело-желтый осадок), Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

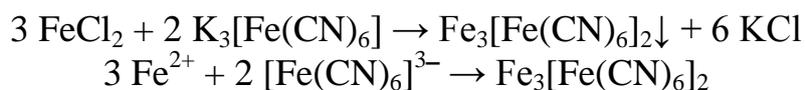
При действии данным реагентом на раствор соли железа (III) появляется голубой осадок, что не является доказательством образования берлинской лазури.

Предельная открываемая концентрация катионов железа равна 30 мг/л.

ОПЫТ: К 3-5 каплям раствора соли железа (III) добавляют 1-2 капли раствора желтой кровавой соли. Наблюдают выпадение осадка берлинской лазури.

Реакции катионов железа (II)

1. Калия гексацианоферрат железа (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровавая соль) образует с катионами Fe^{2+} осадок турнбулевой сини:



Обнаружению катионов Fe^{2+} данной реакцией мешают Mn^{2+} (бурый осадок), V^{3+} (горчичный осадок), Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

При действии данным реагентом на раствор соли железа (II) появляется темно-зеленый осадок, что не является доказательством образования турнбулевой сини.

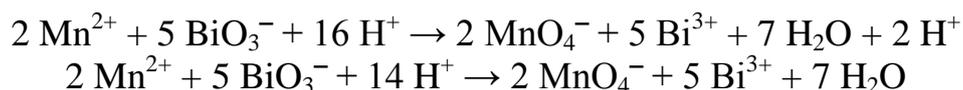
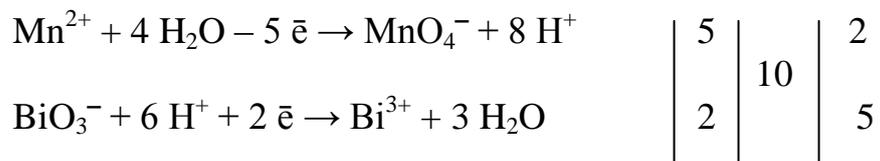
Предельная открываемая концентрация катионов железа равна 30 мг/л.

ОПЫТ: К 3-5 каплям раствора соли железа (III) добавляют 1-2 капли раствора красной кровяной соли. Наблюдают выпадение осадка турнбулевой сини.

Реакции катионов марганца (Mn^{2+})

Наиболее характерной реакцией на Mn^{2+} , дающей возможность обнаруживать его следы даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является реакция окисления до перманганат-иона MnO_4^- , обладающего интенсивной малиновой окраской. Для этого применяются различные окислители (PbO_2 , $NaBiO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$ и другие), окислительный потенциал которых выше 1,52 В.

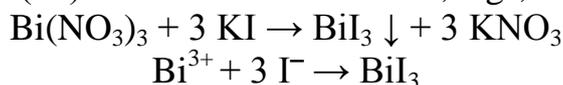
Окисление Mn^{2+} натрия висмутатом протекает по уравнению:

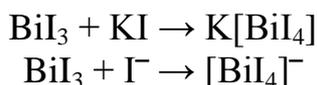


ОПЫТ: В пробирку кладут небольшое количество (взятое на кончике шпателя) порошка $NaBiO_3$, приливают 5-6 мл 2 н. HNO_3 и 1-2 капли раствора соли марганца (II). Наблюдают окрашивание раствора в малиновый цвет.

Реакции катионов висмута (Bi^{3+})

1. При взаимодействии солей висмута (III) с небольшим количеством раствора KI выпадает черный осадок, растворяющийся в избытке реагента. Образующаяся комплексная соль окрашивает раствор в красновато-желтый цвет. Предельная открываемая концентрация Bi^{3+} этой реакцией равна 50 мг/л. Обнаружению висмута (III) мешают катионы Fe^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.

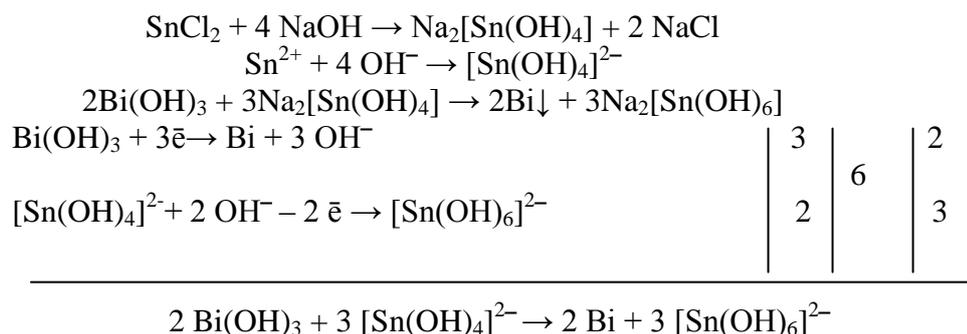




ОПЫТ: К 3-5 каплям раствора соли висмута добавляют 1-2 капли раствора калия иодида. Наблюдают образование осадка, который затем растворяют в избытке KI.

2. Восстановление катионов Bi^{3+} до металлического висмута.

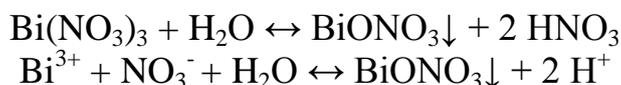
Если к раствору соли висмута прилить небольшое количество щелочного раствора соли двухвалентного олова, то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадет бархатисто-черный осадок металлического висмута:



Обнаружению мешают катионы железа (III) при их высокой концентрации в растворе.

ОПЫТ: К свежеприготовленному раствору SnCl_2 приливают KOH или NaOH до растворения образующегося вначале осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Затем к полученному раствору $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ приливают раствор соли висмута. Наблюдают образование осадка.

3. Гидролиз солей висмута протекает сравнительно легко и сопровождается образованием белого осадка висмутила:



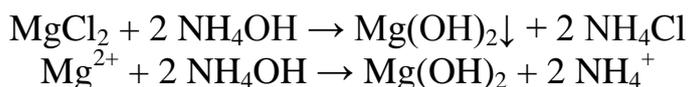
Предельная открываемая концентрация висмута реакцией гидролиза его солей зависит от кислотности среды. В нейтральной среде она составляет 100-150 мг/л. Мешают катионы Sn^{2+} , Fe^{3+} .

ОПЫТ: Исследуемый раствор в 3-4 раза разбавляют водой. Наблюдают образование белого осадка.

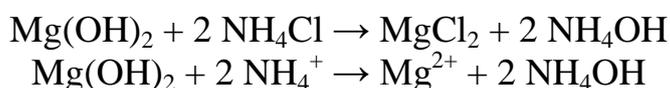
Реакции катионов магния (Mg^{2+})

1. Образование магния-аммония фосфата $MgNH_4PO_4$. Предельная открываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л. Данная реакция на катион магния не является специфической и позволяет обнаруживать его только после выделения из смеси других катионов.

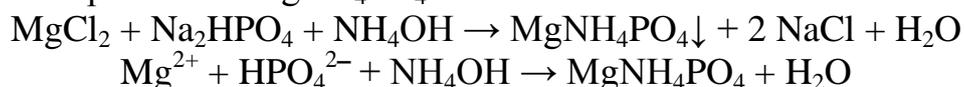
ОПЫТ: К раствору соли магния приливают NH_4OH до прекращения образования осадка магния гидроксида:



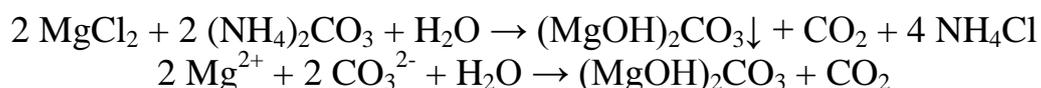
Затем сюда же приливают раствор NH_4Cl до полного растворения полученного магния гидроксида:



К полученному аммонийному раствору магниевой соли по каплям приливают разбавленный раствор Na_2HPO_4 . При этом из раствора выпадают мелкие белые кристаллы $MgNH_4PO_4$:



2. Образование магния гидроксокарбоната $(MgOH)_2CO_3$. Магния гидроксокарбонат выпадает из раствора в виде белого аморфного осадка. Приведенная реакция на катион магния не является специфической и позволяет обнаруживать данный катион только после его выделения из смеси других катионов.



Контрольно-аналитическая задача

Определение качественного состава смеси катионов четвертой аналитической группы

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов четвертой аналитической группы.

Систематический анализ смеси катионов V аналитической группы



Форма отчета:

1. Представить описание специфических и характерных реакций катионов пятой аналитической группы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , которое должно включать:

- а) уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- б) условия проведения реакций;
- в) результаты наблюдений (аналитический эффект реакции).

Ответ:

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

а) схема систематического анализа;

б) уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;

в) результаты выполненного анализа.

Ответ:

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Катионы 5 аналитической группы				
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Bi^{3+}
КОН или NaOH					
NH_4CNS или KCNS					
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,					
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$					
NaBiO_3, HNO_3					
KI					
SnCl_2, NaOH					

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Какое применение находят в медицине соединения Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} ?

Ответ:

2. Как отделить а) Mg^{2+} от Mn^{2+} , б) Fe^{3+} от Bi^{3+} ?

Ответ:

3. Как обнаружить а) Mg^{2+} в присутствии Fe^{3+} , б) Mn^{2+} в присутствии Fe^{2+} ?

Ответ:

4. Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} .

Ответ:

5. Выпадет ли осадок бария сульфата при сливании равных объемов миллимолярных растворов бария хлорида и серной кислоты $K_S(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$?

Ответ:

6. Рассчитайте растворимость SrCO_3 при стандартных условиях $K_s(\text{SrCO}_3) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Ответ:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 8**

**ТЕМА. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ ШЕСТОЙ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.**

Цель занятия. Изучить качественные реакции на катионы Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и освоить систематический анализ смеси катионов шестой аналитической группы.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Шестая аналитическая группа катионов по кислотно-основной классификации. Специфические реакции катионов.
2. Систематический анализ смеси катионов шестой аналитической группы.
3. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр.116 - 137.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пособие /Е.В. Барковский, С.В. Ткачев, Г.Э. Атрахимович и др.; Под общ. ред. Е.В. Барковского. – Мн.: Выш. шк.,1997.– с. 34, 36, 38, 63, 67-70.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа

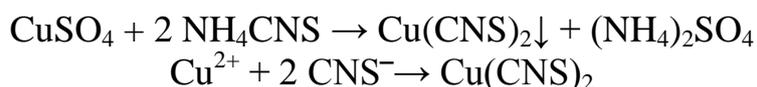
Реакции обнаружения катионов VI аналитической группы

Общая характеристика группы

К шестой аналитической группе катионов относятся Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Из характеристики катионов данной группы известно, что все они со щелочами образуют осадки, растворимые в избытке водного аммиака с образованием соответствующих комплексных солей – аммиакатов.

Реакции катионов меди (Cu^{2+})

1. При взаимодействии с аммония роданидом NH_4CNS катионы меди (II) образуют черный осадок:



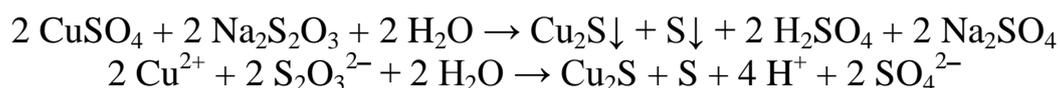
Осадок постепенно белеет вследствие его разложения:



Предельная открываемая концентрация катионов меди этой реакцией меньше 1 мг/л. Другие катионы VI группы не мешают открытию Cu^{2+} этой реакцией.

ОПЫТ: в пробирку вносят 3 – 5 капель раствора соли меди (II) и прибавляют по каплям разбавленный раствор роданида аммония NH_4CNS при перемешивании смеси. Наблюдается выделение черного осадка $\text{Cu}(\text{CNS})_2$, который постепенно белеет вследствие его разложения.

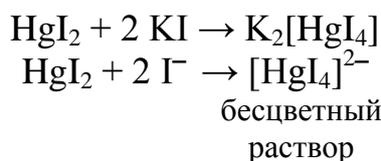
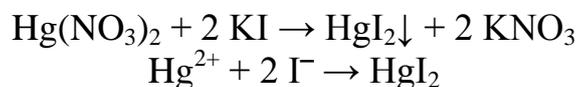
2. При взаимодействии с натрия тиосульфатом выпадает бурый осадок Cu_2S . Реакция протекает в кислой среде при нагревании.



ОПЫТ: в пробирку вносят 3 – 4 капли раствора соли меди (II), 2 – 3 капли разбавленного раствора H_2SO_4 и несколько кристалликов тиосульфата натрия. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь $\text{Cu}_2\text{S}\downarrow$ и $\text{S}\downarrow$.

Реакции катионов ртути (Hg^{2+})

Реагентом на Hg^{2+} является KI, образующий ярко-красный осадок HgI_2 , растворимый в избытке реагента:



Применяя микроспособы, можно использовать эту реакцию для открытия Hg^{2+} в присутствии всех катионов любых аналитических групп.

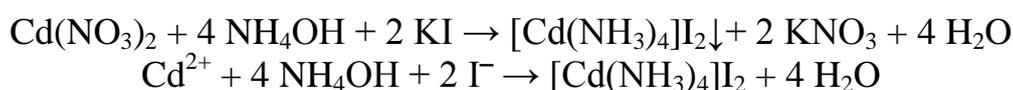
Один из микроспособов заключается в том, что в раствор осторожно погружают кончик стеклянной палочки, смоченной раствором KI, при этом

вокруг палочки образуется яркое оранжево-красное кольцо HgI_2 , которое очень быстро исчезает.

ОПЫТ: в пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли ртути (II) и прибавляют каплю разбавленного (5%) раствора иодида калия. Выпадает красный осадок йодида ртути (II) $\text{HgI}_2\downarrow$, который при избытке йодид-ионов (при встряхивании) растворяется с образованием тетраयोмеркурата (II)-иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Реакции катионов кадмия (Cd^{2+})

Катионы кадмия с избытком KI и NH_4OH образуют белый осадок комплексной соли $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$:

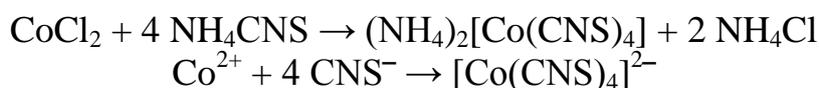


Открытию Cd^{2+} этой реакцией не мешают ни один из других катионов. Открываемая концентрация составляет не менее 50-100 мг/л.

ОПЫТ: в пробирку вносят 5 – 6 капель раствора соли кадмия (II) и прибавляют по каплям разбавленный водный раствор аммиака (10 капель) при перемешивании смеси. Затем по каплям добавляю раствор KI. Наблюдается образование белого осадка комплексной соли $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2\downarrow$.

Реакции катионов кобальта (Co^{2+})

Обнаружению Co^{2+} аммония роданидом мешают катионы Fe^{3+} , Bi^{3+} . Однако этого можно избежать, если выполнить реакцию капельным методом.



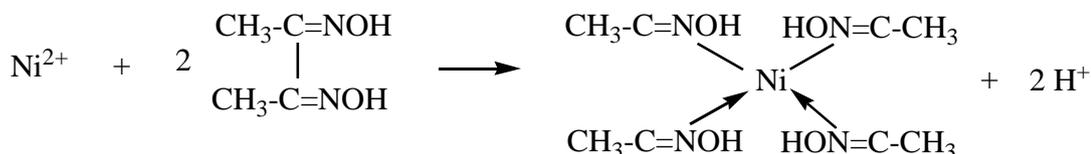
ОПЫТ: а) *пробирочный метод:* к 3-4 каплям раствора соли Co^{2+} , приливают избыток концентрированного раствора NH_4CNS и по 5 капель амилового спирта и этилового эфира. После отстаивания раствора на его поверхности наблюдают темно-синий спирто-эфирный слой, окраска которого обусловлена наличием недиссоциированных молекул $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

б) *капельный метод:* на фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора NH_4CNS , 1 каплю исследуемого раствора и снова 1 каплю NH_4CNS . Обработывают смесь парами аммиака и высушивают. При наличии в растворе кобальта, высушенное пятно приобретает интенсивно-синюю окраску по периферии.

