МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«ВИТЕБСКАЯ ОРДЕНА «ЗНАК ПОЧЕТА» ГОСУДАРСТВЕННАЯ
АКАДЕМИЯ ВЕТЕРИНАРНОЙ МЕДИЦИНЫ»

В. М. Холод, Т. В. Пипкина, О. В. Господарик

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Допущено Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов учреждений высшего образования
по специальности «Ветеринарная фармация»

Витебск
ВГАВМ
2024

УДК 543(075)
ББК 24.4я7
Х73

Допущено Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов учреждений высшего образования
по специальности «Ветеринарная фармация»

Авторы:
доктор биологических наук, профессор *В. М. Холод*; старший преподаватель *Т. В. Пипкина;* химик отдела контроля качества прозводственного унитарного предприятия «ВИК-здоровье животных» *О. В. Господарик*

Рецензенты:
заведующий кафедрой токсикологической и аналитической химии ВГМУ, доктор фармацевтических наук, профессор *А. И. Жебентяев;* кандидат биологических наук, доцент кафедры химии УО ГГАУ *О. И. Валентюкевич*; кандидат биологических наук, доцент кафедры химии УО ГГАУ *И. В. Кулеш*

Холод, В. М.

Практикум по аналитической химии : учебное пособие для студентов
Х73 учреждений высшего образования по специальности «Ветеринарная фармация» / В. М. Холод, Т. В. Пипкина, О. В. Господарик. – Витебск : ВГАВМ, 2024. - 136 с.

Практикум включает в себя три раздела. В общей части приводятся правила работы в химической лаборатории, примерная схема оформления лабораторных работ, основная лабораторная посуда, способы приготовления растворов разной концентрации. Второй раздел включает методы качественного анализа с использованием пробирочной, капельной и микрокристаллоскопической техники выполнения. Третий раздел содержит химические, физические и физико-химические методы количественного анализа. Практикум составлен с учетом особенностей специальности «Ветеринарная фармация», требований образовательного стандарта и материалов, изложенных в ГФ РБ и нормативных документах, определяющих качество лекарственных средств.

УДК 543(075)
ББК 24.46я73

ISBN 978-985-591-210-2

© УО «Витебская ордена «Знак Почета» государственная академия ветеринарной медицины», 2024

Содержание

Введение 5
Общая часть 7
Правила работы в химической лаборатории 7
Ведение лабораторно-практического журнала. Оформление результатов экспериментов 9
Лабораторная посуда и оборудование. Химические реактивы 11
Лабораторная работа № 1. Градуировка мерной посуды. 14
Лабораторная работа №2. Приготовление растворов по массе и объему 16
Лабораторная работа №3. Приготовление и свойства буферных растворов 18
Лабораторная работа № 4. Приготовление титрованных растворов 21
Качественный анализ 24
Лабораторная работа № 5. Анализ катионов первой аналитической группы 27
Лабораторная работа № 6. Анализ катионов второй аналитической группы 31
Лабораторная работа № 7. Анализ катионов третьей аналитической группы 38
Лабораторная работа № 8. Анализ катионов четвертой аналитической группы 42
Лабораторная работа № 9. Анализ катионов пятой аналитической группы 48
Лабораторная работа №10. Анализ катионов шестой аналитической группы 54
Лабораторная работа № 11. Анализ анионов I-III аналитических групп 59
Лабораторная работа № 12. Качественный анализ на функциональные группы лекарственных препаратов 69
Количественный анализ 75
Лабораторная работа № 13. Гравиметрический анализ. Определение бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 77
Лабораторная работа № 14. Метод кислотно-основного титрования. Ацидиметрия. Определение карбонатной жесткости воды. Определение NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии 80
Лабораторная работа № 15. Метод кислотно-основного титрования. Алкалиметрия. Определение аскорбиновой кислоты и солей аммония. Определение хлороводородной и борной кислот в растворе 83

Лабораторная работа № 16. Метод комплексонометрии. Определение общей жесткости воды, содержания в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, определение содержания свинца в растворе 87
Лабораторная работа № 17. Метод окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия. Иодометрия 91
Лабораторная работа № 18. Определение содержания новокаина методом нитритометрического титрования 95
Лабораторная работа № 19. Метод осадительного титрования. Аргентометрическое определение хлорида натрия и бромида натрия 97
Лабораторная работа № 20. Спектрофотометрическое определение концентрации перманганата калия в растворе 100
Лабораторная работа № 21. Спектрофотометрическое определение меди в растворе медного купороса 101
Лабораторная работа № 22. Спектрофотометрическое определение перманганат- и дихромат-ионов в растворе при их совместном присутствии 103
Лабораторная работа № 23. Экстракционно-флуориметрическое определение алюминия в растворе 107
Лабораторная работа № 24. Рефрактометрическое определение хлорида натрия в растворе 108
Лабораторная работа № 25. Хроматографический анализ. Определение содержания нитрата натрия методом ионнообменной хроматографии и катионов металлов методом бумажной хроматографии 110
Лабораторная работа № 26. Разделение ионов железа и меди методом ионообменной хроматографии 112
Лабораторная работа № 27. Обнаружение в растворе солей ртути (II), висмута (III), меди (II) и свинца (II) при их совместном присутствии методом тонкослойной хроматографии 115
Лабораторная работа № 28 Анализ лекарственного препарата спелинк-44 методом тонкослойной хроматографии 116
Лабораторная работа № 29. Анализ смеси бензол-ацетон методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) 118
Лабораторная работа № 30. Потенциометрическое определение pH 120
Лабораторная работа № 31. Определение содержания новокаина в растворе методом потенциометрического титрования 121
Лабораторная работа № 32. Определение содержания нитратов в растворе с применением нитрат-селективного электрода 124
Рекомендуемая литература 126
Приложение 127

Введение

Аналитическая химия является одной из важных дисциплин, входящих в учебный план специальности «Ветеринарная фармация». Аналитическая служба является обязательной частью любой производственной деятельности. Каждая отрасль имеет свои подразделения (отдел контроля и качества, аналитические лаборатории), задачей которых является оценка производимой продукции, его качества. Это в полной мере относится и к производству лекарственных препаратов. Ни одно лекарственное средство не будет допущено к широкому использованию, если не будут разработаны методы фармакопейного анализа, контролирующие качественные и количественные параметры произведенной продукции. Фармакопейный анализ включает оценку лекарственных средств по большому числу показателей: проверку на подлинность, определение фармацевтической субстанции, вспомогательных веществ, примесей, которые могут попасть в процессе производства, их количество. Все это требует использования определенных аналитических методов, разработка которых является задачей аналитической химии. Разработанные аналитические методы, утвержденные соответствующими нормативно-техническими документами, изложенные в ГФ РБ и фармацевтических статьях, ТУ и других нормативных документах, используются затем для анализа лекарственных препаратов.

Практикум составлен с учетом образовательного стандарта, учебного плана специальности, количества часов, выделенных на изучение дисциплины. Количество приведенных в каждой лабораторной работе опытов и выбор конкретных аналитических методов анализа составлен с учетом специфики фармакопейного анализа, тематических планов лабораторно-практических занятий и времени, отводимого на каждое занятие.

Практикум содержит различные лабораторные работы. Некоторые из них могут быть использованы не только при проведении занятий, но как факультативные или при проведениии студенческой научно-исследовательской работы.

Выполнение лабораторных работ способствует закреплению теоретических знаний, получению навыков экспериментальной работы, умению интерпретировать результаты эксперимента.

В работе по качественному анализу предусмотрено изучение аналитических реакций, обнаружение катионов и анионов методами, наиболее часто встречающимися при анализе лекарственных средств.

В практикуме при проведении качественного анализа используется кислотно-основная классификация катионов, в соответствии с которой они разделены на 6 групп. Работы выполняются методом дробного анализа, используемого при анализе лекарственных средств. Введены работы, предусматривающие знакомство с техникой «сухого» анализа, микрокристаллоскопическими и капельными реакциями.

Систематический качественный анализ в фармакопейном анализе используется редко. Поэтому в практикуме представлены в качестве примера только наиболее простые случаи систематического анализа - анализ смеси катионов I и II групп.

В практикум введены работы по качественному определению функциональных групп органических веществ, которые содержатся в некоторых лекарственных препаратах.

Методы количественного анализа, включенные в практикум (титриметрические, физические, физико-химические), подбирались с учетом требований государственной фармакопеи РБ и возможности их использования в фармакопейном анализе.

Лабораторные работы, представленные в практикуме, являются достаточно простыми в выполнении, что является немаловажным для студентов первого и второго курсов, которые еще не владеют навыками лабораторной работы. В то же время они способствуют закреплению теоретических положений изучаемого курса.

Выполнение работ, предусмотренных данным практикумом, будет способствовать выработке навыков лабораторной аналитической техники у студентов, подготовит их к последующему изучению токсикологической и фармацевтической химии и в целом улучшит подготовку провизоров ветеринарной медицины.

Практикум предназначен для студентов первого и второго курсов специальности «Ветеринарная фармация» по дисциплине «Аналитическая химия».

Общая часть

Правила работы в химической лаборатории

1. Прежде чем начинать выполнение какого-либо эксперимента, следует ознакомиться с ходом работы, оборудованием и приборами, используемыми при его выполнении, техникой безопасности.
2. Работайте всегда на одном и том же месте, в спецодежде (халат). Не помещайте на рабочем месте сумки, свертки, посторонние предметы.
3. Работайте тщательно, аккуратно, без излишней торопливости. Во время работы будьте предельно внимательны. Только при аккуратной работе можно получить правильные результаты. В работе следует пользоваться только незагрязненными реактивами и посудой, промытой дистиллированной водой.
4. Выполняйте только порученную Вам работу. Используйте оборудование лаборатории только по прямому назначению. Не выполняйте работу на неисправном оборудовании. Обо всех неисправностях немедленно сообщайте преподавателю.
5. Все реактивы, используемые при работе, должны быть снабжены этикетками с четким названием вещества или химической формулой. Если склянка не имеет этикетки, работать с таким реактивом нельзя.
6. Работы с вредными веществами проводите только под тягой. Концентрированные кислоты и щелочи наливайте осторожно, под тягой в вытяжном шкафу, не уносите их на свои рабочие места.
7. При нагревании жидкостей не держите пробирку или колбу отверстием к себе или в сторону находящегося рядом человека.
8. Сухие вещества следует брать из банок либо чистой сухой пробиркой, либо специальной лопаточкой и не загрязнять одно вещество другим.
9. Не выливайте излишки взятого реактива в реактивную склянку во избежание возможного загрязнения содержимого склянки.
10. Если в описании работы не указано, сколько нужно взять вещества, то брать следует в возможно меньшем количестве: жидкостей – не более 8-10 капель (при помощи пипетки), сухих веществ – на донышке пробирки.
11. При термических ожогах (огнем, паром, горящими предметами) смочите марлю, бинт 2-3% раствором $KMnO_4$ или 2% раствором пищевой соды, хорошо использовать мазь «Пантенол».
    При ожогах кислотами (азотной, серной, хлороводородной) промойте область ожога большим количеством воды или 2-3% раствором пищевой соды, или слабым раствором аммиака.
    При ожогах щелочами промойте область ожога водой и 1-2% раствором уксусной или лимонной кислоты.
12. Не уносите приборы и реактивы общего пользования на свое рабочее место. Не путайте пробки от разных реактивных склянок.

13. Не выливайте в раковину отработанные концентрированные кислоты и щелочи, а пользуйтесь для этого банками, установленными под тягой. Бумагу и остатки твердых веществ бросайте в урну.
14. При всех несчастных случаях следует немедленно обращаться к преподавателю, ведущему занятие.
15. По окончании работы следует вымыть всю бывшую в употреблении посуду, привести в порядок свое рабочее место и сдать его дежурному по группе или лаборанту.

Ведение лабораторно-практического журнала. Оформление результатов экспериментов

Каждый студент должен иметь рабочий журнал (тетрадь) для оформления выполненной экспериментальной работы. Последовательность и положения, заносимые в журнал, примерно следующие: дата, название лабораторной работы, цель эксперимента, краткое описание проведения эксперимента, оформление результатов.

В результате проведения лабораторной работы получают какие-то качественные или количественные данные. При проведении качественного анализа записывают наблюдаемые результаты и делают выводы. При проведении количественного анализа приводят соответствующие расчеты.

Например, наблюдая такие результаты, как образование и растворение осадков, изменение окраски, выделение газов с характерным запахом и цветом и т.д. делают выводы о наличии или отсутствии определенных веществ, присутствии примесей, проводят идентификацию изучаемого объекта. Примерная схема оформления работы по качественному анализу определения анионов и катионов приведена ниже.

Лабораторная работа №… Анализ катионов первой аналитической группы

Цель работы. Изучить реакции обнаружения катионов 1-й аналитической группы.

Результаты работы

Исслед. ион	***Реагент***	***Уравнения реакции и особенности ее проведения***	***Наблюдаемые явления***
NH_4^+	Гидроксид натрия NaOH	$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$ нагревание	Газ с характерным запахом и покраснение влажной фенолфталеиновой бумажки
K^+	Гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$	$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + +2NaCl$ $2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$ Реакцию нужно вести в слабо-кислой или нейтральной среде.	Желтый кристал. осадок

Количественные результаты получают в виде определенных чисел, которые используют для дальнейших расчетов с применением соответствующих формул. В случае необходимости результаты оформляют в виде графиков или таблиц. При использовании инструментальных методов следует указать физический принцип, лежащий в его основе, краткую характеристику используемого оборудования (инструмента), приготовление основных химических реагентов, ход определения, расчетные формулы, количественные результаты и выводы.

Примерная схема оформления лабораторной работы при проведении количественного анализа с использованием инструментальных методов исследования приведена ниже.

Лабораторная работа №… Спектрофотометрическое определение концентрации перманганата калия в растворе

Цель работы

…………………………………………………………………………………

…………………………………………………………………………………..

…………………………………………………………………………………

– принцип и основные положения выполняемой работы*:*

…………………………………………………………………………………..

…………………………………………………………………………………

…………………………………………………………………………………

…………………………………………………………………………………

– молекулярно-абсорбционный анализ. Спектрофотометрия:

…………………………………………………………………………………

…………………………………………………………………………………

– оптическая плотность (экстинкция). Уравнение Бугера-Ламберта-Бера:

……………………………………………………………………………….

……………………………………………………………………………….

– калибровочный график:

…………………………………………………………………………………

…………………………………………………………………………………

– спектрофотометр. Основные узлы. Принцип работы. Назначение:

…………………………………………………………………………………

…………………………………………………………………………………

Ход анализа. Результаты анализа

– Расчет и приготовление основного стандартного раствора $KMnO_4$:

…………………………………………………………………………………

…………………………………………………………………………………

– Приготовление рабочих стандартных растворов $KMnO_4$, расчет их концен трации и оптическая характеристика:

…………………………………………………………………………………

…………………………………………………………………………………

– Построение калибровочного графика в координатах «оптическая плотность - концентрация перманганата калия»:

…………………………………………………………………………….…

…………………………………………………………………………….…

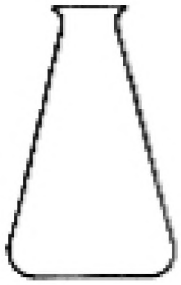
– Определение концентрации контрольного раствора перманганата калия по калибровочному графику.

……………………………………………………………………………..

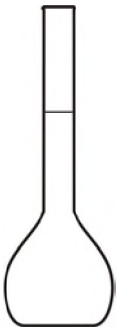
…………………………………………………………………………………

Лабораторная посуда и оборудование. Химические реактивы

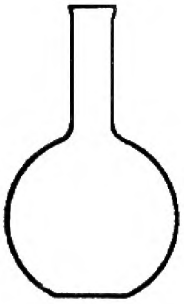
Цель работы. Знакомство с лабораторной посудой и химическими реактивами, используемыми в аналитических исследованиях.



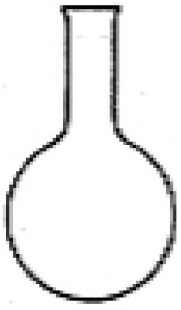
Коническая колба



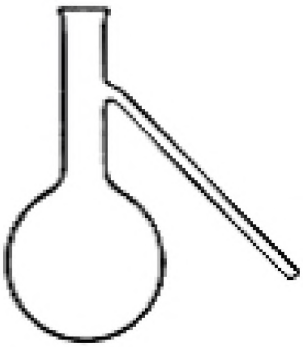
Мерная колба



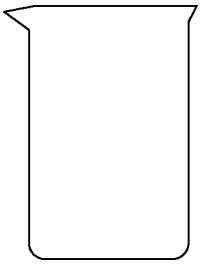
Плоскодонная колба



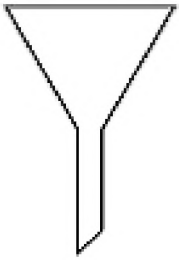
Колба круглодонная



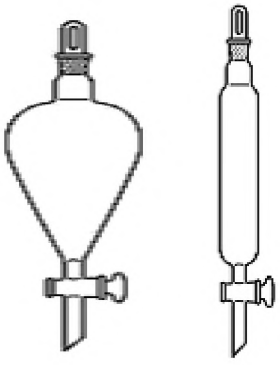
Колба Вюрца



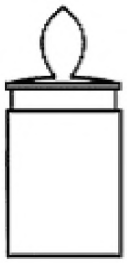
Химический стакан



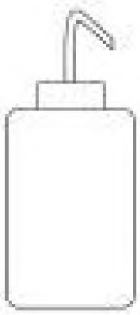
Воронка



Делительные воронки



Бюкс



Промывалка



Тигель



Фарфоровая чашка для выпаривания



Кристаллизатор



Шпатели



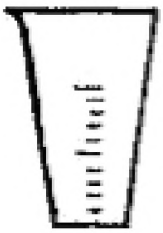
Ступка с пестиком



Эксикатор



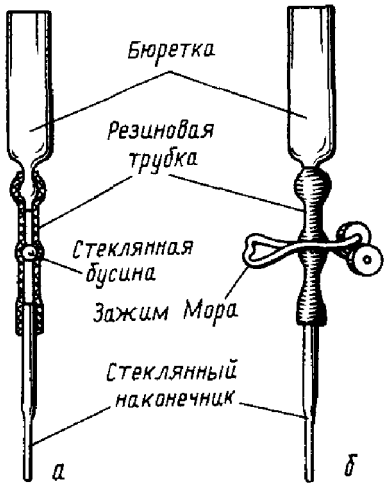
Мерный цилиндр



Мензурка



Бюретка с краном



Бескрановые бюретки: а – со стеклянной бусиной; б – с зажимом



Пипетка Мора



Градуированная пипетка

В аналитических лабораториях при проведении экспериментов используются определенные химические реактивы. Используемые реактивы делятся на две группы: реактивы общего пользования и специальные реактивы. Реактивы общего пользования – это наиболее часто используемые реактивы, которые должны быть в каждой лаборатории: кислоты (HCl, H_2SO_4, HNO_3 и др.), щелочи (NaOH, KOH), соли кислот (NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4), индикаторы и ряд других стандартных веществ.

Специальные реактивы применяются при определенных видах работ и в обычных лабораториях, проводящих классические исследования (реактивы для проведения электрофореза, хроматографии и др.). По чистоте реактивы делятся на следующие группы: технические (т), очищенные (оч),

чистые(ч), чистые для анализа (чда), химически чистые (хч), особой чистоты (осч), высшей очистки (во), спектрально чистые (спч).

Количество примесей в химических реактивах регламентируется специальными нормативными документами - государственными стандартами (ГОСТ), техническими условиями (ТУ), статьями ГФ РБ. В некоторых случаях реактивы подвергают дополнительной очистке особенно после длительного хранения. Для веществ различной химической природы используются различные способы очистки (фильтрование, перегонка, перекристаллизация, экстракция, хроматография, электрофорез и др.).

Лабораторная работа №1. Градуировка мерной посуды

Цель работы: освоить градуировку мерных колб и мерных пипеток с целью проверки их точности.

Градуировка мерных колб. Перед анализом поверяют мерную посуду. Для этого проводят ее градуировку.

Чисто вымытую сухую колбу взвешивают на аналитических весах с точностью ±0,010 г. Заполняют колбу дистиллированной водой до метки и вновь взвешивают. Рассчитывают массу воды по разности результатов взвешивания. Измеряют температуру воды в колбе и из данных таблицы 1 находят массу 1 дм^3 воды и ее плотность при данной температуре.

Таблица 1. Зависимость массы 1 дм^3 и плотности воды от температуры

t,°C	Масса 1 дм^3 воды, г	ρ, г/см^3	t,°C	Масса 1 дм^3 воды, г	ρ, г/см^3
15	997,93	0,9979	23	996,61	0,9966
16	997,80	0,9978	24	996,39	0,9964
17	997,65	0,9977	25	996,18	0,9962
18	997,51	0,9975	26	995,94	0,9959
19	997,34	0,9973	27	995,70	0,9957
20	997,18	0,9972	28	995,45	0,9955
21	997,00	0,9970	29	995,19	0,9952
22	996,80	0,9968	30	994,92	0,9949

Рассчитывают истинную вместимость мерной колбы делением массы воды на ее плотность при данной температуре. Разность между истинной и теоретической вместимостью колбы составляет погрешность вместимости. Допустимые отклонения от номинальной вместимости колб при 20^{0}С приведены в таблице 2.

Таблица 2. Относительная погрешность вместимости мерных колб при 20^0C

V, $см^3$	ΔV, $см^3$	V, $см^3$	ΔV, $см^3$
25	±0,03	250	±0,10
50	±0,05	500	±0,15
100	±0,10	1000	±0,30
200	±0,10	2000	±0,50

Устанавливают, является ли эта погрешность допустимой. Если погрешность превышает указанное значение, добавляют в колбу воды до массы, которую она должна иметь в колбе данной вместимости при определенной температуре (таблица 1). Взвесив колбу с водой, на горлышко колбы наносят новую метку напильником или фтористоводородной кислотой.

Градуировка мерных пипеток. Заполняют пипетку дистиллированной водой до метки, воду выливают в бюкс, предварительно взвешенный на аналитических весах с точностью ±0,0010 г. По разности результатов взвешивания рассчитывают массу воды. Пользуясь данными таблицы 1, вычисляют истинную вместимость пипетки, как описано выше. Относительная погрешность вместимости мерных пипеток приведена в таблице 3.

Таблица 3. Относительная погрешность вместимости мерных пипеток при 20^0C

V, $см^3$	ΔV, $см^3$	V, $см^3$	ΔV, $см^3$
5	±0,01	25	±0,04
10	±0,02	50	±0,05
15	±0,03	100	±0,08
20	±0,03		

Если относительная погрешность для данной пипетки превышает допустимое значение, показания пипетки необходимо исправить.

Поправку вводят одним из следующих способов:

1) вычислив истинную вместимость пипетки, во всех расчетах учитывают это значение;

2) на пипетку наносят новую метку на такой высоте, чтобы объем раствора соответствовал указанной на ней вместимости; место новой метки находят по внутреннему диаметру пипетки.

Высоту добавляемого столба жидкости (h, мм) рассчитывают по формуле:

$$h = \frac{\Delta v 4}{\pi d 2},$$

где d - внутренний диаметр пипетки, мм;

Δv - вычисленная разность между истинной и теоретической вместимостью пипетки, $см^3$.

Новую метку наносят на высоте h.

Лабораторная работа №2. Приготовление растворов по массе и объему

При проведении аналитических исследований в большинстве случаев исследуемое вещество или взаимодействующие с ними химические реагенты переводят в растворенное состояние. Форма выпуска многих лекарственных средств также представляет собой растворы определенной концентрации. Поэтому всегда встает вопрос о содержании растворенного вещества, составе или концентрация растворов.