Реакции катионов никеля (Ni^{2+})

1. Специфическим реактивом на катион Ni^{2+} является диметилглиоксим (реактив Л.А. Чугаева).

В результате этой реакции образуется внутрикомплексная соль диметилглиоксимины никеля, обладающая характерной ало-красной окраской:



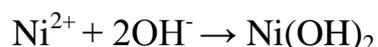
Эта реакция легко протекает в аммиачной среде, когда никель предварительно переведен в комплексный аммиакат.

При добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору соли никеля выпадает ало-красный осадок комплексной соли.

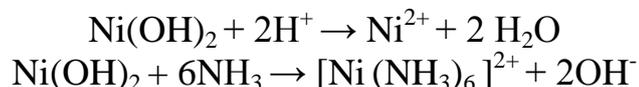
Обнаружению катиона Ni^{2+} этой реакцией мешают только катионы Fe^{2+} , которые легко перевести в Fe^{3+} окислением водорода пероксидом. Предельная открываемая концентрация Ni^{2+} диметилглиоксимом равна 4 мг/л.

ОПЫТ: в пробирку вносят 3 – 4 капли раствора соли никеля (II), прибавляют 3 – 4 капли концентрированного раствора аммиака и каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Выпадает розово-красный осадок комплекса.

2. Реакция со щелочами. Катионы никеля (II) Ni^{2+} осаждаются щелочами из водных растворов в виде малорастворимого гидроксида никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ зеленого цвета:



Осадок растворяется в растворах кислот и аммиака:



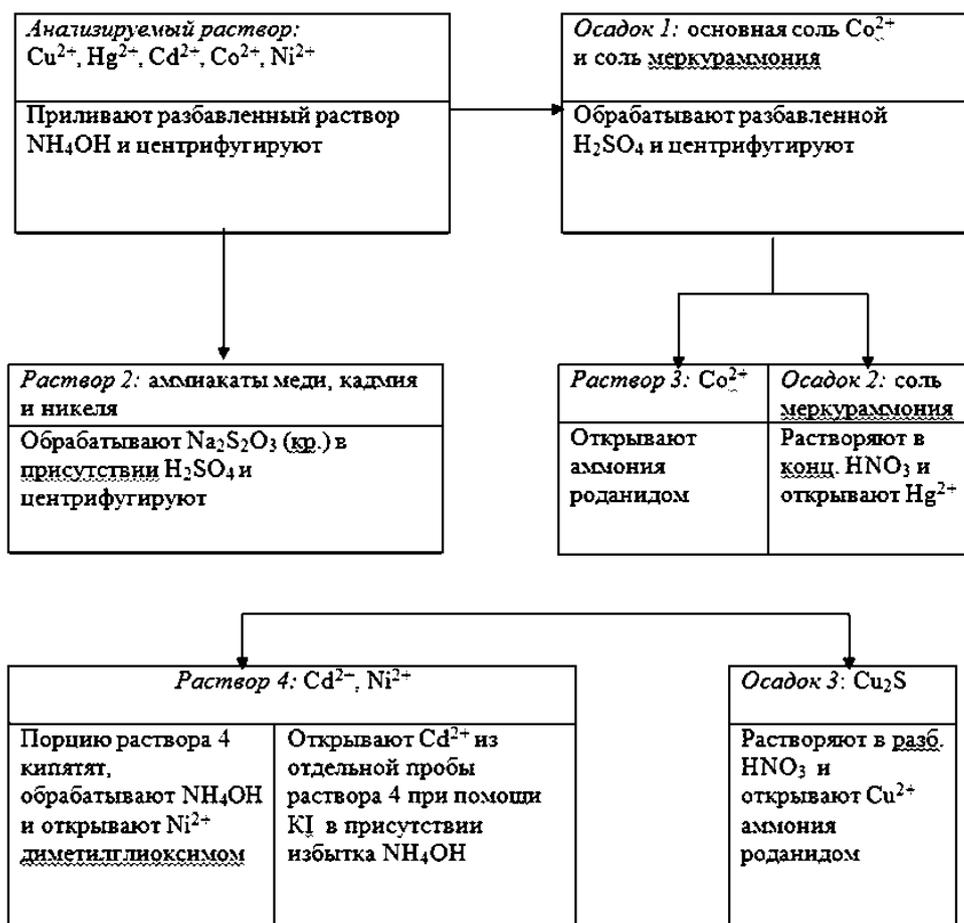
ОПЫТ: В пробирку вносят 4-5 капель раствора щелочи и приливают при перемешивании 2-3 мл раствора соли никеля (II). Выпадает светло-зеленый осадок.

Контрольно-аналитическая задача

Определение качественного состава смеси катионов VI аналитической группы

Провести систематический анализ раствора, содержащего смесь катионов шестой аналитической группы.

Систематический анализ смеси катионов VI аналитической группы



Форма отчета:

1. Представить описание специфических и характерных реакций катионов шестой аналитической группы: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , которое должно включать:

- уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
- условия проведения реакций;
- результаты наблюдений (аналитический эффект реакции).

Ответ:

2. Оформить контрольно-аналитическую задачу по следующему плану:

а) схема систематического анализа;

б) уравнение проведенных аналитических реакций и их аналитические эффекты;

в) результаты выполненного анализа.

Ответ:

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Катионы 6 аналитической группы				
	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
КОН или NaOH					
NH_4CNS					
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$					
Реактив Чугаева					
KI					

$\text{NH}_4\text{OH},$ KI (изб.)					
--	--	--	--	--	--

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. Какое применение находят в медицине соединения Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ?

Ответ:

2. Какие реакции характерны для Co^{2+} и Ni^{2+} ?

Ответ:

3. При помощи какой реакции можно обнаружить катион Hg^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп? Составьте соответствующие уравнения химических реакций.

Ответ:

4. При помощи какой реакции можно обнаружить катион Cd^{2+} в присутствии катионов всех аналитических групп? Составьте соответствующие уравнения химических реакций.

Ответ:

5. Предложите схему систематического анализа смеси катионов: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} .

Ответ:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 9**

ТЕМА. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ – ШЕСТОЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП.

Цель занятия. Научиться проводить систематический анализ смеси катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Общая характеристика комплексных соединений.
2. Диссоциация комплексных соединений в растворах константы нестойкости и константы устойчивости комплексных ионов.
3. Влияние различных факторов на процессы комплексообразования в растворах.
4. Систематический анализ смеси катионов четвертой – шестой аналитических групп.
5. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

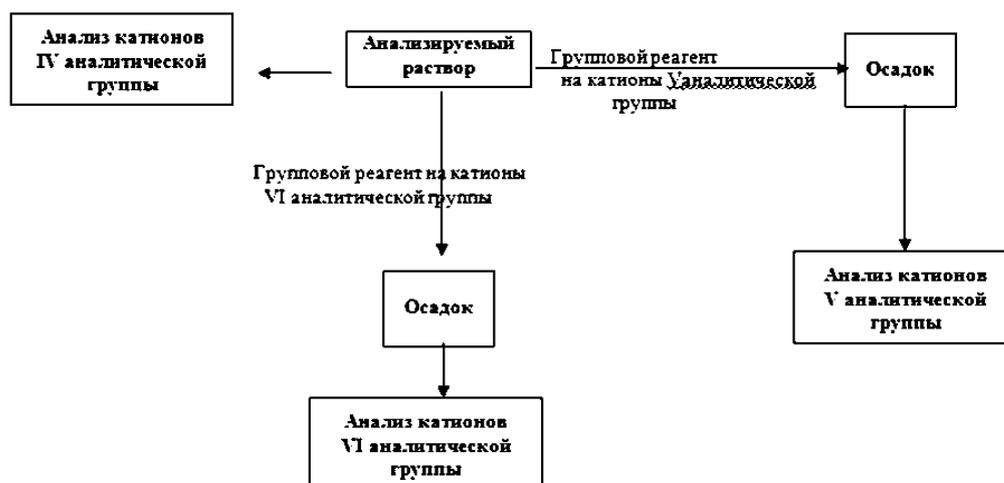
1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр.137 - 162.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пособие /Е.В. Барковский, С.В. Ткачев, Г.Э. Атрахимович и др.; Под общ. ред. Е.В. Барковского. – Мн.: Выш. шк.,1997.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа

Предлагаемый раствор содержит в своем составе один из катионов IV – VI аналитических групп. С помощью групповых реагентов, вначале определяем его принадлежность к соответствующей группе, после чего методом дробного анализа осуществляем идентификацию катиона.

Систематический ход анализа смеси катионов IV – VI аналитических групп



Ответ:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ:

1. напишите формулу комплексного соединения, найдите заряд комплексного иона, укажите координационное число комплексообразователя и дентантность лиганд, напишите уравнение для полной константы нестойкости комплексного иона в соединении:

1. тетрагидроксоdiamминкобальтат (III) калия
2. тригидроксотрицианохромат (III) калия
3. сульфат диаквадикарбонилмеди (II)
4. дибромотетрацианоаллюминат (III) натрия
5. гидрофосфат диамминсеребра (I)

Ответ:

2. Комплексное соединение палладия содержит 50,24 мас.% Pd, 13,27 мас.% N, 33,65 мас.% Cl и водород (относительная атомная масса палладия равна 106, хлора – 35,5). Комплекс не заряжен, а внешняя сфера отсутствует. Определите число лигандов, окружающих центральный атом.

Ответ:

3. Константа неустойчивости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащим, кроме того, 0,01 моль/л KCN.

Ответ:

4. Имеется комплексная соль состава $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{SCN})_2$. При действии раствора H_2SO_4 весь барий осаждается в виде BaSO_4 . Напишите координационную формулу этой соли. Какая масса комплексной соли содержалась в растворе, если во взаимодействие вступило 0,125 л 0,25н. серной кислоты?

Ответ:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 10**

ТЕМА. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ.

Цель занятия. Ознакомить студентов с характерными и специфическими реакциями анионов, их аналитической классификацией и схемами анализа.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Аналитическая классификация анионов. Групповые реагенты анионов.
2. Первая аналитическая группа анионов. Характерные и специфические реакции анионов SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} .
3. Вторая аналитическая группа анионов. Характерные и специфические реакции анионов Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} .
4. Третья аналитическая группа анионов. Характерные и специфические реакции анионов NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .
5. Решение аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

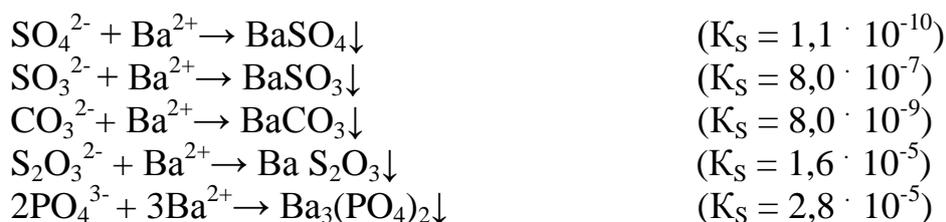
1. Конспект лекций.
2. Аналитическая химия (практикум). Учебное пособие. Ю.Я. Харитонов, В.Я. Харитонов стр.174 - 273.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пособие /Е.В. Барковский, С.В. Ткачев, Г.Э. Атрахимович и др.; Под общ. ред. Е.В. Барковского. – Мн.: Выш. шк.,1997.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа

Действие общего группового реагента на анионы I аналитической группы.

Групповым реагентом на анионы первой аналитической группы является водный раствор хлорида бария BaCl_2 , с которым анионы данной группы образуют осадки соответствующих бариевых солей, малорастворимые в нейтральных или слабощелочных водных растворах. Поэтому реакции с групповым реагентом проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Осаждение анионов общим групповым реактивом может быть выражено следующими уравнениями:



ОПЫТ: В 5 пробирок поместите по 5 капель растворов солей, содержащих анионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ прибавьте по 3 капли раствора BaCl_2 . При выполнении опытов обратите внимание на цвет выпадающих осадков и сделайте соответствующие записи в лабораторных журналах.

Отношение выпавших осадков к разбавленному раствору соляной кислоты.

Осадки бариевых солей рассматриваемых анионов растворяются в минеральных кислотах, за исключением сульфата бария $\text{BaSO}_4 \downarrow$.

Карбонат $\text{BaCO}_3 \downarrow$, тетраборат BaB_4O_7 , ортофосфат $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ и арсенат $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ растворимы даже в уксусной кислоте.

Специфические реакции анионов I аналитической группы

Реакция на карбонат-ионы (CO_3^{2-})

BaCO_3 легко растворяется в растворах сильных кислот с выделением соответствующего газа:



ОПЫТ: В пробирку, содержащую осадок BaCO_3 добавьте 13-14 капель раствора 2н HCl . Запишите уравнение реакции растворения осадка в растворе соляной кислоты в молекулярной и молекулярно-ионной формах.

Реакция на фосфат-ионы (PO_4^{3-})

Раствор серебра нитрата AgNO_3 образует с растворами солей фосфорной кислоты желтый осадок серебра фосфата, растворимый в азотной кислоте:

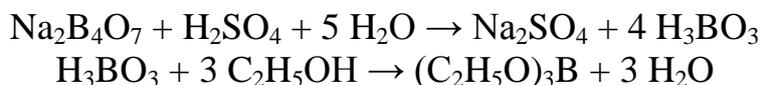


Написать уравнение реакции в молекулярно-ионной форме.

ОПЫТ: В пробирку поместите 4-5 капель раствора натрия гидрофосфата и добавьте 5-7 капель раствора серебра нитрата.

Реакция на борат-ионы ($B_4O_7^{2-}$)

В присутствии серной кислоты и этилового спирта борат-ионы образуют борный эфир, который окрашивает пламя в зеленый цвет:



ОПЫТ: В фарфоровую чашку поместите один шпатель кристаллов борной кислоты H_3BO_3 . Туда же прибавьте несколько капель концентрированной серной кислоты и 2 мл этилового спирта. Смесь перемешайте стеклянной палочкой и подожгите.

Реакции на сульфит-ионы (SO_3^{2-})

1. Калия перманганат в кислом растворе окисляет сульфит-ион в сульфат-ион, восстанавливаясь при этом до бесцветного иона Mn^{2+} :



ОПЫТ: К 5-6 каплям раствора натрия сульфита прилейте 5-6 капель серной кислоты и 3-4 капли раствора калия перманганата. Наблюдайте обесцвечивание раствора.

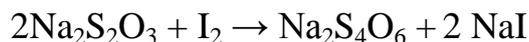
2. Йодная вода обесцвечивается сульфит-ионом вследствие восстановления I_2 до I^- :



ОПЫТ: 5-6 капель раствора натрия сульфита подкислите равным объемом 2н HCl и прилейте по каплям раствор йода до обесцвечивания раствора.

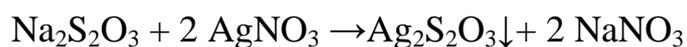
Реакции на тиосульфат-ионы ($S_2O_3^{2-}$)

1. Йодная вода обесцвечивается тиосульфат-ионом вследствие восстановления I_2 до I^- :

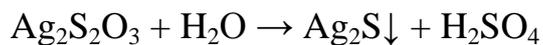


ОПЫТ: 5-6 капель раствора натрия тиосульфата обработайте раствором йода. Наблюдается обесцвечивание раствора.

2. $AgNO_3$ образует в растворах тиосульфатов белый осадок $Ag_2S_2O_3$:



Осадок постепенно буреет и в конце концов становится черным вследствие образования Ag_2S :



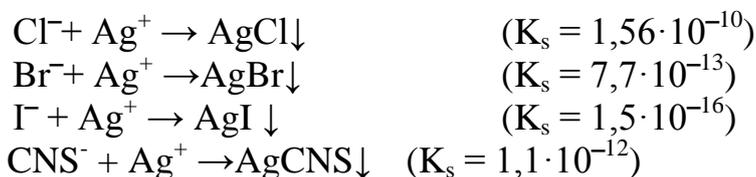
ОПЫТ: в пробирку вносят 2 – 3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2 – 3 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 , выделяется белый осадок тиосульфата серебра, постепенно изменяющий окраску на буро-черную.

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Анионы 1 аналитической группы				
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	PO_4^{3-}
Ba^{2+}					
Отношение выпавших осадков к раствору HCl					
HCl					
AgNO_3					
KMnO_4 , H_2SO_4					
I_2 раствор					

Действие общего группового реактива на анионы II аналитической группы.

Серебра нитрат в азотнокислой среде образует осадки со всеми анионами второй аналитической группы:



ОПЫТ: Внесите в четыре пробирки по 5-6 капель растворов солей, содержащих Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , добавьте по 2-3 капли 2 н HNO_3 и по 2-3 капли раствора AgNO_3 . Отметьте цвет выпавших осадков. Сравните значение K_s , сделайте вывод о том, какой из осадков является наиболее растворимым, а какой – наименее?

Отношение выпавших осадков к раствору аммиака

Отношение выпавших осадков солей серебра к раствору аммиака широко используется для обнаружения галогенид- и роданид-ионов из их растворов.

ОПЫТ: В пробирки с осадками AgCl , AgBr , AgI и AgCNS добавьте избыток раствора аммиака. Что наблюдается? Объясните, почему осадок серебра хлорида хорошо растворяется в избытке реактива с образованием комплексного аммиаката:



серебра бромид и серебра роданид растворяются в аммиаке в незначительной степени:



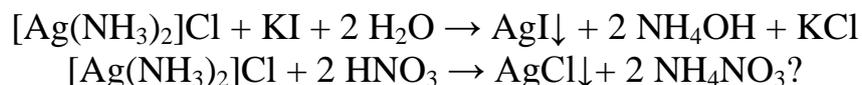
а серебра иодид практически не растворяется, даже при большом избытке NH_4OH .

Специфические аналитические реакции на анионы II аналитической группы.

Реакции на хлорид-ионы (Cl^-)

ОПЫТ: В пробирку поместите 3 капли раствора серебра нитрата, прибавьте 2 капли раствора натрия хлорида. К образовавшемуся осадку прилейте по каплям раствор NH_4OH до полного растворения осадка.

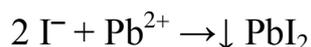
Полученный раствор разделите на 2 пробирки. В первую добавьте 2-3 капли раствора калия иодида, а во вторую – 5-6 капель азотной кислоты. Что наблюдается? Объясните, почему происходит разрушение комплексных соединений и выпадение осадков:



Отметьте цвет выпавших осадков. Приведите молекулярные и молекулярно-ионные уравнения проделанных реакций.

Реакция на иодид-ионы (I⁻)

Одной из наиболее чувствительных реакций на иодид-ион является реакция с растворимой солью свинца:

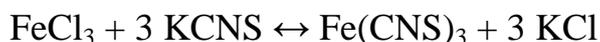


Чаще эта реакция рассматривается как специфическая на катион свинца (II), позволяющая "открывать" его в присутствии катионов всех остальных аналитических групп катионов.

ОПЫТ: В пробирку внести 5-6 капель раствора KI и 2-3 капли раствора Pb(CH₃COO)₂. Что наблюдается?

Реакция на роданид-ионы (CNS⁻)

Соли трехвалентного железа в кислой среде окрашивают растворы роданистых соединений в кроваво-красный цвет вследствие образования малодиссоциированного соединения Fe(CNS)₃:



ОПЫТ: К 4-5 каплям раствора FeCl₃ добавьте 2-3 капли соляной кислоты и 6-7 капель раствора CNS⁻. Что наблюдается?

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Анионы 2 аналитической группы			
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	CNS ⁻
AgNO ₃				
Отношение выпавших осадков к раствору NH ₄ OH				
AgNO ₃ , NH ₄ OH, KI				
AgNO ₃ , NH ₄ OH, HNO ₃				
Pb ²⁺				
Fe ³⁺				

Специфические реакции анионов III аналитической группы.

Реакция на нитрат-ионы (NO₃⁻)

Раствор дифениламина (C₆H₅)₂NH в концентрированной серной кислоте образует с нитрат-ионами интенсивно-синее окрашивание, вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

ОПЫТ: На предметное стекло или в пробирку поместите 3 капли дифениламина в концентрированной серной кислоте и 2 капли раствора нитрата. Растворы смешайте стеклянной палочкой. Что наблюдается?

Реакции на нитрит-ионы (NO_2^-)

1. Разбавленные кислоты вытесняют из солей азотистую кислоту, которая разлагается при этом на воду и оксиды азота:



Составьте электронный баланс или ОВ полуреакции данного превращения.

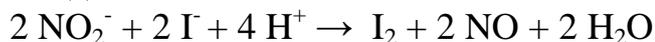
ОПЫТ: К 4-5 каплям раствора натрия нитрита прибавьте 8-10 капель серной кислоты. Что наблюдается?

2. Калия перманганат KMnO_4 в присутствии разбавленной серной кислоты взаимодействует с солями азотистой кислоты:



ОПЫТ: К 4-5 каплям раствора калия нитрита прилить 5-6 капель серной кислоты. К раствору добавить по каплям раствор KMnO_4 . Что наблюдается? Составьте ОВ полуреакции для данного процесса.

3. Нитрит-ион в кислой среде (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH) окисляет йодид-ионы до свободного йода. Калия йодид в кислой среде окисляется азотистой кислотой до свободного йода:

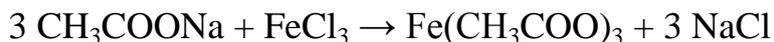


Образующийся йод обнаруживают реакцией с крахмалом (синяя окраска раствора).

ОПЫТ: В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора йодида калия KI , прибавляют 2 – 3 капли разбавленной серной кислоты, каплю свежеприготовленного раствора крахмала и 2 – 3 капли раствора NaNO_2 . Смесь окрашивается в синий цвет.

Реакция на ацетат-ионы (CH_3COO^-)

Железа (III) хлорид FeCl_3 образует с раствором соли уксусной кислоты растворимую соль железа (III) ацетата чайно-красного цвета:



ОПЫТ: К 5 каплям раствора натрия ацетата прибавить равный объем раствора железа (III) хлорида. Что наблюдается?

Результаты анализа внесите в таблицу:

Реагент	Анионы 3 аналитической группы		
	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-
Дифениламин (C_6H_5) ₂ NH, H_2SO_4 (конц.)			
H^+			
KMnO_4 , H_2SO_4 (разб.)			
KI , H_2SO_4 (разб.)			
FeCl_3			

Контрольно-аналитическая задача

Определение качественного состава смеси анионов I - III аналитических групп

Получите у лаборанта раствор, содержащий несколько анионов I-III аналитических групп и проведите его дробный анализ.

Форма отчета:

1. Представить описание специфических и характерных реакций анионов I-III аналитических групп, которое должно включать:
 - а) уравнения реакций в молекулярной и молекулярно-ионной формах;
 - б) условия проведения реакций;
 - в) результаты наблюдений (аналитический эффект реакции).
2. Оформить результаты контрольно-аналитической задачи.

Вспомогательные материалы:

(оснащение занятия)

1. Химическая посуда: пробирки, предметные стекла, глазные пипетки, фарфоровые чашки, спиртовки, водяные бани.
2. Центрифуги, электрические плитки.
3. Химические реактивы.
4. Учебные таблицы:
 - а) периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева (1);
 - б) таблица растворимости (2);
 - в) таблица «Термодинамические свойства некоторых веществ, применяемых в медицине» (3);
 - г) таблица аналитическая классификация анионов (19).

Материалы для контроля усвоения темы:

- ситуационные задачи;
- тексты контрольных работ.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ:

1. Какие анионы проявляют свойства окислителей? Составьте соответствующие уравнения реакций.

Ответ:

2. Какие анионы образуют с катионом серебра осадки, нерастворимые в кислоте?

Ответ:

3. Что происходит при действии HCl на осадки солей бария с анионами первой группы?

Ответ:

4. Какими реакциями можно обнаружить SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при их совместном присутствии?

Ответ:

5. Как можно обнаружить Cl^- , Br^- , I^- при их совместном присутствии?

Ответ:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Методические указания к занятию № 11

ТЕМА. ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ.

Цель занятия. Ознакомиться с мерной посудой, используемой в титриметрическом анализе, приобрести навыки работы с ней; научиться стандартизировать титранты по первичному стандарту с применением прямого титрования, научиться правильно выбирать индикатор для конкретных случаев кислотно – основного титрования; научиться выполнять расчеты по результатам титрования.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Предмет и методы количественного анализа. Классификация методов количественного анализа. Особенности гравиметрического и титриметрического методов анализа.
2. Сущность титриметрического метода анализа: основные понятия, термины, формулы, условия применимости, расчеты. Методы титриметрического анализа.
3. Способы титрования.
 - а) прямое титрование
 - б) обратное титрование
 - в) метод замещения (косвенное титрование)
4. Способы приготовления рабочих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева «Примеры и задачи по аналитической химии». стр. 47 – 59.
3. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пособие /Е.В. Барковский, С.В. Ткачев, Г.Э. Атрахимович и др.; Под общ. ред. Е.В. Барковского. – Мн.: Выш. шк., 1997.
4. Бабков А.В. «Практикум по общей химии с элементами количественного анализа.» М., «Высш.школа», стр.72 - 113
5. Инструкция к самостоятельному занятию №1 (расчет химического эквивалента и молярной концентрации эквивалента).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Титриметрический анализ

Общая характеристика метода

Титриметрия (от франц. titre - качество, характеристика и греч. metreo - измеряю), **совокупность методов количественного анализа, основанных на точном измерении количества реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.**

Наибольшее применение титриметрия получила для определения концентраций веществ в растворах. В этом случае она называется иначе объёмным анализом. В основе титриметрического (объёмного) анализа лежит закон эквивалентов.

При проведении анализа используют два раствора. Один из них называется **анализируемым, или исследуемым.** Он содержит в своём составе определённое вещество X неизвестной концентрации.

Второй раствор, называемый **рабочим раствором, или титрантом,** содержит реагент X_T , способный в стехиометрическом соотношении и необратимо взаимодействовать с веществом исследуемого раствора.

Молярная концентрация химического эквивалента вещества в рабочем растворе известна с большой точностью.

В ходе анализа к точно отмеренному объёму одного из растворов (рабочего или исследуемого), содержащему соответствующее число молей химического эквивалента растворённого вещества, с помощью бюретки постепенно (по каплям) добавляют второй раствор. Этот процесс называется иначе **титрованием.** При этом вещества исследуемого и рабочего растворов начинают друг с другом взаимодействовать, образуя соответствующие конечные продукты.

Добавление второго раствора, или процесс титрования, прекращают, когда исходные вещества расходуются полностью, и в реакционной смеси будут присутствовать только продукты реакции. Суммарный объём добавленного по каплям второго раствора легко определяется по шкале, нанесённой на бюретку. Согласно закону эквивалентов, в нём будет содержаться такое же число молей химического эквивалента растворённого вещества, как и в объёме первого раствора. Математически это можно записать следующим образом:

$$c[1/z^*(X_1)] \cdot V_1 = c[1/z^*(X_T)] \cdot V_2$$

где V_1 и V_2 – объёмы исследуемого и рабочего растворов, соответственно; $c[1/z^*(X_1)]$ и $c[1/z^*(X_T)]$ – молярные концентрации химических эквивалентов веществ исследуемого и рабочего растворов, соответственно.

В приведённом выше уравнении мы не знаем только $c[1/z^*(X_1)]$, которую можем теперь рассчитать следующим образом:

$$c[1/z^*(X_1)] = c[1/z^*(X_T)] \cdot V_2 / V_1$$

Момент полного расходования в результате реакции веществ рабочего и исследуемого растворов называется иначе **точкой эквивалентности**.

На практике во многих случаях определяют не точку эквивалентности, а конечную точку титрования, которая должна максимально совпадать с точкой эквивалентности для получения минимальной погрешности титрования. Определение конечной точки титрования является важнейшей задачей в титриметрии.

Фиксировать её можно визуально по изменению окраски реакционной среды или инструментально по достаточно резкому изменению какой-либо физической характеристики раствора, зависящей от концентрации в нём определяемого вещества, а именно: окислительно-восстановительного потенциала, оптической плотности, электрической проводимости, количества электричества и т.п.

Соответственно, различают потенциметрическое, фотометрическое, кондуктометрическое, кулонометрическое титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа

Работа № 1. Измерение объемов растворов в титриметрическом анализе.

Цель работы: ознакомиться с мерной посудой, используемой в титриметрическом анализе, и приобрести навыки работы с ней.

1. Определить цену деления пипетки.
2. При помощи градуированной пипетки отмерить:
 - а) 5 мл дистиллированной воды;
 - б) 8,7 мл дистиллированной воды;
 - в) 0,4 мл дистиллированной воды.
3. Определить цену деления бюретки.
4. Заполнить бюретку дистиллированной водой и отмерить:
 - а) 3 мл дистиллированной воды;
 - б) 6,2 мл дистиллированной воды;
 - в) 0,8 мл дистиллированной воды.

Работа № 2. Приготовление титрантов путем разбавления концентрированных растворов.

Задание. Рассчитать, сколько мл соляной кислоты с массовой долей HCl 37,23% (плотность раствора 1,19 г/мл) необходимо взять, чтобы путем его разбавления водой в мерной колбе получить раствор соляной кислоты объемом 1 л с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

(Для практического выполнения этого задания необходимо иметь: набор ареометров, мерный цилиндр (мензурку), мерную колбу, справочную таблицу «Плотности водных растворов некоторых кислот и щелочей»).

Решение:

Работа №3. Задача. К 12,0 мл раствора гидроксида калия добавили 20,0 мл 0,12н. серной кислоты. Для нейтрализации избытка кислоты потребовалось прилить к раствору 6,0 мл 0,09н. раствора гидроксида натрия. Вычислить нормальность взятого раствора гидроксида калия.

Решение:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Химический эквивалент. Фактор эквивалентности. Молярная масса эквивалента. Способы выражения состава растворов.

Ответ:

2. В лаборатории имеется 3М раствор KCl. Определите его объем, который потребуется для приготовления раствора объемом 200 см³ с массовой долей KCl 8% и плотностью 1,05 г/см³.

Ответ:

3. Рассчитайте объем раствора гидроксида натрия с плотностью 1,15 г/см³ и w(NaOH) = 10%, необходимый для приготовления 250 см³ 0,08 М раствора.

4. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 1 л 0,1н раствора ($f_{\text{экв}} = 1/2$)?

Решение:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 12**

**ТЕМА. ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.
КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ.**

Цель занятия. Закрепить навыки проведения кислотно-основного титрования и научиться практически применять этот метод для выполнения конкретных задач.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Ионное произведение воды. Водородный показатель.
2. Назначение и принцип метода кислотно-основного титрования.
3. Кислотно-основные индикаторы. Определение точки эквивалентности в кислотно-основном титровании.
4. Подбор индикаторов при кислотно-основном титровании. Кривые титрования.
5. Применение кислотно-основного титрования. Сущность метода кислотно-основного титрования. Значение в медико-биологических исследованиях и клиническом анализе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пособие /Е.В. Барковский, С.В. Ткачев, Г.Э. Атрахимович и др.; Под общ. ред. Е.В. Барковского. – Мн.: Выш. шк., 1997.
3. Бабков А.В. «Практикум по общей химии с элементами количественного анализа.» М., «Выш.школа», стр.72 - 113

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Ионное произведение воды. Водородный показатель

Чистая вода плохо проводит электрический ток, но всё же обладает измеримой электропроводностью, которая объясняется частичной диссоциацией молекул H_2O на ионы водорода и гидроксид-ионы:



По величине электропроводности чистой воды можно вычислить концентрацию в ней ионов H^+ и OH^- . При 25°C она равна 10^{-7} моль/л.

Константа диссоциации H_2O рассчитывается следующим образом:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Перепишем это уравнение:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$$

Следует подчеркнуть, что данная формула содержит равновесные концентрации молекул H_2O , ионов H^+ и OH^- , которые установились на момент наступления равновесия в реакции диссоциации H_2O .

Но, поскольку степень диссоциации H_2O очень мала, можно считать, что концентрация недиссоциированных молекул H_2O в момент наступления равновесия практически равна общей начальной концентрации воды, т.е. $55,56$ моль/дм³ (1 дм³ H_2O содержит 1000 г H_2O или $1000 : 18 \approx 55,56$ (молей)). В разбавленных водных растворах можно считать, что концентрация H_2O будет такой же. Поэтому, заменив в уравнении произведение двух постоянных величин $C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K$ новой константой $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (или K_{W}), будем иметь:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$$

Полученное уравнение показывает, что для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение молярных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Она называется иначе **ионным произведением воды**.