Концентрация растворов выражается количеством вещества в определенном объеме или массе растворителя или раствора.

Для приготовления растворов можно использовать твердые и жидкие вещества, безводные и кристаллогидраты. Для растворения используется только дистиллированная, бидистиллированная или деионизированная вода.

При приготовлении растворов используются классические аналитические концентрации: массовая, объемная, мольная доли, выражаемые обычно в процентах, молярная и молярная концентрация эквивалента, выражаемые в моль/л. От точности приготовлении таких растворов часто зависит результат исследования, в некоторых случаях при приготовлении лекарственных средств и здоровье пациента.

В фармацевтической практике при приготовлении лекарственных средств используются и нетрадиционные концентрации, в частности массово-объемная концентрация. Например, технология приготовления 5% раствора иода заключается в растворении 5 г иода в 95% этиловом спирте и доведении объема до 100 мл. Учитывая такую технологию и плотность этилового спирта (ρ=0,8 г/$см^3$), состав раствора не будет соответствовать 5 г иода на 95 г растворителя, т.е. массовая доля не будет равна 5%. Поэтому ее следует выражать в г/л или мг/мл.

Приготовление растворов включает такие общие приемы, как расчет необходимой навески, взятие ее на аналитических весах, растворение навески.

Для приготовления растворов используется мерная посуда: мерные колбы, мерные цилиндры, мензурки, химические стаканы.

Приготовленные растворы переливают в реактивные склянки и снабжают этикеткой, на которой указывают, раствор какого вещества содержится в склянке и его концентрацию, дату изготовления и ФИО изготовившего раствор.

Готовят растворы по массе и объему.

Приготовление раствора по массе. Приготовление растворов по массе (процентная концентрация или массовая доля) включает следующие этапы:

1. Рассчитывают навеску (массу вещества), необходимую для приготовления заданного раствора.
2. Рассчитывают массу растворителя (из массы раствора вычитают массу растворенного вещества).
3. Взвешивают навеску.
4. Отмеряют воду мерным цилиндром (объем воды численно равен его массе, так как плотность – 1 г/см^3).
5. В химический стакан переносят навеску и отмеренную воду и перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения навески.
6. Раствор переливают в реактивную склянку и снабжают этикеткой.

Задание 1. Сделайте расчет и приготовьте 40 г 4%-ного раствора NaCl.

Задание 2. Пользуясь правилом креста, рассчитайте, в каком объемном соотношении нужно смешать этот раствор хлорида натрия (ρ=1,027 г/см^3) и дистиллированную воду, чтобы получить 0,9%-ный раствор (физиологический раствор). Приготовьте 40 г такого раствора.

Задание 3. Определите плотность выданного раствора кислоты по таблице плотности водных растворов (см. приложение), установите массовую долю этого раствора и выполнив соответствующие расчеты, приготовьте из него 20 мл 1%-ного раствора.

Приготовление растворов по объему: молярная и эквивалентная концентрации (молярная концентрация эквивалента)

1. Рассчитывают необходимую навеску для заданного раствора.
2. Взвешивают навеску.
3. Переносят навеску в мерную колбу необходимого объема через сухую воронку. Смывают оставшиеся на стенках воронки частицы вещества водой.
4. Растворяют навеску в небольшом количестве воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки на горлышке колбы.
5. Раствор переливают в реактивную склянку и снабжают этикеткой.

Задание 1. Сделайте расчет и приготовьте 50 мл 0,5 М раствора $NaNO_3$.

Задание 2. Сделайте расчет и приготовьте 50 мл 0,5 н раствора Na_2SO_4.

Приготовление растворов масса/объем. При приготовлении лекарственных форм используется массово-объемная концентрация, выражающаяся массой растворенного вещества в определенном объеме раствора.

Задание. Сделайте расчет и приготовьте 50 мл раствора иода на 95% этиловом спирте с концентрацией 100 г/л.

1. Взвешивают необходимую навеску на аналитических весах.
2. Переносят в мерную колбу объемом 50 мл.
3. Добавляют растворитель до нужного объема.
4. Раствор переливают в темную склянку.

Лабораторная работа №3. Приготовление и свойства буферных растворов

Цель работы. Научиться готовить буферные растворы с определенным значением pH и изучить их свойства.

При проведении аналитических лабораторных работ часто возникает необходимость в процессе ее проведения поддерживать постоянное значение активной реакции среды (pH). Для этих целей используются буферные растворы. Буферные растворы состоят обычно из слабой кислоты и ее соли от сильного основания или слабого основания и его соли от сильной кислоты. Значение pH для буферного раствора, состоящего из кислоты и соли, определяется по формуле:

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

Для буферного раствора, состоящего из основания и соли :

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

где pH – водородный показатель;

pK к-ты – показатель константы диссоциации кислоты;

pKосн. – показатель константы диссоциации основания;

Ск-ты – концентрация кислоты;

Ссоли – концентрация соли;

Сосн. – концентрация основания.

Ход работы

Опыт 1. Приготовление буферных растворов.

Возьмите три пронумерованные пробирки. В первую отмерьте 2,5 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и 2,5 мл 0,1 М раствора CH_3COONa (ацетатный буферный раствор № 1), во вторую – по 2,5 мл 0,1 М NH_4OH и NH_4Cl (аммиачный буферный раствор), в третью – 2,5 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и 2,5 мл 0,01 М раствора CH_3COONa (ацетатный буферный раствор № 2).

Определите pH полученных буферных растворов с помощью индикаторной бумаги. Для этого каплю буферного раствора нанесите стеклянной палочкой на полоску индикаторной бумаги и сравните окраску с эталоном.

Рассчитайте теоретические значения pH буферных растворов.

Опыт 2. Буферное действие.

Возьмите 3 пробирки, в одну из них отмерьте 1 мл дистиллированной воды, в другую – 1 мл ацетатного буферного раствора № 1, в третью – 1 мл аммиачного буферного раствора. В каждую пробирку добавьте по 0,1 мл 0,1 М раствора HCl, перемешайте и определите pH растворов. В три другие пробирки отмерьте такое же количество воды и буферных растворов и добавьте по 0,1 мл 0,1 М раствора NaOH, перемешайте и определите pH с помощью индикаторной бумаги.

Объясните результаты, учитывая механизм действия буферных растворов.

Опыт 3. Разбавление буферных растворов.

В две колбы (100 мл) отмерьте по 1 мл ацетатного (№ 1) и аммиачного буферных растворов и добавьте по 50 мл дистиллированной воды. С помощью индикаторной бумаги определите pH разбавленных растворов и сделайте вывод, как влияет разбавление на величину pH.

Опыт 4. Определение буферной емкости.

В колбу на 50 мл отмерьте 10 мл ацетатного буферного раствора № 1. В другой колбе приготовьте раствор сравнения, для этого смешайте 9 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и 1 мл 0,1 М раствора CH_3COONa (pH данного раствора на единицу меньше первого).

В обе колбы добавьте по 3 капли метилоранжа и оттитруйте буферный раствор в первой колбе 0,1 М раствором HCl до получения одинаковой окраски с раствором в колбе сравнения. Рассчитайте буферную емкость ацетатного буферного раствора по формуле:

$$B = \frac{n_{экв.\ (к-ты)}}{\Delta pH \cdot V_{буф.\ р\text{-}ра}} = \frac{C_{н\ (к-ты)} \cdot V_{\ (к-ты)}}{\Delta pH \cdot V_{буф.\ р\text{-}ра}},$$

где B – буферная емкость ацетатного буферного раствора;

$n_{экв.}$ – число моль-эквивалентов HCl, добавленных к буферному раствору;

$\Delta pH = pH_2 - pH_1$;

V – объем буферного раствора (л).

Схема протокола:

Опыт 1. Приготовление буферных растворов

Название буферного раствора	Добавленные реактивы	Состав буферного раствора	Практическое значение pH	Теоретическое значение pH
Ацетатный буферный раствор № 1				
Аммиачный буферный раствор				
Ацетатный буферный раствор № 2				

Опыт 2. Буферное действие

Содержимое колбы	Практическое значение pH			Теоретическое значение pH после добавления HCl и NaOH
	исходного раствора	после добавления HCl	после добавления NaOH	
Дистиллированная вода				
Ацетатный буферный раствор № 1				
Аммиачный буферный раствор				

Вывод.

Опыт 3. Разбавление буферных растворов

Буферный раствор	Объем добавленного H_2O, мл	Практическое значение pH		Теоретическое значение pH после добавления воды
		исходного раствора	после добавления воды	
Ацетатный буферный раствор № 1				
Аммиачный буферный раствор				

Вывод.

Опыт 4. Определение буферной емкости

Буферный раствор	Объем добавленного 0,1 М HCl, мл	Буферная емкость
Ацетатный буферный раствор № 1		
Буферный раствор сравнения		

Лабораторная работа № 4. Приготовление титрованных растворов

Цель занятия. Освоить технику приготовления титрованных растворов, определение их точной концентрации.

Титрованными называются растворы с точно известным титром (концентрацией).

Титрованные растворы бывают 2 видов: *стандартные*, если они приготовлены по точно взятой навеске из стандартных веществ, и *стандартизированные,* если точная концентрация определяется по раствору с известной концентрацией. Стандартными являются такие растворы, которые не меняют свой состав при хранении. Вещества, которые могут быть использованы для получения этих растворов, называют *исходными,* или *стандартными, веществами.* Они должны удовлетворять следующим требованиям: вещества должны быть химически чистыми, устойчивыми при хранении, строго соответствовать химической формуле и по возможности обладать большой эквивалентной массой. К стандартным веществам относятся декагидрат тетрабората натрия (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, дигидрат щавелевой кислоты - $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и ее соли-оксалаты, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, гептагидрат сульфата магния - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, гептагидрат сульфата цинка - $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и др.

Для проведения типовых расчетов и записи используемых реагентов и анализируемых веществ в титриметрическом анализе используется ряд стандартных обозначений и формул.

А – любое вещество, Х – исследуемое вещество, Т – титрант.

Соответственно: m(A), m(X), m(T) – масса любого вещества, исследуемого вещества, титранта.

Обозначение молярной массы любого вещества, исследуемого вещества, титранта – M(A), M(X), M(T), а количества вещества, моль, – соответственно n(A), n(X), n(T).

Количество вещества эквивалента любого вещества, исследуемого вещества и титранта, обозначается $n_э(A)$, $n_э(X)$, $n_э(T)$ или $n(^1/_zA)$, $n(^1/_zX)$, $n(^1/_zT)$ (моль), а V(A), V(X) и V(T) – соответственно их объемы (л).

Аликвота (аликвотная доля) – часть анализируемого раствора, взятая для титрования, обозначается V_a.

Навеска – масса твердого вещества, взятого для приготовления раствора, m, г.

Для расчета массы навески, необходимой для приготовления определенного объема раствора молярной концентрации, пользуются формулой:

$$m(A) = C_M(A) \cdot M(A) \cdot V(A),$$

а для приготовления определенного объема раствора молярной концентрации эквивалента – формулой:

$$m(A)= C_н \cdot M_э \cdot V(A),$$

где m(A) – масса вещества в г (навеска);

$C_м(A)$ молярная концентрация вещества А;

$C_н$,– молярная концентрация эквивалента вещества А;

V(A) – объем раствора в л.