В чистой воде при 25°C $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/дм³. Поэтому для указанной температуры:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

При увеличении температуры значения $K_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает. При 100°C оно достигает $5,5 \cdot 10^{-13}$

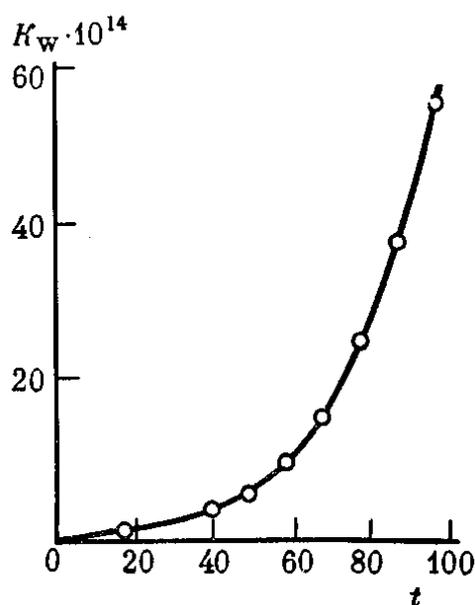
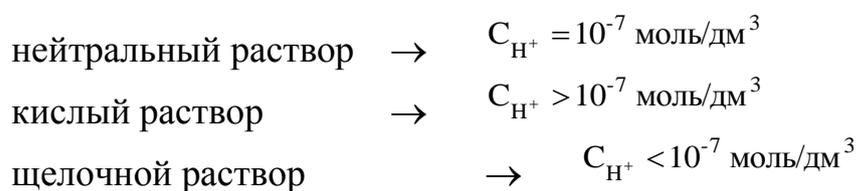


Рис. Зависимость константы диссоциации воды K_w от температуры t ($^{\circ}\text{C}$)

Растворы, в которых концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы, называются **нейтральными растворами**. В кислых растворах больше содержится ионов водорода, а в щелочных – гидроксид-ионов. Но какова бы ни была реакция среды в растворе, произведение молярных концентраций ионов H^+ и OH^- останется постоянным.

Если, например, к чистой H_2O добавить некоторое количество кислоты и концентрация ионов H^+ при этом увеличится до 10^{-4} моль/дм³, то концентрация ионов OH^- , соответственно, понизится так, что произведение $C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ останется равным 10^{-14} . Следовательно, в этом растворе концентрация гидроксид-ионов будет равна $10^{-14} : 10^{-4} = 10^{-10}$ моль/дм³. Этот пример показывает, что если концентрация ионов водорода в водном растворе известна, то тем самым определена и концентрация гидроксид-ионов. Поэтому реакцию раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов H^+ :



На практике для количественной характеристики кислотности или щёлочности раствора используют не молярную концентрацию в нём ионов H^+ , а её отрицательный десятичный логарифм. Эта величина называется **водородным показателем** и обозначается через **pH**:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Например, если $C_{H^+} = 10^{-2}$ моль/дм³, то рН = 2; если $C_{H^+} = 10^{-10}$ моль/дм³, то рН = 10. В нейтральном растворе рН = 7. В кислых растворах рН < 7 (и тем меньше, чем «кислее» раствор, т.е., чем больше в нём концентрация ионов H⁺). В щёлочных растворах рН > 7 (и тем больше, чем «щелочнее» раствор, т.е., чем меньше в нём концентрация ионов H⁺).

Для измерения рН раствора существуют различные методы. Очень удобно приблизительно оценивать реакцию раствора с помощью специальных реактивов, называемых **кисотно-основными индикаторами**. Окраска этих веществ в растворе меняется в зависимости от концентрации в нём ионов H⁺. Характеристика некоторых наиболее распространённых индикаторов представлена в таблице 3.

Таблица. **Важнейшие кислотно-основные индикаторы**

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый красный	красный рН < 4,2	оранжевый 4,2 < рН < 6,3	жёлтый рН > 6,3
Фенолфталеин	бесцветный рН < 7	бесцветный 7 < рН < 8	малиновый рН > 8
Лакмус	красный рН < 5	фиолетовый 5 < рН < 8	синий рН > 8

Из таблицы следует, что с помощью индикаторов мы можем определить не точное значение рН раствора, а тот интервал, внутри которого это значение может находиться.

Существует также универсальный индикатор, с помощью которого можно определить приблизительное значение (с точностью до единицы) рН раствора в широком интервале от 0 до 14.

Для многих химических и биологических процессов величина рН раствора имеет большое значение. Так, рН крови человека имеет строго постоянное значение $7,36 \pm 0,04$. Отклонение от него в ту или иную сторону даже на незначительную величину приводит к развитию в организме различных патологических (болезненных) процессов, которые могут завершиться летальным исходом. Растения нормально произрастают, если значение рН почвенного раствора лежит в определённом интервале, характерном для данного вида растения. От величины рН зависят и свойства природных вод, в частности, их коррозионная активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа

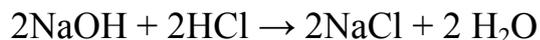
Работа № 1.

Задача № 1. Для нейтрализации 5,0 мл раствора серной кислоты потребовалось 4,78 мл 0,1012н. раствора NaOH. Вычислить нормальность и титр кислоты.

Решение:

Работа №2. Определение молярной концентрации эквивалента и титра HCl по стандартному раствору гидроксида натрия NaOH.

В основе определения лежат реакции:



Используются растворы:

1. Рабочий раствор: NaOH 0,1н
2. Исследуемый раствор: HCl
3. Индикатор: метиловый оранжевый (м/о)

Методика выполнения работы:

1. Раствор кислоты HCl налить в чистую бюретку и привести ее в рабочее состояние. Для этого необходимо: вытеснить воздух из «носика» бюретки, снять воронку и установить уровень раствора в бюретке на нулевое деление (по нижней части мениска).

2. В чистую колбочку для титрования отмерить пипеткой 5 мл 0,1н рабочего раствора NaOH, добавить одну каплю индикатора метилового оранжевого и титровать по каплям при постоянном взбалтывании до перехода желтой окраски в бледно-розовую.

Титрование повторить не менее трех раз. Результаты каждого титрования не должны отличаться друг от друга не более, чем на 0,1 мл. Каждое титрование начинать с нулевого деления. Записать объем раствора кислоты, пошедшей на каждое титрование:

$$V_1 =$$

$$V_2 =$$

$$V_3 =$$

Расчет:

1. Вычислить средний объем раствора кислоты HCl, который пошел на титрование (с точностью до сотых):

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

2. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр исследуемого раствора HCl.

$$C(1/z^* \text{ HCl}) = \frac{C(1/z^* \text{ NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{ср.}}(\text{HCl})} \text{ моль/л}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(1/z^* \text{ HCl}) \cdot M(1/z^* \text{ HCl})}{1000} \text{ г/мл}$$

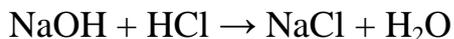
Вывод:

Работа №3. Определение массы гидроксида натрия в испытуемом образце.

Раствор, подлежащий анализу, количественно переносят в мерную колбу и объем раствора дистиллированной водой доводят до метки.

В колбочку для титрования отмеряют 5 мл этого раствора, прибавляют одну каплю индикатора (фенолфталеина) и титруют раствором кислоты до обесцвечивания. Титрование повторяют 2-3 раза.

При титровании происходит следующая реакция:



Расчет: 1. Вычислить средний объем раствора кислоты HCl, который пошел на титрование (с точностью до сотых):

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

2. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр исследуемого раствора NaOH.

$$C(1/z^* \text{ NaOH}) = \frac{C(1/z^* \text{ HCl}) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \text{ моль/л}$$

$$T(X) = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{V(p - pa)} = \frac{c[1/z^*(X)] \cdot M[1/z^*(X)]}{1000}$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C(1/z^* \text{NaOH}) \cdot M(1/z^* \text{NaOH})}{1000} \text{ г/мл}$$

3. Рассчитать массу NaOH $m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}) \cdot V$ (мерной колбы).

Вывод:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Какие вещества можно использовать в качестве первичных стандартов в методе кислотно–основного титрования? Ответ обоснуйте. Приведите примеры таких веществ.

Ответ:

2. Концентрацию растворов каких веществ можно определить методом кислотно-основного титрования? Приведите примеры.

Ответ:

3. Сколько граммов NaOH содержится в 500 мл раствора, если на титрование 25 мл этого раствора израсходовано 18,4 мл 0,104 М раствора HNO_3 ?

Решение:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

Методические указания к занятию № 13

ТЕМА. ОКСИДИМЕТРИЯ. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ.

Цель. Закрепить навыки составления уравнений окислительно–восстановительных реакций и расчета молярных масс эквивалентов окислителя и восстановителя; освоить метод установления молярной концентрации эквивалента KMnO_4 и уметь использовать его для количественного определения восстановителей.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Оксидиметрия: суть и классификация методов. Требования, предъявляемые к ОВР, которые используются в оксидиметрии, условия их осуществления.
2. Метод перманганатометрии: рабочие растворы, их стандартизация, условия проведения анализа, способы фиксирования точки эквивалентности.
3. Порядок количественного определения окислителей и восстановителей: выбор способа титрования, фиксирования точки эквивалентности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Барковский Е.В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Минск, 1997. С. 125-141, 150-151.
3. Бабков А.В. «Практикум по общей химии с элементами количественного анализа.» М., «Высш.школа», стр.129 – 142.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Редоксиметрия

Общая характеристика и классификация методов

Окислительно-восстановительным титрованием, или редоксиметрией, называют группу титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Методы, в которых рабочими растворами являются окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 и др.), называют иначе **оксидиметрией**. С их помощью определяют количественное содержание веществ, обладающих восстановительными свойствами.

Методы, в которых рабочими растворами или титрантами являются растворы восстановителей (аскорбиновой кислоты, гидразина, гидрохинона),

называются **редуктометрией**. Они служат для количественного определения веществ, проявляющих окислительные свойства.

Следует отметить, что деление методов окислительно-восстановительного титрования на оксидиметрию и редуктометрию является условным, т.к. в рамках одного и того же метода в качестве титрантов могут быть использованы как восстановители, так и окислители. Так, например, в перманганатометрии рабочими растворами являются раствор KMnO_4 (окислитель) и раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (восстановитель), а в иодометрии – раствор I_2 (окислитель) и раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (восстановитель).

Обычно названия методов редоксиметрии происходят от названия используемых в них рабочих растворов. Чаще всего применяют на практике следующие методы окислительно-восстановительного титрования:

- а) **перманганатометрию** (титрант – раствор KMnO_4);
- б) **иодометрию** (титрант – раствор I_2);
- в) **хроматометрию** (титрант – раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- г) **броматометрию** (титрант – раствор KBrO_3);
- д) **нитритометрию** (титрант – раствор NaNO_2).

Окислительно-восстановительные процессы лежат в основе горения топлива, коррозии металлов, электролиза, металлургии и т.д.

С окислительно-восстановительными реакциями связаны дыхание, обмен веществ, гниение и брожение, фотосинтез и нервная деятельность живых организмов. В связи с этим редоксиметрия является одним из важнейших методов физико-химического исследования в химии, биологии, физиологии и медицине.

Следует, однако, отметить, что реакции окисления-восстановления протекают сложнее, чем реакции нейтрализации или ионного обмена. Во многих случаях они осуществляются в несколько стадий и с участием не только двух основных реагентов (окислителя и восстановителя), но и других соединений: воды, кислот или щелочей. Это приводит к тому, что скорость многих окислительно-восстановительных реакций значительно ниже скорости ионообменных реакций.

При участии одних и тех же исходных веществ в зависимости от условий проведения реакции, рН реакционной среды возможно образование разных конечных продуктов, одновременное протекание нескольких параллельных реакций, обратимость происходящих процессов.

Таким образом, далеко не каждая окислительно-восстановительная реакция может быть использована в титриметрии.

Вещества, используемые в качестве титрантов в окислительно-восстановительном титровании, должны быть достаточно сильными окислителями или восстановителями, чтобы с хорошей скоростью, необратимо и количественно взаимодействовать с определяемым соединением. Для достижения данной цели при проведении анализа во многих случаях

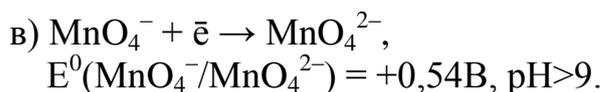
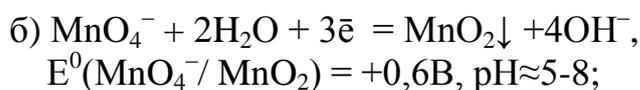
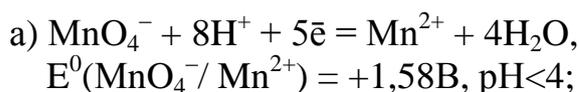
применяют различные дополнительные приемы: нагревание, введение в реакционную смесь катализаторов, создание соответствующей среды путём добавления определённого количества кислоты или щёлочи.

Недостатком применения сильных восстановителей в качестве титрантов является то, что их стандартные растворы необходимо в процессе хранения защищать от действия кислорода воздуха, а само титрование проводить в атмосфере инертного газа.

Перманганатометрия

Перманганатометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта KMnO_4 .

Перманганатометрическое титрование проводят чаще всего в кислой среде, реже – в нейтральной. Щелочные растворы KMnO_4 используют для количественного определения некоторых органических соединений: спиртов, альдегидов. Во всех трёх случаях продукт восстановления иона MnO_4^- и редокс-потенциал системы различны:



Таким образом, в кислой среде, окислительная активность KMnO_4 является самой высокой, что позволяет при этих условиях определить гораздо большее число различных восстановителей, чем в нейтральной и щелочной средах. Кроме того, при титровании в нейтральной и слабощелочной средах образуется тёмно-бурый осадок MnO_2 , сильно затрудняющий фиксирование точки эквивалентности.

Для создания кислой среды в перманганатометрии используют разбавленный раствор H_2SO_4 ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 1$ моль/дм³).

Азотная кислота (особенно содержащая оксиды азота) сама является сильным окислителем и может, наряду с KMnO_4 , окислять определяемое вещество, что приведёт к получению заниженных результатов анализа. Соляная и другие галогеноводородные кислоты (HBr , HI) будут, наоборот, окисляться KMnO_4 :



Продуктом восстановления иона MnO_4^- в кислой среде является бесцветный ион Mn^{2+} , что очень удобно для определения точки эквивалентности.

Рабочий раствор KMnO_4 по точной навеске кристаллического вещества приготовить невозможно, т.к. в нём всегда содержится некоторое количество MnO_2 .

Кроме того, MnO_2 образуется при окислении органических соединений, присутствующих в окружающей среде, например в воздухе.

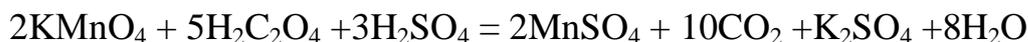
В водных растворах концентрация KMnO_4 со временем уменьшается, так как перманганат калия частично расходуется на окисление различных посторонних примесей (присутствующих даже в дистиллированной H_2O) и самой воды.



Данная реакция протекает достаточно медленно, поэтому правильно приготовленный раствор KMnO_4 можно хранить в течение нескольких недель.

Обычно раствор KMnO_4 готовят несколько больше заданной концентрации. Рассчитанную для этих целей навеску вещества взвешивают на технических весах.

Перед установлением точной концентрации раствор KMnO_4 кипятят в течение небольшого промежутка времени (≈ 10 минут), а затем после охлаждения выдерживают в тёмной посуде несколько дней, чтобы завершились процессы окисления органических веществ и других примесей, содержащихся в H_2O . После этого раствор фильтруют через стеклянный фильтр для удаления образовавшегося MnO_2 и затем титруют рабочим раствором дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или её натриевой соли $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (приготовленным по точной навеске вещества) в соответствии с уравнением:



Данная реакция протекает медленно, поэтому на начальном этапе её проводят при нагревании (около 70°C). Также она является автокаталитической – роль катализатора выполняют образующиеся ионы Mn^{2+} . К концу титрования их накапливается большое количество и реакция с достаточной скоростью начинает протекать и при обычных условиях.