Стандартные титрованные растворы. Стандартные титрованные растворы готовят по точно взятой навеске. Приготовление их включает следующие этапы:

1. Расчет навески для заданного раствора.
2. Взятие навески на аналитических весах.
3. Навеску количественно переносят в мерную колбу необходимого объема, для чего высыпают ее через сухую воронку и смывают оставшиеся частицы вещества в посуде и воронке дистиллированной водой в колбу.
4. Растворяют навеску в небольшом количестве воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки на горлышке колбы.
5. Переливают приготовленный раствор в реактивную склянку и, если оставляют на хранение, снабжают этикеткой.
6. Так как навеска окажется не точно такой, как рассчитано для данного раствора, концентрация тоже не будет такой, как задано. Поэтому точную концентрацию приготовленного раствора необходимо вычислить, зная точно взятую навеску. Для этого надо рассчитать коэффициент поправки ($К_{попр.}$), который покажет, во сколько раз взятая навеска больше или меньше, чем рассчитаная:

$$К_{попр.} = \frac{m_{практ.}}{m_{теор.}}.$$

Затем рассчитать точную концентрацию (С) и титр раствора (Т):

$$C_н\ (ист) = C_{н(теор.)} \cdot К_{попр.}; \qquad T = \frac{C_н \cdot M_{экв.}}{1000}.$$

Задание 1. Приготовить 50 мл 0,1 Н раствора буры из $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$:

1. Рассчитать навеску буры ($m_{теорет.}$) $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, необходимую для приготовления 50 мл 0,1 Н раствора.
2. На аналитических весах взять навеску буры ($m_{пр.}$).
3. Приготовить раствор и количественно перенести его в реакционную склянку.
4. Рассчитать поправочный коэффициент ($К_{попр.}$).
5. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора буры.

Стандартизированные растворы. Приготовленные стандартизированные растворы имеют приблизительную концентрацию. Для установления точной концентрации их оттитровывают по стандартным растворам.

Задание 2. Приготовить 500 мл 0,1 Н H_2SO_4. Раствор готовят путем разбавления концентрированной серной кислоты с известной плотностью.

1. С помощью ареометра определить плотность концентрированной серной кислоты.
2. По справочной таблице найти процентную концентрацию, соответствующую этой плотности.
3. Пересчитать процентную концентрацию в молярную концентрацию эквивалента, используя формулу

$$C_н = \frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M_э},$$

где ω - массовая доля, выраженная в процентах;

ρ - плотность раствора;

$M_э$ – молярная масса эквивалента.

4. Рассчитать объем концентрированной серной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл 0,1 Н раствора.
5. Рассчитанный объем концентрированной H_2SO_4 поместить в мерную колбу на 500 мл и довести объем до метки.

Задание 3. Установить точную концентрацию раствора H_2SO_4 по стандартному раствору буры.

– для титрования бюретку заполнить раствором H_2SO_4;

– в коническую колбу для титрования отмерить пипеткой 10 мл раствора буры. В колбу добавить 1-2 капли раствора метилоранжа;

– титровать раствор буры кислотой до тех пор, пока окраска титруемого раствора не изменится с желтой на розовую.

Титрование проводится три раза (результаты должны отличаться не более чем на 0,1 мл).

– Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора серной кислоты.

Схема протокола:

1. Приготовление стандартного раствора буры по точно взятой навеске.

$m_{теор.}$ буры = … (расчет); $m_{практ.}$ буры = …;

$$К = \frac{m(практ.)}{m(теор.)} = \ldots;$$

$C_{н\ ист}$ (буры) = 0,1 н · К = …;

$$Т_{буры} = \frac{C_н \cdot M_{экв.буры}}{1000} = \ldots .$$

2. Стандартизация раствора серной кислоты

№ опыта	$C_н$(буры), моль/л	V(буры), мл	$V(H_2SO_4)$, мл	$V_{ср.}$ (H_2SO_4), мл	$C_н(H_2SO_4)$, моль/л	$T(H_2SO_4)$, г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$V_{ср.} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = ;$ $\quad C_н\,(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) = C_н\,(буры) \cdot V(буры)$

$C_н\,(H_2SO_4) = \frac{C_{н(буры)} \cdot V_{(буры)}}{V_{H_2SO_4}} ;$

$M_{экв.}\,(H_2SO_4) = \ldots ;$ $\quad T(H_2SO_4) = \frac{C_н \cdot M_{экв.}}{1000} .$

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Важным этапом производства лекарственных препаратов является фармакопейный анализ, контролизующий основные этапы производства. Он включает не только количественные, но и ряд качественных методов (ГФ РБ). Качественные реакции используются не только для анализа неорганических лекарственных средств, но и органических препаратов (например, при анализе органических производных азотной кислоты (нитроглицерина, нитропола), различных функциональных групп, входящих в органические соединения. Хотя в основном используются аналитические реакции, происходящие в растворах, в некоторых случаях качественный анализ проводится сухим способом, т.е. когда анализируемое вещество и действующий на него реагент находятся в твердом состоянии (реакция окрашивании пламени, получение окрашенных перлов).

Анализ сухим методом чаще всего проводится в качестве предварительных испытаний при анализе смесей сухих веществ или проведении проверочных опытов. Наиболее часто используется реакция окрашивании пламени (табл. 4) и получения окрашенных перлов (табл. 5).

Окраска пламени обусловлена наличием паров свободных металлов, образующихся при разложении солей. Возбуждение электронов в атомах металлов сопровождается эмиссией квантов света, определенной длины волны, в результате чего пламя окрашивается в характерный цвет.

Таблица 4. Проба окрашивания пламени некоторыми элементами

Исследуемая соль металла	Окраска пламени
Лития	Коричнево-красная
Натрия	Желтая
Калия	Фиолетовая
Стронция	Карминово-красная
Бария, висмута	Зеленая
Кальция	Кирпично-красная
Меди	Голубая

Перлами называют твердые вещества, полученные в результате сплавления исследуемых веществ, взятых в твердом состоянии с определенными химическими реактивами. При сплавлении анализируемых оксидов металлов или солей с тетраборатом натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 или аммония $(NH_4)_2HPO_4$ образуются органические стекла (перлы). Цвет перлов указывает на наличие того или иного элемента.

При проведении качественного анализа чаще всего приходится иметь дело с электролитами. Поэтому качественный анализ сводится обычно к открытию соответствующих катионов и анионов, на которые диссоциируют анализируемые вещества в растворах.

Таблица 5. Цвет перлов, образуемых некоторыми элементами

Элемент	Окислительное пламя		Восстановительное пламя	
	горячий перл	холодный перл	горячий перл	холодный перл
Медь	Зеленый	Голубой	Бесцветный	Красный
Кобальт	Голубой	Голубой	Голубой	Голубой
Хром	Зеленый	Зеленый	Зеленый	Зеленый
Железо	Желтый	Желто-красный	Зеленый	Зеленый

С использованием групповых реактивов катионы делят на несколько аналитических групп, что значительно упрощает ход анализа. В практикуме используется кислотно-основная классификация катионов, в соответствии с которой они разделены на шесть групп. В основе классификации лежит их способность взаимодействовать с кислотами и щелочами.

Анионы традиционно делятся на три группы. Классификация анионов в большинстве случаев основывается на различии в растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот.

По технике выполнения качественные реакции делят на пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные.

При проведении пробирочных реакций в большинстве случаев в небольшую пробирку (пробирки Флоринского) вносят несколько капель анализируемого раствора и добавляют несколько капель реагента. Наблюдают аналитический эффект.

В некоторых случаях при проведении аналитических реакций образуются кристаллы характерной формы (микрокристаллоскопические реакции). Особенности строения кристаллов устанавливают, рассматривая их под микроскопом. Микрокристаллоскопический анализ специфичен и чувствителен. Однако, примеси различных веществ могут исказить форму кристаллов, что затрудняет процесс идентификации.

Капельные реакции проводятся путем нанесения капли раствора на фильтровальную бумагу, стеклянную или фарфоровую пластинку. Наиболее часто капельные реакции проводят на фильтровальной или хроматографической бумаге. При этом важную роль играют капиллярно-адсорбционные свойства бумаги. Жидкость всасывается бумагой, и образующееся окрашенное соединение адсорбируется на небольшом участке. В результате чувствительность реакции увеличивается. С учетом различных адсорбционных свойств анализируемых веществ можно не только проводить качественный анализ, но и разделение смеси веществ. Например, ионы сурьмы Sb^{3+} и висмута Bi^{3+} в смеси можно обнаруживать капельными реакциями с $(NH_4)_2S$. В центре пятна на бумаге будет обнаруживаться черное пятно Bi_2S_3, а на некотором удалении – оранжевая зона Sb_2S_3.

В настоящее время широко используются реактивные бумаги, пропитанные растворами специальных реактивов и высушенные. Нанесение на такую бумагу капли исследуемого раствора вызывает появление определенной окраски, указывающей на наличие определенного вещества. Например, для обнаружения катиона серебра Ag^+ используют реактивную бумагу, пропитанную раствором K_2CrO_4. При нанесении капли раствора $AgNO_3$ появляется красно-коричневое окрашивание. Для обнаружения катиона Al^{3+} берут реактивную бумагу, обработанную ализарином. При нанесении $AlCl_3$ или другой соли алюминия появляется красное окрашивание.

В некоторых случаях одну реактивную бумажку пропитывают несколькими реактивами, что позволяет на одной полоске обнаруживать несколько веществ. Такие реактивные бумаги нашли широкое применение в клинической биохимии, например, при предварительном качественном анализе мочи.

В качественном анализе используются также физические и физико-химические методы, такие как эмиссионный спектральный анализ (атомно-эмиссионная спектрометрия), рентгено-флуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрия и некоторые другие. Однако они наиболее широко используются в количественном анализе, и анализ с использованием этих методов будет изложен в разделе «Количественный анализ».

Лабораторная работа № 5. Анализ катионов первой аналитической группы

Цель работы. Изучить реакции обнаружения катионов первой аналитической группы.

Общая характеристика группы. К первой аналитической группе катионов относятся катионы натрия, калия и аммония (K^+, Na^+, NH_4^+). Большинство солей, образованных этими катионами, растворимы в воде. Растворимы также и гидроксиды этих катионов. Гидроксиды калия и натрия являются сильными основаниями, гидроксид аммония относят к слабым основаниям. Соли натрия и калия (сульфаты, нитраты, хлориды) гидролизу не подвергаются, многие же соли, образованные ионом аммония и сильными кислотами, гидролизуются. В результате гидролиза растворов этих солей создается кислая среда.

Водные растворы солей катионов I группы бесцветны.

Группового реактива I группа катионов не имеет.

Соединения, включающие катионы I аналитической группы, достаточно широко представлены в фармацевтической практике. Хлорид натрия, NaCl, применяется в виде изотонических и гипертонических растворов. Перманганат калия, $KMnO_4$, декагидрат тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура) – как антисептические средства для полосканий, промываний ран, спринцеваний. Иодиды натрия и калия, NaI, KI – для профилактики и лечения эндемического зоба. Гидрокарбонат натрия, $NaHCO_3$ – как антацидное средство. Хлорид аммония, NH_4CL (нашатырь) – оказывает отхаркивающее действие. Гидроксид натрия, NaOH – дезинфицирующее средство.

Частные реакции катионов первой аналитической группы

Реакции обнаружения катионов K^+

1. Гексанитрокобальтат (III) натрия - $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок $K_2Na[Co(No_2)_6]$:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl.$$

Выполнение опыта. К 2-4 каплям свежеприготовленного раствора гексанитрокобальтат (III) натрия прилейте 2-3 капли раствора, содержащего катионы калия. Выпадает желтый кристаллический осадок.

Реакцию нужно вести в слабо-кислой (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 гидроксида кобальта (III).

Реакция является фармакопейной.

Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ осаждает ионы калия из нейтральных растворов в виде очень мелких кристаллов гидротартрата калия:

$$NaHC_4H_4O_6 + KCl \rightarrow KHC_4H_4O_6\downarrow + NaCl.$$

Выполнение опыта. К 3-5 каплям раствора, содержащего катион калия, прилейте несколько капель гидротартрата натрия. Интенсивно перемешайте стеклянной палочкой.

Реакцию следует проводить при охлаждении, так как растворимость осадка гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$ повышается при увеличении температуры.

Для ускорения выпадения осадка стенки пробирки потирают стеклянной палочкой для образования центров кристаллизации.

Реакция протекает в нейтральной среде; если среда, из которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют гидроксидом натрия (по лакмусу), если же щелочная - нейтрализуют кислотой (лучше уксусной). Реакция протекает при больших концентрациях ионов калия K^+ и является малочувствительной.

Реакция является фармакопейной.

2. Окрашивание пламени. При выполнении этой реакции платиновую проволочку, впаянную в стеклянную палочку, смачивают хлороводородной кислотой и вносят в бесцветное пламя горелки. Прокаливают до тех пор, пока окрашивание пламени не прекратится. Затем раскаленной проволокой касаются мелкого порошка или опускают ее в раствор соли калия и снова вносят в бесцветное пламя горелки. Если в образце или растворе присутствуют ионы калия, то пламя горелки окрашивается в *фиолетовый цвет.*

Реакция является фармакопейной.

Реакции обнаружения катионов Na^+

1. Дигидроантимонат калия $K_2H_2Sb_2O_7$ с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок $Na_2H_2Sb_2O_7$:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2NaCl \rightarrow Na_2H_2Sb_2O_7\downarrow + 2KCl.$$

Выполнение опыта. К 3-5 каплям раствора, содержащего ион натрия, прилейте 5-8 капель раствора дигидроантимоната калия. Интенсивно перемешайте стеклянной палочкой. Наблюдается выпадение белого мелкокристаллического осадка. При реакции с дигидроантимонатом калия должны соблюдаться следующие условия:

а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика;

б) производить эту реакцию следует на холоде;

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

Реакция является фармакопейной.

2. Микрокристаллоскопическая реакция. Ацетат уранила $UO_2(CH_3COO)_2$ образует в уксуснокислой среде с солями натрия желтоватые кристаллы уранилацетата натрия $Na[(UO_2)(CH_3COO)_3]$:

$$NaCl + UO_2(CH_3COO)_2 + CH_3COOH \rightarrow Na[(UO_2)(CH_3COO)_3] + HCl.$$

Выполнение опыта. Раствор соли натрия выпаривают на предметном стекле досуха и добавляют к осадку 2-3 капли раствора ацетата уранила. При наблюдении под микроскопом выпавшие кристаллы имеют форму желтоватых тетраэдров или октаэдров.

3. Окрашивание пламени. Соли натрия окрашивают бесцветное пламя горелки в *желтый цвет*.

Установить присутствие натрия в исследуемом веществе по окрашиванию бесцветного пламени можно только тогда, когда желтая окраска пламени сохраняется 25-30 с.

Выполнение опыта аналогично реакции на ионы калия.

Реакция является фармакопейной.

Реакции обнаружения катионов NH_4^+

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

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O.$$

Выполнение опыта. К 3-5 каплям раствора хлорида аммония прилейте несколько капель раствора щелочи. Нагревайте (осторожно). Над парами выделяющегося аммиака подержите смоченную водой фенолфталеиновую бумажку, не касаясь стенок пробирки. Фенолфталеиновая бумажка окрашивается в малиновый цвет.

Реакция является фармакопейной.

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

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH \rightarrow [\,Hg_2ONH_2]I\downarrow + KCl + 7KI + 3H_2O.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора хлорида аммония добавить 1-2 капли реактива Несслера. Образуется осадок красно-бурого цвета. В присутствии следов солей аммония наблюдается желтое окрашивание раствора.

Реакцию следует проводить с некоторым избытком реактива Несслера, так как в избытке солей аммония осадок растворяется. Реакция чувствительна и специфична. Однако нужно иметь в виду, 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, гидроксид железа (III) - красно-бурого цвета).

Систематический ход анализа смеси катионов первой группы

Прежде чем приступить к анализу смеси катионов первой аналитической группы, надо убедиться в присутствии или отсутствии ионов аммония NH_4^+, так как эти ионы мешают обнаружению ионов калия и натрия. Смесь может быть дана в виде раствора или в виде перемешанных сухих солей, растворимых в воде. Сухую смесь перед анализом надо растворить в дистиллированной воде в объеме, равном половине объема пробирки, и проверить наличие ионов аммония (реакцией с NaOH).

Последовательность хода анализа смеси катионов первой группы зависит от присутствия или отсутствия ионов аммония NH_4^+.

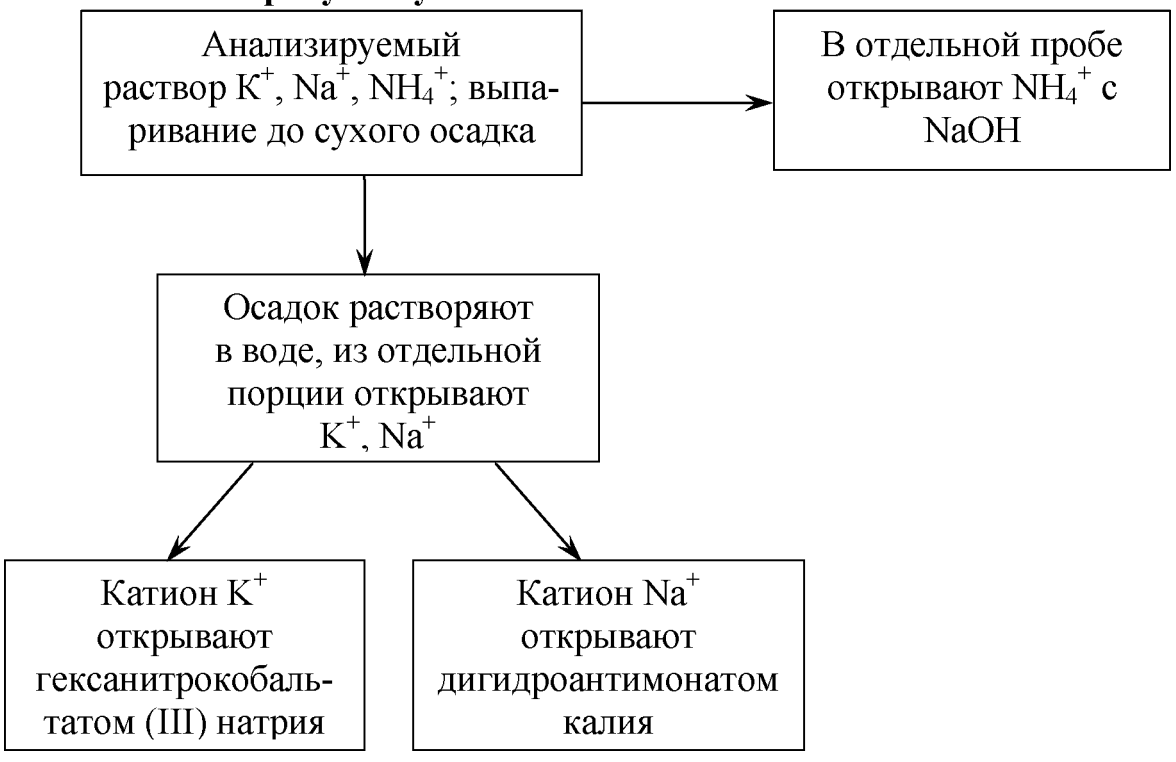
Соли аммония отсутствуют:

1. Окрашивание пламени (предварительное испытание). Очищенную платиновую или нихромовую проволоку опускают в полученный раствор и вносят в бесцветное пламя горелки. Интенсивная желтая окраска пламени, устойчивая в течение 25-30 с, указывает на присутствие ионов натрия, а фиолетовая окраска, видимая через синее стекло, говорит о присутствии ионов калия. Это испытание является лишь ориентировочным.

2. Обнаружение ионов натрия Na^+. С помощью лакмусовой или универсальной индикаторной бумаги проверяют pH исследуемого раствора солей. Если среда кислая, то добавляют по каплям разбавленный раствор гидроксида калия до слабощелочной реакции среды. Когда слабощелочная среда раствора достигнута, проводят обнаружение иона натрия Na^+ с помощью раствора дигидроантимоната калия.

3. Обнаружение ионов калия K^+. В нейтральном или слабощелочном растворе ионы калия K^+ обнаруживают с помощью гексанитрокобальтата (III) натрия.

Схема 1. Анализ смеси катионов первой аналитической группы. Соли аммония присутствуют



1 мл исследуемого раствора помещают в маленькую фарфоровую чашку, осторожно выпаривают досуха и затем прокаливают до полного прекращения выделения белого дыма аммонийных солей. Разложение аммонийных солей проводят под тягой. После прекращения выделения белых паров осадок в чашке прокаливают еще 10-15 мин. Проводят пробу на полноту удаления солей аммония. С этой целью осадок охлаждают и к небольшому количеству добавляют 2-3 капли дистиллированной воды. К двум каплям полученного раствора добавляют 3-4 капли реактива Несслера. Отсутствие красно-бурого осадка или желтого окрашивания свидетельствует о полном удалении солей аммония из анализируемого раствора. Далее приступают к обнаружению ионов натрия и калия.

Лабораторная работа № 6. Анализ катионов второй аналитической группы

Цель работы. Изучить реакции обнаружения катионов второй аналитической группы и технику систематического анализа смеси катионов.

Общая характеристика группы. Вторую аналитическую группу составляют ионы Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}. Из солей этих катионов хорошо растворимыми в воде являются лишь нитраты. Оксиды и гидроксиды трудно растворимы. Гидроксид серебра (I) и ртути (II) неустойчивы: в момент образования большая часть молекул разлагается по схеме:

$2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O$,

$Hg(OH)_2 \rightarrow HgO + H_2O$.

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

Хлороводородная кислота с ионами серебра, свинца, ртути (I) образует трудно растворимые осадки хлоридов.

Ионы второй аналитической группы склонны к образованию комплексных соединений. Например, соли серебра, которые не растворяются в воде, легко растворяются в растворах аммиака, тиосульфата натрия и цианида калия. Это объясняется сильно выраженной способностью ионов серебра Ag^+ к образованию комплексных ионов: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Групповым реактивом на II группу катионов является HCl.

Нитрат серебра, $AgNO_3$ (ляпис), используется как вяжущее, прижигающее и дезинфицирующее средство, для пропитки перевязочного материала. Протаргол и колларгол – лекарственные препараты, содержащие соответственно 7,8-8,3% и 70% серебра. Используются как вяжущее, противовоспалительные и антисептические средства. Оксид ртути (ll) – желтая ртутная мазь. Используется для лечения кожных заболеваний. Хлорид свинца (ll) $PbCl_2$ применяется в составе свинцового пластыря при лечении гнойно-воспалительных процессов мягких тканей. Хлорид ртути (ll)$HgCl_2$

(сулема) – эффективное дезинфицирующее средство, но обладает высокой токсичностью, при работе следует соблюдать осторожность.

Ряд качественных реакций на катионы свинца и ртути проводится в токсикологии при исследовании минерализата, после озоления животных или растительных тканей.

Для обнаружения ионов свинца проводятся качественные реакции с дитизоном, иодидом калия, хроматом калия, микрокристаллоскопическая реакция с ацетатом меди и нитритом калия.

Для обнаружения ионов серебра минерализат исследуется при проведении токсикологического анализа с хлоридом натрия и иодидом калия.

Действие группового реактива HCl

Разбавленная хлороводородная кислота дает с катионами II группы белые осадки хлоридов. Хлорид свинца (II) – осадок кристаллический, хлорид серебра (I), ртути (I) – аморфные:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3,$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow PbCl_2\downarrow + 2HNO_3,$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2HNO_3.$$

Выполнение опыта. В одну из пробирок внесите 2-3 капли соли серебра, а в другую – такое же количество соли свинца, в третью - соли ртути (I) и прибавьте в каждую из пробирок 2-3 капли 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Наблюдается выпадение осадков. Изучите внешний вид осадков, а также их свойства:

1. Осадок хлорида свинца (II) растворим в горячей воде. Чтобы проверить это свойство, добавляют к осадку $PbCl_2$ 10-15 капель дистиллированной воды и нагревают до полного растворения. После охлаждении кристаллы хлорида свинца (II) снова выпадают в осадок.