Перегреть раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (тем более доводить его до кипения) нельзя, т.к. растворенное вещество при этом будет частично разрушаться:



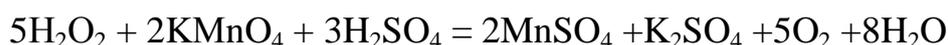
Вместо нагревания к раствору щавелевой кислоты можно добавить определенное количество горячей H_2O с таким расчётом, чтобы температура смеси стала равной приблизительно $60 - 80^\circ\text{C}$.

Индикаторы в перманганатометрическом титровании обычно не используются. В их роли выступает раствор KMnO_4 , имеющий интенсивную фиолетовую окраску. Конечную точку титрования обнаруживают по исчезновению окраски раствора KMnO_4 (если к нему прибавляют из бюретки исследуемый раствор) или, наоборот, появлению не исчезающей слабо-розовой окраски при добавлении одной лишней капли выступающего в роли титранта раствора KMnO_4 .

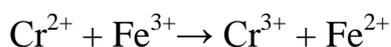
Не рекомендуется оставлять раствор KMnO_4 в бюретках на длительное время.

Метод перманганатометрии широко применяют на практике для определения окислителей и восстановителей, при этом используют все приёмы титрования: прямое, обратное и заместительное.

Для определения восстановителей (H_2O_2 , ионов Fe^{2+} и др.) используют прямое титрование в сернокислой среде:

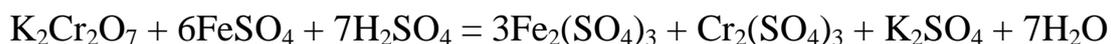


При определении сильных восстановителей, окисляющихся кислородом воздуха, применяют метод замещения. Например, для определения ионов Cr^{2+} к анализируемому раствору вначале добавляют в избытке ионы Fe^{3+} , а затем образовавшиеся в результате протекания реакции:



ионы Fe^{2+} титруют стандартным раствором KMnO_4 .

При определении окислителей используют **обратное титрование**. Для этого к определённому объёму анализируемого раствора (например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) прибавляют точный, но заведомо избыточный объём раствора восстановителя ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, FeSO_4 и др.). При этом исследуемый окислитель полностью расходуется:



Избыток не прореагировавшего восстановителя оттитровывают рабочим раствором KMnO_4 :



Обратное титрование применяют для определения органических веществ, т.к. при их прямом титровании в щёлочной среде реакция протекает медленно,

а образующийся ион MnO_4^{2-} имеет интенсивную зелёную окраску, что делает невозможным точное фиксирование конца титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Определение молярной концентрации эквивалента и титра KMnO_4 по рабочему раствору щавелевой кислоты

Цель работы: освоить навыки проведения прямого безындикаторного титрования и закрепить навыки выполнения расчетов нормальности растворов по результатам прямого титрования.

Принцип метода: в основе метода лежит следующая окислительно-восстановительная реакция:



Ход работы. Для титрования заполняют бюретку раствором перманганата калия (KMnO_4). В колбу для титрования пипеткой отмеряют 5 мл рабочего раствора щавелевой кислоты и 5 мл 2 н. H_2SO_4 . Колбу нагревают, не доводя до кипения, и горячий раствор титруют раствором перманганата калия из бюретки. Титрование повторяют 3 раза.

Вычисляют средний объем KMnO_4 , пошедший на титрование. Находят молярную концентрацию эквивалента и титр раствора KMnO_4 .

Расчет: вычисляют средний объем ($V_{\text{ср}}$) KMnO_4 , пошедший на титрование с точностью до сотых мл

$$V_{\text{ср.}} (\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \quad \text{мл}$$

Находят молярную концентрацию эквивалента $c'(1/z^* \text{KMnO}_4)$ по формуле:

$$c'(1/z \text{KMnO}_4) = \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c'(1/z \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4)} =$$

Моль/л

(с точностью до четвертого знака после запятой)

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{c[1/z^*(\text{KMnO}_4)] \cdot M[1/z^*(\text{KMnO}_4)]}{1000} \quad \text{г/мл}$$

(с точностью до четвертого знака после запятой)

Расчеты заносят в таблицу

V_1 (KMnO ₄)	V_2 (KMnO ₄)	V_3 (KMnO ₄)	$V_{\text{ср.}}$ (KMnO ₄)	$c(1/z^* \text{KMnO}_4)$	T (KMnO ₄)

Вывод:

Лабораторная работа № 2 Определение содержания Fe^{2+} в растворе соли Мора

Цель работы: научиться использовать метод перманганатометрии для количественного определения восстановителей методом прямого титрования.

Ход работы. Соль Мора – двойная соль сульфата железа(II) и сульфата аммония: $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор соли Мора, взятый для анализа, количественно переносят в мерную колбу объемом 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

В колбу для титрования вносят пипеткой 5 мл анализируемого раствора и 5 мл 2н раствора H_2SO_4 (мерным цилиндром). Содержимое колбы титруют рабочим раствором KMnO_4 до появления не исчезающей розовой окраски титруемого раствора. Титрование повторяют 3 раза.

При титровании происходит следующая реакция:



Расчет: 1. Вычислить средний объем раствора KMnO_4 , который пошел на титрование (с точностью до сотых):

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \quad \text{мл}$$

2. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр исследуемого раствора сульфата железа (II).

Решение:

$$C(1/z^* \text{FeSO}_4) = \frac{C[1/z^* (\text{KMnO}_4)] \cdot V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4)}{V(\text{FeSO}_4)} = \quad \text{моль/л}$$

(с точностью до четвертого знака после запятой)

$$T(\text{FeSO}_4) = \frac{c[1/z^* (\text{FeSO}_4)] \cdot M[1/z^* (\text{FeSO}_4)]}{1000} = \quad \text{г/мл}$$

(с точностью до четвертого знака после запятой)

3. Рассчитать массу Fe^{2+} в указанном объеме раствора.

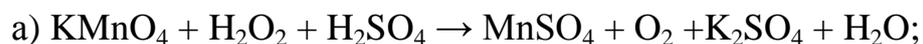
Решение:

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Окислительно-восстановительные потенциалы. Определение направления ОВР по значениям редокс-потенциалов систем.

Ответ:

2. Подобрать коэффициенты методом электронного баланса или электронно-ионным методом, рассчитать фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакциях:

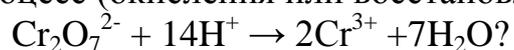


Решение:



Решение:

3. Указать, какой это процесс (окисления или восстановления):



Ответ:

4. Почему нельзя приготовить раствор перманганата калия точной нормальности путем взятия навески на аналитических весах?

Ответ:

5. Почему реакция раствора щавелевой кислоты с перманганатом калия идет вначале медленно, а к концу титрования быстрее?

Ответ:

6. К 10 мл анализируемого раствора $K_2Cr_2O_7$, подкисленного серной кислотой, добавили 20 мл 0,1н раствора $FeSO_4$. На титрование избытка $FeSO_4$ пошло 28 мл 0,05н раствора $KMnO_4$. Вычислить, сколько граммов $K_2Cr_2O_7$ содержится в 100 мл анализируемого раствора.

Решение:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 14**

ТЕМА. ОКСИДИМЕТРИЯ. ЙОДОМЕТРИЯ.

Цель. Научиться выбирать прием титрования для количественного определения предложенного вещества методом йодометрии. Получить навыки выполнения расчетов нормальности раствора по результатам прямого, заместительного и косвенного титрования. Закрепить навыки составления ОВР электронно–ионным методом и расчета молярных масс эквивалентов окислителя и восстановителя.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Особенности метода йодометрии: рабочие растворы, способы их приготовления; фиксирование точки эквивалентности; условия протекания йодометрических реакций.
2. Выбор способа титрования при количественном определении окислителей и восстановителей в методе йодометрии.
3. Применение методов оксидиметрии в медико-биологических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Барковский Е.В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Минск, 1997. С. 141-146, 152-157
3. Бабков А.В. «Практикум по общей химии с элементами количественного анализа.» М., «Высш.школа», стр.142 – 149.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Йодометрия

Метод йодометрии основан на окислительно-восстановительной реакции, связанной с превращением I₂ в ионы I⁻, и наоборот:



Данное уравнение записано в упрощенном виде. На практике для увеличения растворимости I₂ в воду добавляют определённое количество KI. При этом йод реагирует с йодид-ионами, образуя трийодид-ионы:



которые и выступают в роли окислителя. Однако для простоты и удобства в уравнениях реакций, как правило, записывают не ион I_3^- , а молекулярный иод (I_2). Тем более, что образование иона I_3^- лишь незначительно сказывается на величине стандартного редокс-потенциала системы.

Иодометрия не имеет такого широкого применения, как перманганатометрия, т.к. I_2 является достаточно слабым окислителем (величина его стандартного редокс-потенциала равна +0,54В) и вследствие этого может вступить в реакцию лишь с ограниченным кругом веществ, обладающих достаточно сильными восстановительными свойствами. В титриметрии используют не только окислительные свойства I_2 , но и восстановительные – ионов Γ .

Следовательно, иодометрический метод можно применять как для определения достаточно сильных восстановителей, так и для определения окислителей.

Методы, основанные на прямом окислении веществ раствором I_2 , иногда называют **иодиметрическими**. Методы, в которых определяемое вещество восстанавливается за счет действия ионов Γ , а выделившийся при этом I_2 титруется стандартным раствором восстановителя, называются **иодометрическими**. Данная классификация соблюдается не строго. Обе группы методов, как правило, носят одно общее название – **иодометрия**.

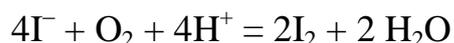
Иод, выделившийся в результате окисления ионов Γ , обычно количественно титруют тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$:



Рабочие растворы I_2 и $Na_2S_2O_3$ являются стандартизованными, т.е. их точная концентрация устанавливается после приготовления путём титрования другим раствором, титр которого уже известен.

Кристаллический иод не является стандартным веществом вследствие его летучести.

Взвешенную на технических весах навеску I_2 растворяют в воде, содержащей KI. Полученный раствор должен храниться в герметически закрытой посуде из тёмного стекла и прохладном помещении. Первое условие необходимо для того, чтобы за счёт действия кислорода воздуха не произошло окисление ионов Γ до I_2 .



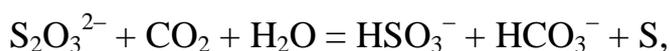
Данная реакция катализируется катионами некоторых металлов и действием света.

Второе условие необходимо выполнять для предотвращения испарения I_2 из раствора вследствие его летучести.

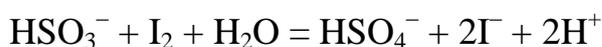
Точный титр приготовленного раствора иода устанавливается с помощью стандартизованного раствора тиосульфата натрия.

По точной навеске твёрдой соли нужной концентрации раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, как правило, не готовят, поскольку кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ без разложения можно хранить только в специальных условиях (например, над насыщенным раствором CaCl_2). В свежеприготовленном растворе тиосульфата натрия протекают различные сложные химические превращения, часть которых ведёт к увеличению его титра, а часть – к уменьшению.

Так, например, под действием углекислого газа тиосульфат частично превращается в сульфит:

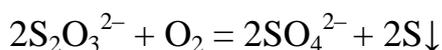


на окисление которого затрачивается в 2 раза больше I_2 :



чем на окисление такого же количества тиосульфата. Вследствие этого титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по иоду будет возрастать.

Уменьшение титра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при хранении происходит за счёт его окисления кислородом воздуха:



Другой причиной уменьшения титра является разложение тиосульфата микроорганизмами (тиобактериями), которые всегда находятся в воздухе и легко попадают в раствор.

В связи с этим приготовленный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выдерживают несколько суток в закрытом сосуде в защищённом от света месте, а затем его точный титр устанавливают с помощью растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KI по методу замещения.

Для предотвращения взаимодействия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с CO_2 сосуды с его раствором защищают хлоркальциевыми трубками, а для подавления развития тиобактерий добавляют некоторое количество антисептика: фенола, бензоата натрия, хлороформа и др.

В качестве индикатора в иодометрии используют водный раствор крахмала, который с I_2 образует неустойчивое соединение ярко-синего цвета. При титровании восстановителей рабочим раствором I_2 точка эквивалентности определяется по появлению исчезающего синего окрашивания. При титровании I_2 рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ завершение реакции определяется по исчезновению синей окраски от одной избыточной капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Крахмал необходимо добавлять к раствору в конце титрования, когда содержание I_2 в растворе становится небольшим. Крахмал, добавленный к раствору с высокой концентрацией I_2 , становится чёрным и разрушается, что затрудняет установление точки эквивалентности.

Титрование в иодометрии стараются проводить при пониженной температуре, чтобы избежать частичной потери I_2 из-за его летучести. Кроме того, в этих условиях чувствительность крахмала к I_2 будет максимальной. Для предотвращения протекания различных побочных реакций рН раствора не должен быть больше 9.

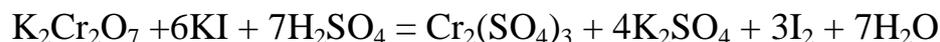
Иодометрическое определение восстановителей проводят по методу прямого или обратного титрования.

При прямом титровании рабочим раствором является раствор I_2 , который по каплям добавляют в исследуемый раствор до наступления точки эквивалентности.



В тех случаях, когда прямое титрование осложнено, для определения восстановителя применяют метод обратного титрования с использованием двух рабочих растворов: I_2 и $Na_2S_2O_3$. К определяемому восстановителю добавляют точно отмеренный объем раствора I_2 , но взятого в избытке по отношению к восстановителю. Остаток непрореагировавшего I_2 титруют раствором $Na_2S_2O_3$.

Окислители в иодометрии определяют с помощью метода замещения. Для этого к подкисленному H_2SO_4 раствору KI , взятому в избытке, добавляют точно отмеренный объем исследуемого раствора окислителя, например $K_2Cr_2O_7$:



Выделившийся I_2 титруют затем раствором тиосульфата натрия.

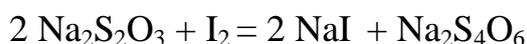
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Определение молярной концентрации эквивалента и титра иода по рабочему раствору тиосульфата натрия

Цель работы: научиться стандартизировать раствор йода методом йодометрии, закрепить навыки выполнения расчетов нормальности растворов по результатам прямого титрования и расчета молярных масс эквивалентов окислителя и восстановителя.

Принцип метода: в основе метода лежит следующая окислительно-восстановительная реакция:



Ход работы. Для титрования заполняют бюретку рабочим 0,02 н. раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). В колбу для титрования пипеткой отмеряют 5 мл исследуемого раствора йода. Содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия до получения слабо – желтого окрашивания. Затем в колбу для титрования прибавляют 2-3 капли 1% раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания раствора. Титрование повторяют 3 раза.

Вычисляют средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование. Находят молярную концентрацию эквивалента и титр раствора йода.

Расчет: вычисляют средний объем ($V_{\text{ср.}}$) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшей на титрование с точностью до сотых мл:

$$V_{\text{ср.}} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \quad \text{мл}$$

$$C[1/z^* \text{I}_2] = \frac{C[1/z^* (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot V_{\text{ср.}} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{I}_2)} = \quad \text{моль/л}$$

(с точностью до четвертого знака после запятой)

$$T (\text{I}_2) = \frac{C[1/z^* (\text{I}_2)] \cdot M[1/z^* (\text{I}_2)]}{1000} = \quad \text{г/мл}$$

(с точностью до четвертого знака после запятой)

Расчеты заносят в таблицу:

V_1 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	V_2 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	V_3 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	$V_{\text{ср.}}$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	$C[1/z^* \text{I}_2]$	$T(\text{I}_2)$

Вывод:

Лабораторная работа № 2
**Определение концентрации аскорбиновой кислоты
по рабочему раствору йода**

Задание: определить концентрации аскорбиновой кислоты по рабочему раствору йода

Цель работы: получить навыки проведения прямого титрования в йодометрии; получить навыки расчета массы определяемого вещества по результатам прямого титрования.

Ход работы: Для титрования заполняют бюретку рабочим раствором йода, с ранее найденной концентрацией. В колбу для титрования пипеткой отмеряют 5 мл исследуемого раствора аскорбиновой кислоты и несколько капель раствора крахмала. Содержимое колбы титруют раствором йода до получения устойчивого синего окрашивания. Титрование повторяют 3 раза.