Растворимостью хлорида свинца (II) в горячей воде пользуются для отделения катиона свинца от катиона серебра (хлорид серебра не растворяется в горячей воде). Нужно иметь в виду, что хлорид свинца (II) в значительной мере растворим и в холодной воде, и поэтому групповой реактив HCl не полностью осаждает ионы свинца.

2. Осадок хлорида серебра нерастворим в разбавленных кислотах (HNO_3, H_2SO_4), но растворим в растворе аммиака с образованием комплексной соли:

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl.$$

Комплексную соль серебра (аммиакат серебра) можно разрушить действием азотной кислоты или калия иодидом:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3,$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI + 2H_2O \rightarrow AgI\downarrow + KCl + 2NH_3 + H_2O.$$

В первом случае выпадает осадок белого цвета, во втором - осадок бледно-желтого цвета. Реакцию растворения хлорида серебра в избытке

аммония гидроксида с последующим разрушением комплексного аммиаката серебра одним из указанных способов используют в качестве частной реакции обнаружения иона серебра.

Выполнение опыта. К полученному осадку серебра хлорида прибавьте 2 М. раствор аммиака до растворения осадка, затем разделите раствор на 2 части. К одной части раствора прибавьте 5–6 М. азотную кислоту до кислой реакции, а к другой - иодид калия. Наблюдается выпадение осадков.

Реакция является фармакопейной.

в)осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 растворяется только в концентрированной азотной кислоте и «царской водке», окисляясь при этом в нитрат ртути (II) $Hg(NO_3)_2$ или, соответственно, в хлорид ртути (II) $HgCl_2$. При действии раствора аммиака осадок чернеет.

Частные реакции катионов второй аналитической группы

Реакция обнаружения катионов Pb^{2+}

1. Едкие щелочи (NaOH или KOH) с ионами свинца образуют белый осадок гидроксида свинца (II):

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3.$$

Гидроксид свинца (II) обладает амфотерными свойствами и растворяется в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса свинца:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4].$$

Выполнение опыта. К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы свинца, добавьте 1-2 капли раствора едкого натра. К выпавшему осадку добавьте избыток щелочи для проверки на амфотерность полученного соединения.

2. Реакция с ацетатом меди и нитритом калия (микрокристаллоскопическая). На предметное стекло нанести несколько капель соли свинца и выпарить досуха. На сухой остаток нанести 1-2 капли 1% раствора ацетата меди и также выпарить досуха. Осадок растворите в 2-3 каплях 30% раствора уксусной кислоты и внесите на край капли несколько кристалликов нитрита калия. Образуются черные или коричневые кубические кристаллы. Рассмотрите результаты реакции под микроскопом.

3. Иодид калия KI дает с ионами свинца осадок желтого цвета:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2KNO_3.$$

Осадок растворим в горячей воде, в уксусной кислоте. После охлаждения выпадают красивые золотистые кристаллы иодида свинца (II).

Выполнение опыта. К 2-3 каплям соли свинца прибавьте 1-2 капли иодида калия. Наблюдается выпадение желтого осадка. Добавьте 20-25 ка-

пель дистиллированной воды и 8-10 капель уксусной кислоты, кипятите содержимое пробирки до растворения осадка. Дайте раствору охладиться. Наблюдается образование блестящих золотистых кристаллов.

Реакция является фармакопейной.

4. Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с ионами свинца белый кристаллический осадок сульфата свинца (II):

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2HNO_3.$$

Осадок сульфата свинца при нагревании растворяется в едких щелочах с образованием тетрагидроксоплюмбата (II) натрия:

$$PbSO_4 + 4NaOH \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4.$$

Выполнение опыта. К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы свинца, добавьте 1-2 капли раствора серной кислоты. К выпавшему осадку добавьте избыток щелочи для проверки на растворимость полученного соединения.

5. Хромат калия K_2CrO_4 образует в растворах солей свинца желтый осадок $PbCrO_4$:

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4\downarrow + 2KNO_3.$$

В уксусной кислоте хромат свинца нерастворим, но растворяется в азотной кислоте и щелочах.

Выполнение опыта. В 3 пробирки поместите по 2-3 капли раствора, содержащего катион свинца, и добавьте такое же количество раствора хромата калия. Наблюдается выпадение желтого аморфного осадка.

Реакция является фармакопейной.

6. Реакция с дитизоном. Примерно к 1 мл раствора ацетата свинца добавьте 3М раствор аммиака до pH=8. Затем, в пробирку внесите около 1 мл хлороформа и 1-2 капли 0,01% раствора дитизона в хлороформе и взболтайте. Зеленая окраска хлороформного слоя переходит в красную или оранжево-красную, вследствие образования дитизоната свинца.

Реакции обнаружения катионов серебра Ag^+

1. Едкие щелочи (NaOH или KOH) с ионами серебра образуют бурый осадок оксида серебра, нерастворимый в избытке щелочи:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O.$$

Выполнение опыта. К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы серебра, добавьте 1-2 капли раствора едкого натра. К выпавшему осадку добавьте избыток щелочи для проверки на растворимость в щелочах полученного соединения.

2. При взаимодействии солей серебра ***с раствором аммиака*** в присутствии формальдегида на стенках образуется блестящий осадок:

$$2AgNO_3 + 3NH_4OH + HCHO \rightarrow 2Ag\downarrow + 2NH_4NO_3 + HCOONH_4 + 2H_2O.$$

Выполнение опыта. В пробирку с раствором, содержащим ионы серебра, добавьте 5-7 капель гидроксида аммония и столько же раствора формалина. Пробирку опустите в водяную баню и наблюдайте образование на стенках пробирки блестящего зеркала металлического серебра.

Реакция является фармакопейной.

3. Иодид калия KI с растворами солей серебра образует желтый осадок иодида серебра:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3.$$

Иодид серебра не растворяется в растворе NH_3. Галогениды серебра хорошо растворяются в растворах тиосульфата натрия с образованием комплексов $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Выполнение опыта. В четыре пробирки поместите 3-4 капли раствора нитрата серебра и по 2-3 капли раствора иодида калия. Наблюдается выпадение желтого осадка. Проверьте растворимость осадка в серной и уксусной кислотах, растворе аммиака и тиосульфате натрия.

4. Хромат калия K_2CrO_4 при взаимодействии с растворами солей серебра образует кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4:

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3.$$

Осадок хромата серебра растворяется в азотной кислоте и растворе аммиака.

Выполнение опыта. В три пробирки поместите по 3-4 капли раствора, содержащего катион серебра, и добавьте 2-3 капли раствора хромата калия. Наблюдается выпадение кирпично-красного осадка. Испытайте растворимость осадка в азотной кислоте и аммиаке.

5. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ образует с растворами солей серебра белый осадок, который быстро желтеет, затем буреет и переходит в черный осадок сульфида серебра:

$$2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S_2O_3\downarrow + 2NaNO_3,$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S\downarrow + H_2SO_4.$$

Осадок $Ag_2S_2O_3$ образуется при избытке ионов серебра и растворяется в избытке раствора тиосульфата натрия с образованием комплексных солей.

Выполнение опыта. В пробирку с 1 мл раствора, содержащего ионы серебра, добавьте 1 каплю раствора тиосульфата натрия. Наблюдается образование черного осадка.

Реакции обнаружения катионов Hg_2^{2+}

1. Ионы ртути (I) ***со щелочью*** образуют черный осадок оксида ртути (I):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH \rightarrow 2HgOH + 2KNO_3.$$

$$\swarrow \quad \searrow$$

$$Hg_2O\downarrow \quad H_2O$$

Выполнение опыта. В пробирку добавьте 1-2 капли раствора, содержащего ионы ртути и 1-2 капли раствора едкого натра. Наблюдается выпадение осадка. Испытайте осадок на растворимость в избытке щелочи и в азотной кислоте.

2. ***Иодид калия KI*** образует с растворами солей ртути (I) осадок Hg_2I_2 грязно-зеленого цвета:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow Hg_2I_2\downarrow + 2KNO_3.$$

Осадок растворяется в избытке реактива с образованием тетраиодомеркурата (II) калия и черного осадка металлической ртути:

$$Hg_2I_2\downarrow + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4] + Hg\downarrow.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы ртути (I), прибавьте несколько капель раствора иодида калия. Наблюдается выпадение осадка грязно-зеленого цвета.

3. ***Хромат калия K_2CrO_4*** при нагревании осаждает из растворов солей ртути (I) кирпично-красный осадок Hg_2CrO_4:

$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow Hg_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3.$$

Осадок не растворяется в щелочах и разбавленной уксусной кислоте, но растворяется в азотной кислоте.

Выполнение опыта. К нескольким каплям раствора, содержащего соль Hg_2^{2+}, прибавьте несколько капель хромата калия. Наблюдается выпадение кирпично-красного осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в растворах аммиака, уксусной и азотной кислотах.

Систематический ход анализа смеси катионов второй группы

1. Осаждение катионов второй группы. К 2 мл анализируемого раствора прибавляют по каплям раствор разбавленной хлороводородной кислоты (1:3) до прекращения образования осадка, затем еще 2 капли кислоты. Раствор тщательно перемешивают, дают осадку отстояться и затем испытывают раствор на полноту осаждения.

Содержимое пробирки центрифугируют, отделяя осадок от раствора. Осадок содержит хлориды серебра, свинца и ртути **(I).**

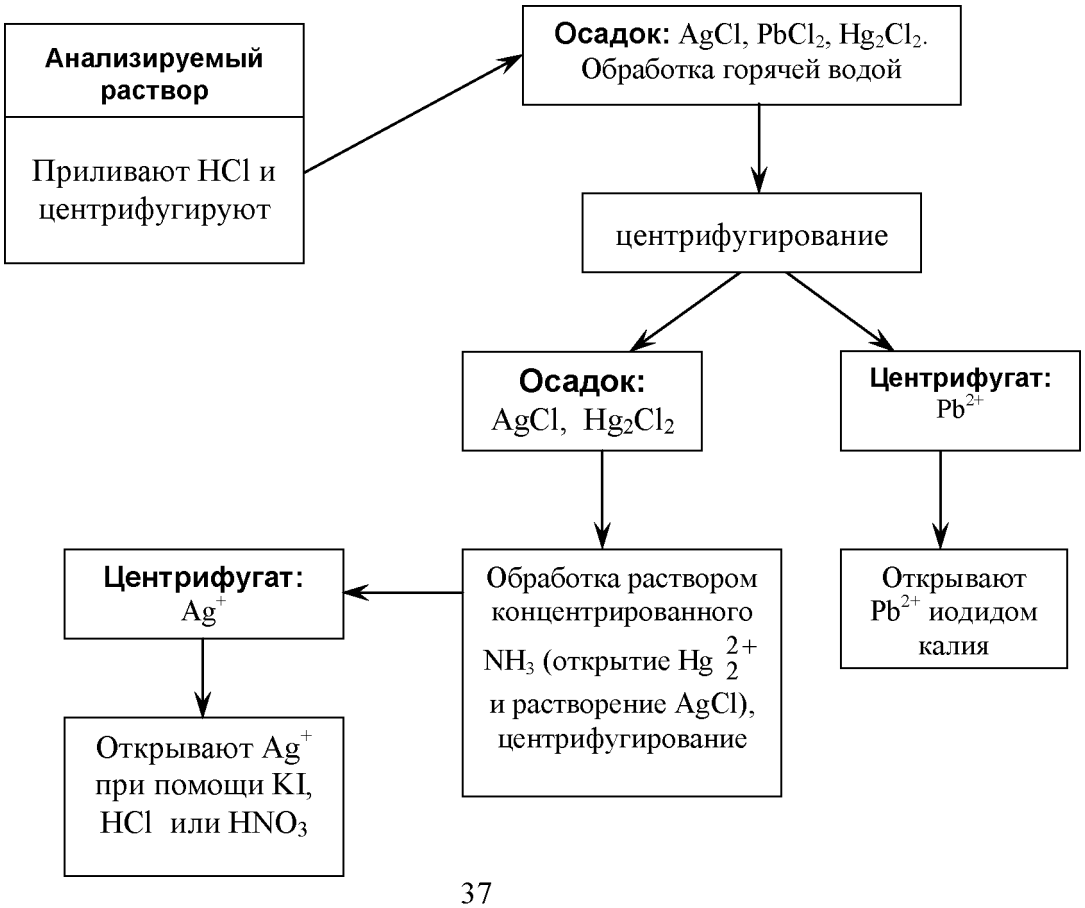
2. Исследование осадка:

а) отделение осадка хлорида свинца и обнаружение ионов свинца Pb^{2+}. К осадку хлоридов добавляют 1 мл горячей воды и выдерживают некоторое время на кипящей водяной бане. Центрифугированием быстро отделяют горячий раствор от осадка. В растворе определяют присутствие ионов свинца Pb^{2+} с помощью иодида или хромата калия. Если выпадает желтый осадок, то это указывает на присутствие ионов свинца Pb^{2+} в анализируемом растворе. Для отделения ионов свинца Pb^{2+} к осадку добавляют 1,5-2,0 мл горячей воды, перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане 2 мин. Быстро центрифугируют и отбирают горячий раствор. Эту операцию делают до тех пор, пока горячий раствор не будет давать отрицательную реакцию на ионы Pb^{2+} с растворами KI и K_2CrO_4;

б) обнаружение ионов Hg_2^{2+}, ***отделение ионов*** Ag^+. К осадку после отделения ионов Pb^{2+} добавляют около 1 мл концентрированного раствора аммиака (массовая доля аммиака 25%) и перемешивают. Осадок хлорида серебра переходит в раствор с образованием комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Быстрое почернение осадка после обработки его раствором аммиака указывает на присутствие ионов Hg_2^{2+};

в) обнаружение ионов серебра Ag^+. К раствору, отделенному от осадка, прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Появление белого осадка AgCl указывает на присутствие ионов серебра.

Схема 2. Анализ смеси катионов второй аналитической группы



Лабораторная работа № 7. Анализ катионов третьей аналитической группы

Цель работы. Изучить реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы.

Общая характеристика группы. К третьей аналитической группе катионов относятся катионы Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}. Их гидроксиды являются сильными основаниями, и их растворимые соли, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются. Хорошо растворимыми солями этих катионов являются хлориды, нитраты, ацетаты. Карбонаты, сульфаты, хроматы, оксалаты и фосфаты – труднорастворимые.

Групповым реактивом на катионы III группы является разбавленная серная кислота.

Сульфат бария $BaSO_4$ – применяется при рентгенодиагностики заболеваний желудка и кишечника как рентгеноконтрастное вещество. Примесь растворимых солей бария может вызвать отравление, вплоть до смертельного. Поэтому в токсикологии сульфат бария проверяют на токсичность, в первую очередь качественными реакциями с хроматом калия, серной кислотой, родизонатом натрия.

Гексагидрат хлорида кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ – оказывает противовоспалительные, противоаллергическое и успокаивающее действие, уменьшает проницаемость сосудов, повышает свертываемость крови. Жженый гипс ,$2CaSO_4 \cdot H_2O$ получают из природного гипса:

$$2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \rightarrow 2CaSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O$$

Применяют в травматологии для изготовления гипсовых повязок.

Действие группового реагента H_2SO_4

Разбавленная серная кислота с катионами кальция, бария, стронция образует белые кристаллические осадки сульфатов. Эти осадки практически нерастворимы в воде, в щелочах и кислотах. Но растворимость их в воде различна. Так, $ПР(BaSO_4) = 1 \cdot 10^{-10}$; $ПР(SrSO_4) = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$; $ПР(CaSO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

Из этого следует, что при действии серной кислоты на разбавленные растворы солей бария, стронция, кальция, сульфат бария выпадает мгновенно, сульфат стронция – постепенно, сульфат же кальция практически не образуется, так как произведение концентраций ионов кальция и сульфат-ионов не достигает величины произведения растворимости сульфата кальция (для понижения растворимости $CaSO_4$ необходимо добавить ацетон или спирт).

Выполнение опыта. В три пробирки добавляют 3-4 капли солей бария, кальция и стронция и 3-4 капли раствора серной кислоты:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl,$$

$$SrCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow + 2HCl,$$

$$CaCl_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{(C_2H_5OH)} CaSO_4\downarrow + 2HCl.$$

В отличие от $BaSO_4$ и $SrSO_4$, растворимость кальция сульфата в значительной степени повышается в присутствии аммония сульфата. Поэтому осаждение смеси катионов Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} нельзя производить избытком раствора $(NH_4)_2SO_4$, так как осаждение ионов кальция не происходит.

Так как сульфаты бария, стронция не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах, а между тем открытие (обнаружение) их ионов нужно проводить из раствора, то их переводят в карбонаты. Для этого действуют концентрированным раствором Na_2CO_3 и образующиеся карбонаты растворяют в хлороводородной кислоте:

$$SrSO_4\downarrow + Na_2CO_3 \rightarrow SrCO_3\downarrow + Na_2SO_4,$$
$$SrCO_3 + 2HCl \rightarrow SrCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Частные реакции катионов третьей аналитической группы

Реакции обнаружения катионов Ba^{2+}

1. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образует с ионами бария осадок – хромат бария $BaCrO_4$ желтого цвета:

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2HCl.$$

Желтый осадок хромата бария растворим в сильных минеральных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте.

Второй катион III группы – ион Ca^{2+} осадка с дихроматом не дает, и поэтому реакция с калия дихроматом является не только реакцией обнаружения иона бария, но применяется для отделения ионов бария от ионов кальция.

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора соли бария добавляют 3-5 капель ацетата натрия и 1-2 капли дихромата калия. Так как осадок $BaCrO_4$ растворим в сильных кислотах, а при образовании осадка образуется сильная кислота, то для полного осаждения нужно заменить сильную соляную кислоту уксусной. Для этого добавляют в раствор 3-5 капель ацетата натрия:

$$HCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH + NaCl.$$

Уравнение реакции осаждения калия дихроматом в этом случае будет следующим:

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2CH_3COONa \rightarrow$$
$$\rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2CH_3COOH + 2NaCl.$$

2. Хромат калия K_2CrO_4 образует с растворами солей бария желтые осадки хромата бария:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4\downarrow + 2KCl.$$

Выполнение опыта. В две пробирки поместите по 3-4 капли раствора хлорида бария и добавьте 3-4 капли раствора хромата калия, нагрейте на водяной бане. Наблюдается образование осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в растворах хлороводородной и уксусной кислот.

3. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ образует с солями бария белый осадок, растворимый в азотной и хлороводородной кислотах.

$$BaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow BaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl.$$

Выполнение опыта. В три пробирки поместите по 3-4 капли раствора хлорида бария и добавьте 3-4 капли раствора оксалата аммония. Наблюдается образование осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в растворах хлороводородной и азотной кислот.

4. Окрашивание пламени. При выполнении этой реакции платиновую проволочку, впаянную в стеклянную палочку, смачивают хлороводородной кислотой и вносят в бесцветное пламя горелки. Прокаливают до тех пор, пока окрашивание пламени не прекратится. Затем раскаленной проволокой касаются мелкого порошка или опускают ее в раствор соли бария и снова вносят в бесцветное пламя горелки. Если в образце или растворе присутствуют ионы бария, то пламя горелки окрашивается в *зеленый цвет*.

Реакции обнаружения катионов Ca^{2+}

1. ***Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$*** с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальция оксалата:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl.$$

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

Ионы бария, стронция дают с оксалатом аммония тоже белый кристаллический осадок, растворимый не только в минеральных кислотах, но и в уксусной кислоте. Из этого следует, что обнаружить ион кальция с помощью оксалат-иона можно лишь в отсутствие ионов бария и стронция.

Выполнение опыта. К 2-3 каплям соли кальция добавьте 1-2 капли оксалата аммония. Испытайте растворимость оксалата кальция в минеральных кислотах.

Реакция является фармакопейной.

2. ***Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$*** в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли гексацианоферрата (II) кальция-аммония:

$$CaCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] + 2NH_4Cl \rightarrow Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl.$$

Выполнение опыта. В две пробирки поместите по 3-4 капли раствора хлорида кальция, прибавьте 2-3 капли раствора аммиака и 3-5 капель раствора хлорида аммония. Смесь нагрейте до кипения, затем прибавьте 8-10 капель насыщенного раствора гексоцианоферрата (II) калия. Испытайте растворимость осадка в растворах хлороводородной и азотной кислот.

Реакция является фармакопейной.

3. Окрашивание пламени. Соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в *кирпично-красный цвет.*

Выполнение опыта аналогично реакции на ионы бария.

Реакция является фармакопейной.

Реакции обнаружения катионов Sr^{2+}

1. Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает карбонат стронция, осадок белого цвета, растворимый в уксусной и хлороводородной кислотах:

$$Sr(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow SrCO_3\downarrow + 2NH_4NO_3.$$

Выполнение опыта. 2 капли раствора соли стронция помещают в пробирку и прибавляют 2-3 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Испытывают растворимость образовавшегося осадка в хлороводородной и уксусной кислотах.

2. ***Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$*** образует с ионами стронция осадок - хромата стронция $SrCrO_4$ желтого цвета, растворимый в уксусной кислоте:

$$2SrCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2SrCrO_4\downarrow + 2KCl + 2HCl.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора соли стронция прибавьте такое же количество раствора дихромата калия. Наблюдается выпадение осадка желтого цвета. Проверьте растворимость осадка в уксусной кислоте.

3. ***Насыщенный раствор $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипсовая вода)*** образует с ионами стронция белый осадок сульфата стронция:

$$Sr(NO_3)_2 + CaSO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow + Ca(NO_3)_2.$$

При действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а небольшое помутнение, появляющееся не сразу из-за образования перенасыщенного раствора. Появление осадка ускоряют нагреванием.

Реакция служит для обнаружения Sr^{2+} только в отсутствии Ba^{2+}, который с гипсовой водой дает осадок сульфата бария, появляющийся сразу, т. к. растворимость $BaSO_4$ меньше растворимости $SrSO_4$ (ПР $(SrSO_4) = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$; ПР $(BaSO_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$). Гипсовая вода не образует осадков с растворами солей кальция ни на холоде, ни при нагревании.

Выполнение опыта. В пробирку поместите 2 капли раствора соли стронция и добавьте 2 капли гипсовой воды. Содержимое пробирки подогрейте на водяной бане. Наблюдается выпадение осадка.

4. *Окрашивание пламени.* Соли стронция окрашивают бесцветное пламя горелки в *карминово-красный цвет.*

Выполнение опыта аналогично реакции на ионы бария.

Лабораторная работа № 8. Анализ катионов четвертой аналитической группы

Цель работы. Изучить аналитические реакции катионов IV аналитической группы и их особенности.

Общая характеристика группы. К четвертой аналитической группе катионов относятся катионы Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}. Для катионов этой группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например:

$$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$ и т. п.

Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке щелочи легко растворяются.

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-}:

$$SnCl_2 + H_2O \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow + 2HCl,$$
$$As^{5+} + 4H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 8H^+.$$

Сульфат цинка, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, используется как антисептическое вяжущее и противовоспалительное средство. Применяется в глазной практике при конъюнктивитах, кератите, язве роговице и век в виде глазных капель. Аллюмокалиевые квасцы, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, обладают вяжущим, прижигающим и кровоостанавливающим действием.

Оксид мышьяка (lll), As_2O_3, применяется в стоматологии для некротизации пульпы. Назначается при малокровии и истощении. Метаарсенит калия, $KAsO_2$, используется как тонизирующее средство при малокровии и истощении.