Вычисляют средний объем раствора I_2 , пошедшего на титрование. Находят молярную концентрацию эквивалента и титр раствора аскорбиновой кислоты.

$$M(1/z^* \text{аскорбиновой кислоты}) = 88 \text{ г/моль}$$

Самостоятельная работа: найти массу аскорбиновой кислоты в представленных пробах.

Расчет: вычисляют средний объем ($V_{\text{ср.}}$) I_2 , пошедшей на титрование с точностью до сотых мл:

$$V_{\text{ср.}}(I_2) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \quad \text{мл}$$

$$C[1/z^* \text{ аскорбиновой к-ты}] = \frac{C[1/z^*(I_2)] \cdot V_{\text{ср.}}(I_2)}{V(\text{аскорбиновой к-ты})} = \quad \text{моль/л}$$

(с точностью до четвертого знака после запятой)

$$T(\text{аскорбиновой к-ты}) = \frac{C[1/z^*(\text{аскорб.к-ты})] \cdot M[1/z^*(\text{аскорб.к-ты})]}{1000} = \quad \text{г/мл}$$

(с точностью до четвертого знака после запятой)

Расчеты заносят в таблицу:

$V_1(I_2)$	$V_2(I_2)$	$V_3(I_2)$	$V_{\text{ср.}}(I_2)$	$C[1/z^*$ аскорбиновой кислоты]	T (аскорбиновой кислоты)

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Какие растворы в методе йодометрии являются основными рабочими растворами?

Ответ:

2. Почему при титровании раствора йода раствором тиосульфата натрия крахмал прибавляют в конце титрования?

Ответ:

3. Почему нельзя вести титрование йодом в щелочной среде?

Ответ:

4. Почему при йодометрическом определении $K_2Cr_2O_7$ нельзя использовать прямое титрование?

Ответ:

5. Сколько граммов дихромата калия содержится в растворе, если при взаимодействии его с избытком подкисленного раствора йодида калия на титрование выделившегося йода пошло 1,5 мл 0,01н раствора тиосульфата натрия?

Решение:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 15**

ТЕМА. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.

Цель работы. Закрепление навыков по приготовлению, стандартизации растворов, а также выбор метода для определения содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} -ионов.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Какие химические соединения называют комплексными?
2. В чем разница между комплексными соединениями и двойными солями?
3. Дайте определения: комплексообразователь, лиганд, координационное число.
4. Как вычислить заряд комплексного иона? Приведите примеры.
5. Как количественно характеризуют устойчивость комплексного соединения?
6. Какое значение имеют комплексные соединения для анализа?
7. Способы обнаружения конечной точки при комплексоно-метрическом титровании.
8. Что такое хелаты?

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Барковский Е.В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Минск, 1997.
3. Бабков А.В. «Практикум по общей химии с элементами количественного анализа.» М., «Высш.школа».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа: **Определение жёсткости воды в воде методом комплексонометрического титрования**

Приборы и реактивы: весы аналитические; штатив; воронка; бюретка вместимостью 25 см³; колба коническая; колбы мерные вместимостью 100, 200, см³; пипетка вместимостью 5-10 см³; цилиндры мерные вместимостью 25 и 50 см³; капельница; бидистиллят; трилон Б; сульфат магния (фиксанал); мурексид +NaCl – 1 : 5 (смесь).

Растворы: HCl ~ 0,1н; трилона Б ~ 0,05н; аммиачной буферной смеси; эрихром черный ~ 0,1 %; метилового оранжевого ~ 0,01 %.

Цель работы.

Ознакомиться с одним из свойств воды — жёсткостью, способами ее определения и устранения.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

1. Жёсткость воды.

Состав природных вод.

Вода — одно из наиболее важных и распространенных химических соединений на нашей планете. Она покрывает 80% поверхности Земли и содержится во многих ее объектах: входит в состав горных пород и минералов, присутствует в почве и атмосфере, содержится во всех живых организмах. Ее важность заключается в том, что она является регулятором климатических условий на земле и универсальным растворителем в процессах, происходящих как в живой, так и неживой природе. Хорошая растворяющая способность воды, обусловленная полярностью ее молекул, приводит к тому, что в природе она чаще всего встречается не в виде индивидуального химического соединения, а в виде сложной многокомпонентной системы, в состав которой входят минеральные вещества, газы, коллоидные и крупнодисперсные частицы, а также различные микроорганизмы. Растворенные в воде компоненты находятся друг с другом в равновесии, образуя комплексы различного состава.

Содержание или концентрация тех или иных компонентов в природной воде зависит от вида водоисточника, температуры, времени года и многих других факторов.

Природные водоемы, находящиеся вблизи промышленных центров, содержат еще и вещества, являющиеся результатом деятельности человека. Это выбросы шахт, заводов, фабрик. Большинство из них являются вредными веществами, делающими часто непригодными природные водоемы для жизнедеятельности человека.

Основными газами, содержащимися в природной воде, являются CO_2 , O_2 , CH_4 , CO , H_2 , N_2 . Следует отметить, что относительное содержание кислорода в воде выше, чем в воздухе.

Среди основных минеральных веществ, присутствующих в природной воде — гидрокарбонаты, сульфаты и хлориды кальция и магния. Их источником являются горные породы — известняки, доломиты, растворяющиеся в результате контакта с природной водой в ходе ее круговорота.

Наличие в воде растворенных веществ увеличивает температуру ее кипения и понижает температуру замерзания. Последнее широко используется в

практике для предотвращения образования льда зимой: на дорогах рассыпают соль, понижая тем самым температуру замерзания воды.

1.1 Виды жёсткости и единицы ее измерения.

Воду с растворенными в ней солями называют *жёсткой*, а совокупность свойств такой воды — *жёсткостью*. Жёсткая вода образует накипь на стенках паровых котлов, отопительных приборов и бытовой металлической посуды. Она не пригодна для производства бумаги и крашения тканей, для приготовления пищи и напитков. В жёсткой воде не пенится мыло, плохо развариваются овощи и мясо.

Согласно ГОСТ 6055-86 различают:

➤ **карбонатную жёсткость** — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней гидрокарбонатов кальция, магния и железа. Часто этот вид жёсткости называют временной или устранимой;

➤ **некарбонатную жёсткость** — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция, магния и железа. Этот вид жёсткости также называют постоянной или неустраимой;

➤ **общую жёсткость**, складывающуюся из карбонатной и некарбонатной жёсткости. Она равна сумме концентраций ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} .

Количественно жёсткость воды в странах СНГ выражают единицами жёсткости. За единицу жёсткости принимают жёсткость воды в одном литре которой содержится один миллимоль (ммоль) эквивалент ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} . Числовое значение жёсткости, выраженное в ммоль/л, совпадает со значением в моль/м³. Одна единица жёсткости соответствует массовой концентрации ионов Ca^{2+} , равной 20, 4 мг/л или ионов Mg^{2+} , равной 12, 15 мг/л.

По величине жёсткости различают воду:

- очень мягкую < 1, 5 единиц (ммоль экв/л);
- мягкую 1, 5- 3 единиц;
- среднюю 3, 6- 6, 0 единиц
- жёсткую 6, 0-9, 0 единиц
- очень жёсткую > 9, 0 единиц.

2. Методы устранения и снижения жёсткости воды.

Устранение или снижение жёсткости воды называют *умягчением*. Его осуществляют различными методами.

2.1 Термическая обработка воды.

Сущность этого метода заключается в предварительном нагревании воды до 70-80 °С или ее кипячении. Метод позволяет устранить только временную (карбонатную) жёсткость, обусловленную наличием в воде хорошо растворимых гидрокарбонатов кальция, магния и железа. При этом катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} осаждаются в виде нерастворимых соединений.

Распад гидрокарбонатов магния и железа, в отличие от гидрокарбоната кальция, протекает сложнее: он одновременно сопровождается процессами гидролитического разложения их карбонатов. Это объясняется тем, что карбонаты магния и железа, в отличие от карбоната кальция, более растворимы, чем их гидроксиды.

Если временная жёсткость предварительно не была устранена, то вышеприведенные процессы протекают при нагревании воды в паровых котлах, системах водяного отопления и охлаждения, бытовой металлической посуде с образованием в них слоя накипи из нерастворимых соединений. Это снижает коэффициенты теплопередачи и ухудшает их теплотехнические характеристики. При этом происходит перерасход топлива и перегрев металлических поверхностей. Чем больше железа содержится в воде, тем более бурым является цвет накипи.

При термической обработке воды удастся также снизить и содержание в ней растворимых газов, т. к. их растворимость с увеличением температуры падает.

2.2 Реагентный метод (химическая обработка воды)

Этот метод позволяет устранить как временную жёсткость, так и постоянную. Сущность его заключается в обработке воды специальными реагентами, образующими ионами, вызывающими жёсткость, малорастворимые соединения.

К числу таких реагентов относятся: сода Na_2CO_3 , негашеная (CaO) и гашеная ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) известь, различные фосфаты натрия (Na_3PO_4 , $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) и др.

При обработке воды известью (гашеной или негашеной) происходит устранение ее временной жёсткости и одновременное снижение ее щелочности. Процесс называется известкованием или декарбонизацией.

Обработка известью позволяет связать и растворенный в воде углекислый газ. Использование фосфатов натрия предпочтительнее, так как образующие фосфаты кальция, магния и железа менее растворимы, чем их соответствующие карбонаты и гидроксиды.

Для одновременного устранения карбонатной и некарбонатной жёсткости широкое распространение в промышленности получил известково-содовый метод: обработка воды смесью CaO и Na_2CO_3 . Вода, умягченная этим способом, имеет остаточную жёсткость равную 0,5-0,1 ммоль_{экв}/л. Он становится еще

более эффективным, если его проводить при нагревании, сочетая достоинства химического и термического методов.

2.3 Ионообменный метод.

Это современный физико-химический метод, широко используемый в промышленности, особенно в гидрометаллургии. Использование его для умягчения и деминерализации воды позволяет не только уменьшить ее жёсткость, но достичь ее глубокой очистки. Вода, подвергшаяся такой обработке, практически не содержит посторонних ионов: ни катионов, ни анионов. Метод основан на способности некоторых веществ, не растворимых в воде, стехиометрически обменивать свои ионы на ионы внешней среды (воды, растворов электролитов).

Вещества, обладающие такими свойствами, называют **ионообменниками** (ионообменными сорбентами) или сокращенно ионитами.

Большинство ионитов — твердые, ограниченно набухающие вещества, аморфной или кристаллической структуры. Они состоят из каркаса (матрицы) и закрепленных на нем иогенных (активных функциональных) или комплексообразующих групп. Эти группы диссоциируют, давая полионы (фиксированные ионы, ковалентно связанные с каркасом) и эквивалентное число подвижных противоионов, способных к обмену и компенсирующих своими зарядами заряды полионов.

По знаку заряду подвижных противоионов, т. е. по знаку заряду обменивающихся ионов, иониты делятся на катиониты, аниониты и амфолиты, по химической природе каркаса — на неорганические, органические и минерально-органические.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Эксперимент 1. Определение временной жёсткости воды.

Ход эксперимента:

Отберите пипеткой в две чистые конические колбы (на 100 мл) по 20 мл водопроводной воды.

В каждую из колб добавим по 3 капли раствора индикатора — метилового оранжевого (щелочной раствор имеет желтую окраску, а кислый — красную).

В бюретку налейте ~0,1н раствор соляной кислоты (точное значение концентрации кислоты было установлено на предыдущих занятиях) и отметьте точное значение начального положения уровня кислоты (по нижнему уровню мениска).

Поставьте обе колбы на лист белой бумаги. Одну из них оставим в сторону, она будет служить контрольным образцом для сравнения цвета растворов.

Во вторую по каплям, при непрерывном вращательном перемешивании прильем из бюретки ~0,1 н раствора соляной кислоты до перехода окраски раствора от желтой до оранжево-красной и сравним с цветом раствора, находящимся в первой колбе.

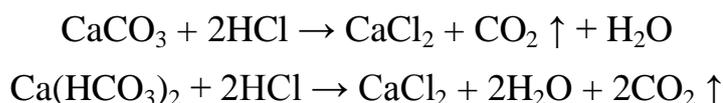
В момент изменения окраски запишем значение положения уровня раствора кислоты (по нижнему краю мениска) в бюретке и вычислим израсходованный на титрование объем соляной кислоты.

Процесс титрования повторим еще 2 раза с новыми порциями воды. Результаты титрования не должны отличаться. Если такое произойдет, то эксперимент придется повторить.

Наблюдения.

При добавлении метилового оранжевого индикатора в воду она становится желтой, а при добавлении потом туда соляной кислоты цвет меняется на красный.

Уравнение реакции:



Проведение расчетов:

Рассчитаем среднее значение объема кислоты, пошедшей на титрование, и по нему вычислим временную жёсткость воды.

$$V(\text{HCl})_0 = 0 \text{ мл}$$

$$V(\text{HCl})_1 = \text{_____} \text{ мл}$$

$$V(\text{HCl})_2 = \text{_____} \text{ мл}$$

$$V(\text{HCl})_3 = \text{_____} \text{ мл}$$

$$V(\text{HCl})_{\text{ср}} = \frac{V(\text{HCl})_1 + V(\text{HCl})_2 + V(\text{HCl})_3}{3} = \text{_____} \text{ мл}$$

$$H_{\text{вр}} = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{ср}}}{V\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000 = \text{_____} \text{ ммоль экв/л}$$

Вывод:

На основе полученных данных сделайте вывод об уровне временной жёсткости воды исходя из значений, принятых в ГОСТе.

Эксперимент 2. Определение общей жёсткости воды.

Приготовление и стандартизация раствора трилона Б

Состав трилона Б отвечает формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При высушивании этой соли при 120-140 °С получается безводная соль. Обе соли могут служить исходными веществами для приготовления стандартного раствора трилона Б.

Массу трилона Б, необходимую для приготовления 200 см³ ~0,05н. раствора, рассчитывают по формуле:

$$M_3 (\text{трилона Б}) = \frac{M}{2} = \frac{372,24}{2} = 186,12 \text{ г/моль}$$

Стандартизацию раствора трилона Б проводят по 0,05 н. раствору MgSO_4 , приготовленному из фиксанала.

Пипеткой отбираем в коническую колбу 10 см³ раствора MgSO_4 , добавляют 90 см³ бидистиллята, 5 см³ аммиачной буферной смеси. Отберём из смеси 10 мл, добавим 2-3 капли индикатора эриохрома черного и титруем при непрерывном перемешивании раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в сине-голубую. Под конец титрование проводят медленно. Титрование проводят не менее трех раз до получения воспроизводимых результатов.

Проведение расчетов

Точную нормальную концентрацию комплексона III (трилона Б) вычисляют по формуле:

$$N (\text{Трилона Б}) = \frac{N(\text{MgSO}_4) \cdot V_{\text{сп}} (\text{MgSO}_4)}{V(\text{Трилона Б})} = \text{_____} \text{ МОЛЬ}_{\text{ЭКВ}}/\text{Л}$$

Порядок выполнения: Заполним бюретку ~ 0,05н раствором трилона Б и запишем точное положение уровня по нижнему краю мениска. Пипеткой отберем в две чистые конические колбы по 20 мл водопроводной воды, добавим в них 5 мл буферного раствора, 2-3 капли индикатора эриохрома черного и перемешаем.

Поставим обе колбы на лист белой бумаги, затем одну из колб будем использовать в качестве контрольного образца для сравнения цвета растворов.

Во вторую колбу, по каплям, при непрерывном вращательном перемешивании прильем из бюретки 0,05 н раствора трилона Б до перехода окраски от одной капли из винно-красной в сине-голубую.

Подождем 1-2 минуты, перемешивая раствор. Если окраска не стала сине – голубой с зеленоватым оттенком, доведем ее до этого цвета, добавив еще несколько капель раствора трилона Б из бюретки.

Сравним цвет рабочего раствора с окраской контрольного раствора в первой колбе.

В момент изменения окраски запишем положение уровня раствора трилона Б в бюретки по нижнему мениску и вычислим израсходованный на титрование объем трилона Б.

Процесс титрования повторим еще 2 раза с новыми порциями воды. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга. Если все же отличаются, опыт придется повторить.

Проведение расчетов.

Рассчитаем среднее из близких результатов значение объема трилона Б, пошедшего на титрование, и по нему вычислим общую жёсткость воды.

$$V_n = 0$$

$$V(\text{трилона Б})_1 = \text{_____ мл}$$

$$V(\text{трилона Б})_2 = \text{_____ мл}$$

$$V(\text{трилона Б})_3 = \text{_____ мл}$$

$$V(\text{трилона Б})_{\text{ср}} = \frac{V(\text{трилона Б})_1 + V(\text{трилона Б})_2 + V(\text{трилона Б})_3}{3} = \text{_____ мл}$$

$$H_{\text{общ}} = \frac{N(\text{Трилона Б}) \cdot V(\text{трилона Б})_{\text{ср}}}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 = \text{_____ ммоль}_{\text{экв}}/\text{л}$$

Вывод:

На основе полученных данных сделайте вывод об уровне жёсткости воды исходя из значений, принятых в ГОСТе.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

1. Каким требованиям должны удовлетворять металлохромные индикаторы?
Ответ:

2. Стандартные вещества, используемые для установления концентрации ЭДТА.
Ответ:

3. Что такое донорный атом? Приведите примеры.
Ответ:

4. Что называется дентатностью комплексного соединения?
Ответ:

5. Приведите формулу комплексного соединения Ca^{2+} с трилоном Б.

Ответ:

6. Какие виды жёсткости вам известны? Какими ионами обусловлен тот или иной вид жёсткости?

Ответ:

7. В каких единицах измеряется жёсткость и как она рассчитывается?

Ответ:

8. На чем основано определение временной жёсткости воды?

Ответ:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

Методические указания к занятию № 16

ТЕМА. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

Цель работы. Сформировать знания о хроматографических методах анализа и освоить метод распределительной хроматографии, широко используемый в клинической и научно-исследовательской практике.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Хроматография. Принцип метода.
2. Классификация хроматографических методов анализа: газовая, жидкостная, ионная хроматографии.
3. Виды хроматограмм и методы их обработки.
4. Области и примеры применения хроматографических методов анализа.
5. Хроматограммы и способы их обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болтromeюк В.В. Физическая и коллоидная химия. Общая химия. Гродно: ГГМУ, 2010. ст. 366-398.
2. Равич-Щербо М.И. Физическая и коллоидная химия. М., 1975, с. 167-176.
3. Конспект лекций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1 **Хроматографическое разделение аминокислот на бумаге и их идентификация**

Хроматография на бумаге является одной из модификаций распределительной хроматографии. В качестве носителя при этом используется специально обработанная бумага, которая обладает способностью удерживать в своих порах значительные количества жидкости, играющей роль неподвижного растворителя. Вторая жидкость, несмешивающаяся с первой, служит подвижным растворителем.

Хроматографическое разделение аминокислот на бумаге основано на различной растворимости их в воде и в органическом растворителе, насыщенном водой (фенол, бутанол и др.). Вода, находящаяся в порах бумаги, образует неподвижную фазу. Органический растворитель (подвижная фаза), передвигаясь под действием капиллярных сил, одновременно увлекает за собой нанесенные на бумагу аминокислоты, перемещающиеся с разной скоростью.

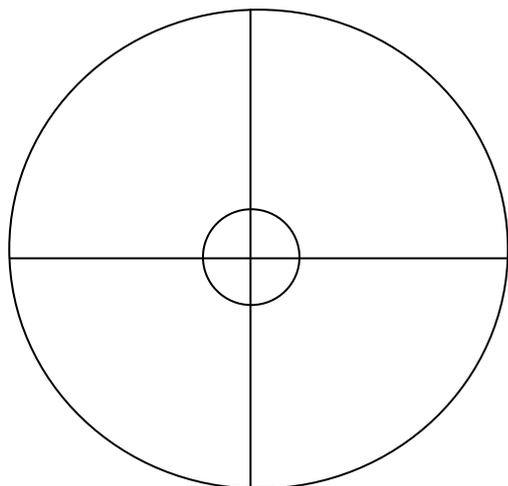
Расстояние, на которое переместился подвижный растворитель от места нанесения капли, называется фронтом растворителя.

Отношение расстояния, пройденного аминокислотой (а) к фронту растворителя (б) называется коэффициентом распределения данной аминокислоты и обозначается R_f . Коэффициент распределения является характерной величиной для каждой аминокислоты. Значения R_f для большинства аминокислот известны.

Положение на хроматограмме отдельной аминокислоты можно установить путем сравнения со «свидетелем». Для этого на ту же бумагу, на которую наносилась капля смеси, в один ряд с ней наносится капля «свидетеля», то есть раствора, содержащего ту аминокислоту, присутствие которой ожидается в смеси. Идентифицируют аминокислоты путем сравнения коэффициентов распределения (R_f).

Ход работы: Бумажный диск для радиальной хроматографии $d=12$ см делят простым карандашом на четыре части. В центре диска делают небольшой вырез (около 1 см в диаметре). В каждом секторе около отверстия карандашом ставят точку. Диск помещают на ножку высотой 2 см, сделанную из

фильтровальной бумаги в виде трубочки, вставленной в вырез диска.



В отмеченные точки капилляром наносят капли растворов аланина (А), глутаминовой кислоты (Г), смеси аланина и глутаминовой кислоты (С) и на воздухе подсушивают диск в течение 10 минут. После чего диск помещают в чашку Петри, на дне которой находится водонасыщенный раствор фенола, закрывают крышкой и оставляют на 1 час в вытяжном шкафу. В течение этого времени под действием капиллярных сил подвижная жидкость

радиально передвигается по бумаге и разделяет смесь на относительные зоны.

Опыт считается законченным, когда фронт растворителя на несколько мм не достигнет противоположного края бумажного диска. Тогда снимают крышку чашки Петри и, удерживая пинцетом края диска, помещают его на крышку чашки. Простым карандашом отмечают фронт растворителя и ставят в термостат на 10 минут для фиксации аминокислот и испарения фенола. После этого хроматограмму проявляют спиртовым раствором нингидрина и снова высушивают в течение 5-20 минут. При этом аминокислоты дают с нингидрином сине-фиолетовое окрашивание (пятна). Полученную хроматограмму зарисовывают цветными карандашами. Для каждой аминокислоты с помощью линейки измеряют расстояние:

- 1) от места нанесения капли раствора до середины каждого пятна (а);
- 2) от места нанесения капли раствора до линии фронта растворителя (б).

3) вычисляют $R_f = \frac{a}{b}$

Результаты заносят в таблицу:

№ п/п	Исследуемые растворы	а мм	б мм	R_f
1	Аланин (свидетель)			
2	Глутаминовая кислота (свидетель)			
3	Аланин из смеси (1-я проба)			
4	Глутаминовая кислота из смеси (1-я проба)			
5	Аланин из смеси (2-я проба)			
6	Глутаминовая кислота из смеси (2-я проба)			

Вывод:

Лабораторная работа № 2
**Разделение ионов железа, меди и кобальта при помощи
адсорбционной хроматографии**

Адсорбционная хроматография основана на избирательной адсорбции веществ твердым адсорбентом из растворов.

Ход работы. В адсорбционную колонку, заполненную оксидом алюминия, внести 10 капель смеси, состоящей из растворов солей Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} (смесь приготовить самим, для чего слить в пробирку по 5 капель раствора каждой соли и хорошо перемешать).

Все 3 катиона вначале адсорбируются вверху колонки. Затем в колонку внести 7-8 капель воды, которая сначала вымывает слабо адсорбционные ионы кобальта, затем меди, и перемешивает их ниже.

Полученную хроматографию зарисовать цветными карандашами. Затем в колонку добавить 26-27 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Через некоторое время наблюдать изменение окраски зон за счет образования цветных комплексных соединений данных катионов с $K_4[Fe(CN)_6]$. Зарисовать вновь полученную хроматограмму. В конце работы сделать вывод об адсорбционной способности

взятых катионов. Расположить катионы в ряд по убывающей адсорбционной способности.

Вывод:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

**Методические указания
к занятию № 17**

ТЕМА. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

Цель работы. Сформировать знания о потенциометрических методах анализа и освоить метод потенциометрического титрования, широко используемый в клинической и научно-исследовательской практике.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Потенциометрический метод. Теоретические основы метода. Классификация.
2. Электроды и их классификация.
3. Прямая потенциометрия, потенциометрическое титрование, область их применения.
4. Фотометрические методы анализа. Теоретические основы метода. Классификация.
5. Спектрофотометрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конспект лекций.
2. Барковский Е.В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ. Минск, 1997. С. 125-141, 150-151.
3. Бабков А.В. «Практикум по общей химии с элементами количественного анализа.» М., «Высш.школа», стр.129 – 142.

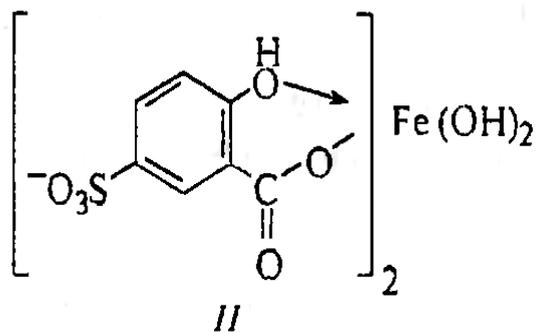
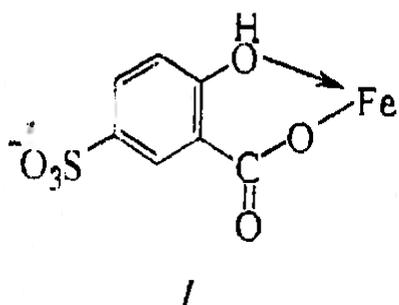
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

Лабораторная работа № 1

Определение железа (III) сульфосалициловой кислотой

Цель работы: освоить навыки проведения прямого спектрофотометрического определения и закрепить навыки выполнения расчетов нормальности растворов по результатам спектрофотометрии.

Принцип метода: Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой в зависимости от кислотности раствора ряд окрашенных комплексов. При рН 1,8-2,5 образуется красно-фиолетовый катионный комплекс, имеющий полосу поглощения с $\lambda=510$ нм и $\epsilon=1,8 \cdot 10^3$.



Реагенты:

Стандартный раствор железа (0,1 мг/мл)

Сульфосалициловая кислота, 10% раствор.

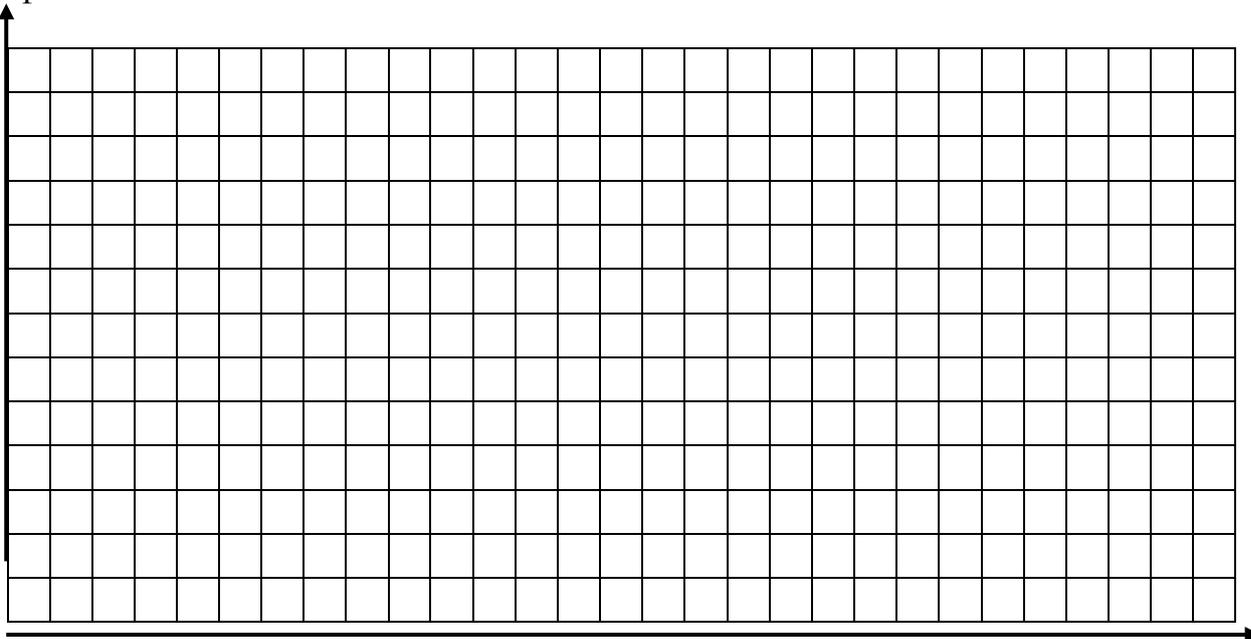
Серная кислота, 1М раствор

Ход работы

В пять мерных колб, вместимостью 50,0 мл. вводят стандартный раствор железа с содержанием (мг): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,30 соответственно, 10 мл воды, 1 мл раствора серной кислоты, 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно раствора сравнения (смесь сульфосалициловой и серной кислот) и строят градуировочный график.

Решение:

График:



Вывод:

Вывод:

Дата _____

Подпись преподавателя _____

Методические указания к занятию № 18

ТЕМА. ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ.

Цель работы. Сформировать знания о механизме экстракции и применении данного метода для разделения химических и биологических объектов.

СОДЕРЖАНИЕ ЗАНЯТИЯ

1. Экстракция, сущность метода.
2. Закон распределения Нернста, константа распределения, константа экстракции.
3. Коэффициент распределения, степень извлечения, скорость экстракции.
4. Тестовый контроль по курсу аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева, Примеры и задачи по аналитической химии. стр.72 – 85.
2. Конспект лекций

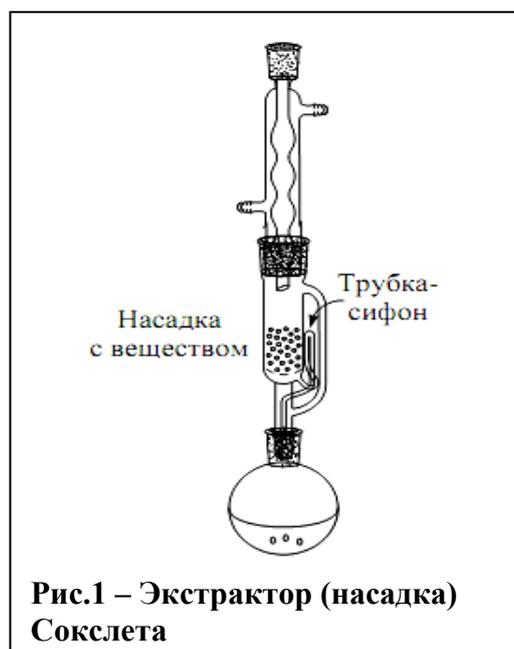
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ЗАНЯТИЯ

ЭКСТРАКЦИЯ

Под экстракцией понимают перевод вещества из одной фазы – жидкой, в которой оно растворено или суспензировано, или твердой – в другую жидкую фазу, не смешивающуюся с первой.

Экстракция веществ из твердой фазы

Аппарат Сокслета (рис.1), используется для экстракции твердых веществ органическими растворителями, например, при экстракции растительного сырья. В патрон насадки помещается экстрагируемое вещество, а в колбу – экстрагент (растворитель) и «кипелки», после чего смесь начинают кипятить. Пары растворителя, проходя по отводной боковой трубке, попадают в холодильник и после охлаждения стекают в виде жидкости в патрон с веществом. В патроне происходят настаивание и растворение вещества в этом растворителе. Когда уровень жидкости в патроне достигает



высоты изгиба стеклянной изогнутой трубки (сифона), вся жидкость с растворенным в ней веществом стекает в колбу. Процесс испарения–конденсации–экстракции–стекания можно продолжать многократно, пока в патроне еще остаётся вещество, способное растворяться в выбранном растворителе.

Экстракция веществ из жидкой фазы

Экстракция из жидкой фазы - перевод вещества из одной фазы в другую, характеризуется определенным соотношением – коэффициентом распределения, который зависит от соотношения растворимостей экстрагируемого вещества в различных несмешивающихся растворителях. Необходимым условием успешной экстракции является существенно большая растворимость вещества во второй жидкой фазе (растворителе-экстрагенте). Экстракция веществ из растворов (большой частью из водных) является очень важной и одной из обязательных операций препаративной работы по органической химии.

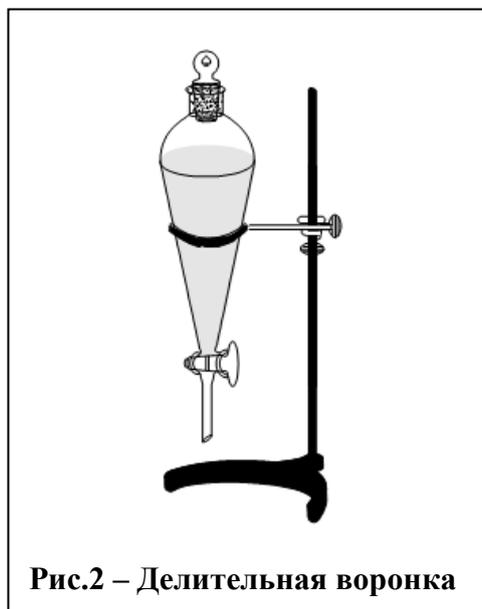


Рис.2 – Делительная воронка

Для экстракции жидкость–жидкость используется делительная воронка (рис.2), которая крепится к штативу с помощью лапки или с помощью кольца. Водный раствор (или реже суспензию) смешивают в делительной воронке с растворителем-экстрагентом, объём которого равен $1/5$ — $1/3$ общего объёма раствора. Делительная воронка должна быть заполнена не более чем на $2/3$. Воронку закрывают пробкой и сначала осторожно взбалтывают, прочно удерживая пробку и кран воронки. Затем делительную воронку переворачивают краном вверх и, осторожно открывая кран, выпускают образующиеся пары, сбрасывая избыточное давление внутри воронки. Осторожное встряхивание с периодическим выпуском паров продолжают до насыщения пространства над жидкостью в делительной воронке парами растворителя, и давление внутри воронки сравняется с внешним, только после этого переходят к энергичному встряхиванию в течение 1 — 2 мин. После отстаивания разделяют образующиеся два слоя. Для уверенности следует уточнить, какой из слоёв является водным, а какой – органический. Для этого достаточно несколько капель воды капнуть в воронку и посмотреть, опустятся ли они в нижний слой или сразу же растворятся в верхнем. Экстракцию водного слоя обычно повторяют не менее трех раз. При относительно высокой растворимости экстрагируемого вещества в воде водный раствор предварительно можно насытить твердым NaCl натрия или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а количество экстракций увеличить до 5 — 6 . Процесс насыщения водного раствора солью для понижения растворимости нужного вещества и повышения

степени его извлечения называется «высаливанием». Целесообразнее проводить экстракцию несколько раз небольшими количествами экстрагента, чем 2-3 раза большим объемом.

Некоторые смеси склонны к образованию стойких эмульсий. В таких случаях смесь в делительной воронке не встряхивают, а только слегка взбалтывают, покачивая воронку, после чего делительную воронку оставляют до полного расслаивания смеси. Иногда разрушить эмульсию удастся добавлением хлорида натрия или небольшого количества эфира.

Экстракт, как правило, следует очистить от посторонних веществ, чаще всего кислот или оснований, реже от водорастворимых органических примесей. Для этого его промывают, т. е. встряхивают несколько раз с разбавленными водными растворами щелочей (обычно соды или бикарбоната натрия) или кислот (соляной или серной), а затем промывают водой. Следует помнить, что при промывании кислого экстракта водным раствором соды выделяется углекислый газ, при этом давление в делительной воронке повышается, что может привести к выдавливанию пробки или крана. В таких случаях нужно очень осторожно и чаще открывать кран для сброса избыточного давления в воронке. Желательна заключительная промывка экстракта насыщенным раствором хлорида натрия или кальция, что позволяет избавиться от больших количеств воды, попавшей в экстракт. На заключительной стадии экстракт высушивают подходящим осушителем, который затем отфильтровывают, а фильтрат упаривают на роторном испарителе.

Экзаменационные вопросы по дисциплине

«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Предмет, цели и задачи аналитической химии. Химические, физико-химические и физические методы анализа.
2. Сильные и слабые электролиты. Концентрация ионов в растворе; способы выражения концентрации. Основные положения теории слабых и сильных электролитов. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора.
3. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель – рН как количественная мера активной кислотности.
4. Протолитическая теория кислот и оснований. Понятие кислоты и основания. Амфолиты. Кислотные и основные свойства растворителей. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований. Константа кислотности и основности. Теория кислот и оснований Льюиса. Мягкие и жёсткие кислоты и основания.
5. Протолитическое равновесие в буферных системах. Механизм действия буферных систем. Уравнение Гендерсона-Гассельбаха. Емкость буферных растворов и определяющие ее факторы.
6. Гидролиз солей как частный случай протолитических реакций. Виды гидролиза, факторы, влияющие на гидролиз солей. Константа и степень гидролиза. Расчет рН в растворах гидролизующихся солей.
8. Условия образования и растворения осадков. Произведение растворимости. Полнота осаждения. Факторы, влияющие на смещение гетерогенного равновесия (температура, ионная сила раствора, рН, процессы окисления-восстановления и комплексообразования).
9. Практическое значение процессов осаждения-растворения и их роль в анализе. Осаждение как метод концентрирования. Реагенты-осадители общего назначения: групповые, избирательные, специфичные.
10. Общая характеристика комплексных (координационных) соединений.
11. Константа нестойкости и устойчивости комплексных соединений.
12. Влияние различных факторов на комплексообразование в растворах (рН среды, ионная сила раствора, температура, концентрация реагентов, добавление посторонних ионов, образующих малорастворимые соединения с комплексообразователем). Факторы устойчивости комплексных соединений.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Методы качественного анализа. Макро-, полумикро-, микро- и ультра микроанализ. Систематический и дробный анализ.
2. Специфичность и чувствительность реакций. Схемы анализа катионов: сероводородная, кислотнo-основная и аммиачно-фосфатная.

3. Первая аналитическая группа катионов по кислотно-основной классификации. Специфические реакции катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Систематический анализ смеси катионов первой аналитической группы.
4. Вторая аналитическая группа катионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) и их специфические реакции. Систематический анализ смеси катионов второй аналитической группы.
5. Третья аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов этой группы. Специфические реакции катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Систематический анализ смеси катионов третьей аналитической группы.
6. Четвертая аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов этой группы. Специфические реакции катионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} . Систематический анализ смеси катионов четвертой аналитической группы.
7. Пятая аналитическая группа катионов. Общая характеристика катионов этой группы. Характерные и специфические реакции катионов: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Систематический анализ смеси катионов пятой аналитической группы.
8. Шестая аналитическая группа катионов. Общая характеристика этой группы. Характерные и специфические реакции катионов.
9. Аналитическая классификация анионов. Групповые реагенты анионов.
10. Первая аналитическая группа анионов. Характерные и специфические реакции анионов SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, PO_4^{3-} .
11. Вторая аналитическая группа анионов. Характерные и специфические реакции анионов Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} .
12. Третья аналитическая группа анионов. Характерные и специфические реакции анионов NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Задачи и методы количественного анализа. Классификация методов количественного анализа.
2. Сущность гравиметрического метода и граница его применения. Разновидности гравиметрического метода анализа: метод осаждения, метод отгонки, метод выделения, термогравиметрия.
3. Сущность титриметрических методов анализа. Закон эквивалентов.
4. Способы приготовления рабочих растворов.
5. Способы титрования: прямое, обратное, метод замещения.
6. Способы определения точки эквивалентности в титриметрии.
7. Сущность метода кислотно-основного титрования. Основные реакции и титранты метода. Типы кислотно-основного титрования (ацидиметрия, алкалиметрия).
8. Кислотно-основные индикаторы. Требования, предъявляемые к индикаторам, интервал изменения их окраски. Примеры типичных кислотно-основных индикаторов.

9. Кривые кислотно-основного титрования. Расчет, построение и анализ типичных кривых кислотно-основного титрования.
10. Окислительно-восстановительные реакции, применяемые в объемном анализе, особенности окислительно-восстановительных реакций.
11. Сущность методов оксидиметрии. Классификация редокс-методов, способы установления точки эквивалентности в оксидиметрии.
12. Метод перманганатометрии. Назначение и сущность метода перманганатометрии. Условия проведения перманганатометрического титрования.
13. Особенности метода иодометрии. Основные рабочие растворы в иодометрии (их приготовление и хранение).
14. Определение окислителей методом косвенного титрования. Определение восстановителей методом прямого и обратного титрования.
15. Теоретические основы комплексонометрического титрования. Условия проведения комплексонометрического определения содержания металлов в растворе. Металлохромные индикаторы. Этилендиаминтетрауксунная кислота и ее динатриевая соль (ЭДТА) как реагенты в хелатометрии.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Общая характеристика физико-химических методов анализа, их классификация.
2. Спектрофотометрический метод. Его сущность. Основные законы светопоглощения – законы Бугера-Ламберта и Бера. Величины, характеризующие лучистую энергию: оптическая плотность и пропускание. Выбор оптимальных условий проведения фотометрической реакции.
3. Фотометрические методы определения одного вещества в растворе (метод градуировочного графика, метод добавок, метод сравнения оптической плотности стандартного и исследуемого окрашенных растворов).
4. Люминесцентный анализ. Сущность метода. Классификация различных видов люминесценции.
5. Потенциометрический метод. Теоретические основы метода, классификация. Прямая потенциметрия и потенциометрическое титрование, их область применения. Электроды и их классификация.
6. Экстракция. Сущность метода. Важнейшие экстракционные системы. Закон распределения. Константа распределения. Константа экстракции. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Важнейшие растворители и реагенты, используемые в экстракции.
7. Хроматография. Принцип метода. Классификация хроматографических методов анализа: газовая, жидкостная, ионная хроматографии. Виды хроматограмм и методы их обработки. Области и примеры применения хроматографических методов анализа. Хроматограммы и способы их обработки.

ИНТЕГРАЛЬНАЯ

10-бальная шкала оценки знаний и умений студентов по
общей и биорганической химии

*Разработана на основе письма Министерства образования
Республики Беларусь № 21-04-1/105 от 22.12.2003 г.*

1 балл – отсутствие ответа или отказ от ответа;

- студент узнаёт объект изучения, фрагментарно пересказывает учебный материал с низкой степенью осмысления и значительным искажением сущности излагаемого вопроса. Различает и узнаёт лишь некоторые изученные химические формулы веществ, уравнения химических реакций на рисунках, в таблицах и в тексте.

2 балла – студент различает определение понятий, классов веществ, их структурные формулы, когда они предъявляются ему в готовом виде, однако самостоятельно воспроизвести учебный материал даже с использованием известного алгоритма не может.

3 балла – студент воспроизводит учебный материал без осмысления связей между его составными частями. Различает классы химических веществ по их формулам и имеет простейшее представление о химических свойствах веществ. Способен воспроизводить учебный материал только при помощи наводящих вопросов. Не знает общих закономерностей протекания химических процессов и не способен использовать их при изложении материала.

4 балла – студент воспроизводит большую часть учебного материала фрагментарно, без обобщений и выводов. Часто допускает исправимые при дополнительных вопросах ошибки. Способен предсказать возможные значения валентности и степени окисления атомов химических элементов на основании предъявленных электронных формул, но составить их самостоятельно в большинстве случаев затрудняется. Имеет представление об основных закономерностях протекания химических реакций, но описать их механизм без помощи преподавателя не может.

5 баллов – студент последовательно воспроизводит большую часть учебного материала, часто допуская при этом несущественные ошибки (неточность формулировок, искажение структурных формул веществ без нарушения валентности и степени окисления, неполное перечисление свойств). Подтверждает готовые выводы примерами из учебного материала, способен установить простейшую взаимосвязь между строением и основными свойствами химических веществ с точки зрения изученных теорий. При описании механизмов химических реакций, явлений, процессов часто

допускает ошибки, нарушает последовательность и причинно-следственную связь протекающих процессов.

- 6 баллов** – студент воспроизводит практически весь объём теоретического материала, приводит свои примеры, владеет логикой изложения, способен выделять главное. Без затруднения приводит электронно-графические схемы химических элементов, уравнения химических реакций, отражающих основные свойства веществ. На основании структурной формулы вещества способен правильно указать исходное распределение электронной плотности в молекуле, выявить в ней реакционные центры и предсказать наиболее вероятный механизм реакций, протекающих с участием данного вещества. Способен воспроизводить структурные формулы и схемы реакций для большинства соединений.
- 7 баллов** – студент владеет программным учебным материалом, в том числе различной степени сложности, допускает при его изложении единичные несущественные ошибки, которые способен самостоятельно исправить, если на них указать извне. Самостоятельно применяет специальные общеучебные и интеллектуальные умения и навыки. Для иллюстрации ответа свободно использует рисунки, формулы, схемы, дополнительные примеры из учебной литературы. В большинстве случаев правильно описывает механизмы химических реакций, допуская при этом единичные несущественные ошибки.
- 8 баллов** – студент владеет программным учебным материалом, оперирует им в знакомой и незнакомой ситуации, умеет структурировать учебный материал, приводит примеры как из основных так и из дополнительных источников. Осознанно использует теоретические знания при объяснении особенностей строения и свойств химических соединений. Допускает несколько незначительных ошибок при изложении одного из вопросов билета.
- 9 баллов** – студент свободно оперирует программным учебным материалом различной степени сложности, способен самостоятельно выполнять задания творческого характера, проявляет высокий уровень самостоятельности и эрудиции. Владеет всеми необходимыми приёмами исследовательской деятельности при проведении химического эксперимента. Проявляет отличное знание теоретического, фактического материала, творчески его использует при объяснении практических аспектов химии.
- 10 баллов** - студент свободно оперирует программным учебным материалом различной степени сложности в рамках как основной так и дополнительной литературы, способен увязывать его со сведениями из других учебных курсов и дисциплин при решении задач в нестандартных ситуациях.

Материал излагает системно, образно, доказательно с использованием большого количества рисунков, схем, уравнений реакций. Свободно владеет всеми химическими понятиями, легко устанавливает аналогии, межпредметные связи.

Оценка знаний студентов на основании письменного тестирования.

- До 10% правильных ответов – **1** балл;
- 11-20% правильных ответов – **2** балла;
- 21-30% правильных ответов – **3** балла;
- 31-40% правильных ответов – **4** балла;
- 41-50% правильных ответов – **5** баллов;
- 51-60% правильных ответов – **6** баллов;
- 61-70% правильных ответов – **7** баллов;
- 71-80% правильных ответов – **8** баллов;
- 81-90% правильных ответов – **9** баллов;
- 91-100% - правильных ответов – **10** баллов.

Практические навыки студентов баллами не оцениваются. Студенты на каждом факультете должны выполнить ряд лабораторных работ и сдать их преподавателю. К экзамену допускаются только те студенты, которые выполнили и защитили все лабораторные работы. В противном случае зачёт не выставляется и студент к сессии не допускается.

Итоговая оценка на экзамене выставляется на основе устного собеседования. Если результаты тестирования составляют 3 и менее баллов, то отличная оценка на экзамене не выставляется.

Шкала оценок обсуждена и утверждена на заседании кафедры общей и биоорганической химии 31.08.2010 г.

**Заведующий кафедрой общей и
биоорганической химии, доцент**

В.В. Болтromeюк

Учебное издание

Болтromeюк Виктор Васильевич
Бубен Александр Леонидович
Добрынина Лариса Васильевна
Скурат Надежда Михайловна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рабочая тетрадь для студентов медико-диагностического факультета
(специальность 1-79 01 04 медико-диагностическое дело)

Ответственный за выпуск В.В.Воробьев

Компьютерная верстка А.В.Яроцкая
Корректор Л.С.Засельская

Подписано в печать 25.07.2012. Формат 60x84/8. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Ризография.

Усл. печ. л. 8,2. Уч.-изд. л. 4,9. Тираж 70 экз. Заказ 202.

Издатель и полиграфическое исполнение
учреждение образования
«Гродненский государственный медицинский университет»
ЛИ № 02330/0548511 от 16.06.2009. Ул. Горького, 80, 230009, Гродно.