Ряд соединений мышьяка используется в качестве пестицидов (инсектициды, зооциды) - метаарсенит кальция, $Ca(AsO_2)_2$, парижская зелень $Cu(CH_3COO) \cdot 3Cu(AsO_2)_2$

Соединения мышьяка и хрома сильно токсичны, и реакции их обнаружения используются в токсикологии. Для обнаружения хрома используются реакции образования надхромовых кислот.

При исследовании мышьяка чаще всего используется проба Марша, основанная на восстановлении мышьяка водородом с последующим термическим разложением образовавшегося AsH_3.

В токсикологической химии используются также качественные реакции на цинк (с гексацианоферратом (ll) калия, сульфидом натрия, дитизоном, тетрароданидомеркуратом аммония).

Действие группового реагента NaOH

Групповым реагентом на катионы четвертой группы является гидроксид натрия в избытке.

При взаимодействии гидроксида натрия со всеми катионами IV группы (за исключением мышьяка) образуются аморфные осадки гидроксидов, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих комплексных солей:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4,$$

$$CrCl_3 + 3NaOH \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl,$$

$$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl,$$

$$SnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

В избытке щелочи:

$$Al(OH)_3\downarrow + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4],$$

$$Cr(OH)_3\downarrow + 3NaOH \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6],$$

$$Sn(OH)_2\downarrow + 2NaOH \rightarrow Na_2[Sn(OH)_4],$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4].$$

Гидроксиды алюминия, цинка и олова – белого цвета, а гидроксид хрома имеет серо-зеленую окраску.

Под действием кислот происходит разрушение соответствующих комплексных соединений. При этом образующийся вначале осадок соответствующего гидроксида в избытке кислоты растворяется:

$$Na_2[Zn(OH)_4] + 2HCl \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 2H_2O,$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O \text{ и т. д.}$$

Под действием раствора аммиака катионы алюминия, хрома, цинка и олова также образуют осадки соответствующих гидроксидов, из которых гидроксид цинка, в отличие от остальных гидроксидов этой группы, в избытке аммиака легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 4NH_4OH \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O.$$

Частные реакции катионов четвертой аналитической группы

Реакции обнаружения катионов Al^{3+}

1. ***Гидроксид аммония*** образует с ионами Al^{3+} белый аморфный осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Выполнение опыта. В пробирку поместите 2-3 капли раствора соли алюминия и прибавьте 2-3 капли раствора NH_4OH. Наблюдается выпадение белого осадка.

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 алюминия - яркой малиновой окраской.

Выполнение опыта. В пробирку к 1-2 каплям раствора соли алюминия прибавьте 2-3 капли раствора ализарина и раствор NH_3 до щелочной реакции. Содержимое пробирки нагрейте на водяной бане. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

3. ***Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4*** образует с солями алюминия белый осадок фосфата алюминия $AlPO_4$:

$$AlCl_3 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow AlPO_4\downarrow + NaH_2PO_4 + 3NaCl.$$

Осадок не растворяется в CH_3COOH, но растворяется в сильных кислотах.

Выполнение опыта. В пробирку поместите 5 капель раствора соли алюминия и прибавьте 2-3 капли раствора гидрофосфата натрия. Наблюдается выпадение осадка. Испытайте растворимость осадка в уксусной и минеральных кислотах.

4. ***Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ или сульфид натрия Na_2S*** из водных растворов осаждает катион Al^{3+} в виде гидроксида за счет гидролиза:

$$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2S\uparrow.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора, содержащего катион алюминия, прибавьте 3-4 капли раствора сульфида аммония. Наблюдается выпадение белого осадка гидроксида алюминия.

Реакции обнаружения катионов Cr^{3+}

1. ***Пероксид водорода H_2O_2*** в присутствии щелочи окисляет ионы хрома Cr^{3+} зеленого цвета в хромат-ионы CrO_4^{2-} желтого цвета:

$$2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaCl + 8H_2O.$$

При добавлении серной кислоты желтые хромат-ионы CrO_4^{2-} переходят в оранжевые дихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$. Пероксид водорода в кислой среде превращает ионы $Cr_2O_7^{2-}$ в надхромовую кислоту H_2CrO_6, которая имеет синий цвет.

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора хлорида хрома прибавьте 4-5 капель 2М раствора NaOH, 2-3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 и нагревайте несколько минут на водяной бане до перехода зеленой окраски в желтую. К охлажденному раствору добавьте еще 4-5 капель H_2O_2, 5-6 капель диэтилового эфира, встряхните и прибавьте по каплям 1М H_2SO_4. Верхний органический слой окрашивается в синий цвет.

2. ***Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ или натрия Na_2S*** осаждает из растворов солей Cr^{3+} гидроксид хрома $Cr(OH)_3$ серо-зеленого цвета:

$$2CrCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NH_4Cl.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора, содержащего катион Cr^{3+}, прибавьте 3-4 капли раствора сульфида аммония и такое же количество 2М серной кислоты. Нагрейте реакционную смесь на водяной бане в течение нескольких минут. Наблюдается выпадение серо-зеленого осадка гидроксида хрома (III).

3. Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) с солями хрома (III) образует комплекс, окрашенный в фиолетовый цвет:

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли хрома (III) прибавьте 3-5 капель 30 %-ного раствора CH_3COOH, 12-15 капель раствора ЭДТА (избыток ЭДТА обязателен), проверьте pH раствора (pH 4-5) и нагрейте на водяной бане 2-3 мин. Наблюдается появление фиолетового окрашивания.

Реакции обнаружения катионов Zn^{2+}

1. Сульфид натрия (или сульфид аммония) осаждает из водных растворов солей цинка белый осадок ZnS, растворимый в сильных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте:

$$ZnCl_2 + Na_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2NaCl.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора, содержащего катион цинка, прибавьте 1-2 капли раствора сульфида аммония. Наблюдается выпадение осадка. Проверьте растворимость полученного осадка в уксусной и разбавленной хлороводородной кислотах.

2. Гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $K_4[Fe(CN)_6]$ при взаимодействии с солями цинка образует белый осадок гексацианоферрата (II) калий-цинка:

$$3ZnCl_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6KCl.$$

Выполнение опыта. В пробирку поместите 2-3 капли раствора соли цинка и прибавьте 3-4 капли раствора желтой кровяной соли, наблюдается выпадение белого осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в разбавленной хлороводородной, азотной и серной кислотах.

Реакция является фармакопейной.

3. Гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) ***$K_3[Fe(CN)_6]$*** с солями цинка образует коричневато-желтый осадок гексацианоферрата (III) цинка:

$$3ZnCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6KCl.$$

Выполнение опыта. В пробирку поместите 2-3 капли раствора соли цинка и прибавьте 3-4 капли раствора красной кровяной соли, наблюдается выпадение коричнево-желтого осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в разбавленной хлороводородной, азотной и серной кислотах.

4. Тетрароданомеркурат (II) аммония ***$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$*** в присутствии ионов меди с катионами цинка в кислой среде образует оливково-зеленый осадок тетрароданомеркуратов меди и цинка:

$$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] + ZnSO_4 \rightarrow Zn[Hg(SCN)_4]\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$
$$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] + CuSO_4 \rightarrow Cu[Hg(SCN)_4]\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

В присутствии ионов кобальта в кислой среде образуется фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуратов кобальта и цинка:

$$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] + ZnSO_4 \rightarrow Zn\ [Hg(SCN)_4]\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$
$$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] + CoCl_2 \rightarrow Co[Hg(SCN)_4]\downarrow + 2NH_4Cl$$

Выполнение опыта. К 0,5-1,0 мл раствора соли цинка приливают 1-2 капли серной кислоты, затем равный объем 0,1% раствора $CuSO_4$ или 0,02 % раствора $CoCl_2$ и несколько капель тетрароданомеркурата аммония. При наличии в растворе ионов цинка из него выпадают кристаллические осадки: оливково-зеленый $Cu[Hg(SCN)_4] \cdot Zn[Hg(SCN)_4]$, если реакция проводилась с добавлением к раствору $CuSO_4$, и фиолетово-голубой $Co[Hg(SCN)_4] \cdot Zn[Hg(SCN)_4]$ при добавлении к раствору $CoCl_2$.

5. Микрокристаллоскопическая реакция с тетрароданомеркуратом аммония

Выполнение реакции. На предметное стекло наносят 3-4 капли раствора соли цинка и выпаривают досуха. На сухой остаток наносят каплю 10% раствора уксусной кислоты и 1-2 капли тетрароданомеркурата аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Образуются бесцветные одиночные клиновидные кристаллы или дендриты $Zn[Hg(SCN)_4]$.

Реакции обнаружения мышьяка (III) и (V)

В зависимости от pH среды мышьяк (III) и мышьяк (V) может находиться в растворах в различной форме вследствие выраженных амфотерных свойств, больше сдвинутых в сторону образования кислот, особенно у мышьяка (V). В растворах, имеющих сильнокислую реакцию среды, мышьяк (III) и мышьяк (V) существуют основном в виде катионов As^{3+} или As^{5+}, в слабокислой среде – в виде анионов AsO_2^- или AsO_3^-, в щелочной среде образуются соли мышьяковистой H_3AsO_3 (арсениты) или мышьяковой H_3AsO_4 (арсенаты) кислот. Поэтому обнаружение мышьяка в виде катионов производят в сильнокислой среде, в виде анионов — в слабокислой, нейтральной или щелочной среде.

1. Растворимые сульфиды в сильнокислой среде образуют с солями мышьяка осадки As_2S_3 или As_2S_5 желтого цвета:

$$2Na_3AsO_3 + 3Na_2S + 12HCl \rightarrow As_2S_3\downarrow + 12NaCl + 6H_2O,$$

$$2Na_3AsO_4 + 5Na_2S + 16HCl \rightarrow As_2S_5\downarrow + 16NaCl + 8H_2O.$$

As_2S_3 и As_2S_5 нерастворимы в концентрированной HCl, растворимы в растворах Na_2S, $(NH_4)_2CO_3$ и аммиака:

$$As_2S_3\downarrow + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3AsS_3,$$

$$As_2S_5\downarrow + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3AsS_4.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора соли мышьяка добавьте 3-4 капли раствора сульфида натрия и такое же количество хлороводородной кислоты. Наблюдается выпадение осадка.

Реакция является фармакопейной.

2. Нитрат серебра образует с анионами мышьяковистой H_3AsO_3 и мышьяковой H_3AsO_4 кислот осадки Ag_3AsO_3 желтого цвета или Ag_3AsO_4 шоколадного цвета. Реакция проводится в нейтральной или щелочной среде:

$$Na_3AsO_3 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3AsO_3\downarrow + 3NaNO_3,$$

$$K_3AsO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3AsO_4\downarrow + 3KNO_3.$$

Осадки растворимы в азотной кислоте и растворе аммиака.

Выполнение опыта. В две пробирки прилейте по 2-3 капли солей мышьяковистой и мышьяковой кислот и 1-2 капли раствора нитрата серебра. Наблюдается выпадение осадка желтого и шоколадного цветов. Испытайте растворимость полученного осадка в растворах азотной кислоты и аммиака.

3. Раствор иода окисляет арсенит-анион AsO_3^{3-} до арсенат-аниона AsO_4^{3-}, при этом раствор иода обесцвечивается:

$$Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_3AsO_4 + 2HI.$$

Выполнение опыта. Поместите в пробирку 3-4 капли раствора арсенита натрия Na_3AsO_3, 1-2 капли иодной воды. Происходит обесцвечивание раствора.

4. ***Иодид калия*** в кислой среде восстанавливает арсенат в арсенит:

$$Na_3AsO_4 + 2KI + HCl \rightarrow Na_3AsO_3 + I_2 + KCl + H_2O.$$

Выполнение опыта. В пробирку внесите 2-3 капли раствора арсената натрия Na_3AsO_4, столько же раствора KI и 3-4 капли раствора HCl. Появляется характерная желтая окраска.

Лабораторная работа № 9. Анализ катионов пятой аналитической группы

Цель работы. Изучить реакции обнаружения катионов V аналитической группы.

Общая характеристика группы. К пятой аналитической группе катионов относятся катионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Mg^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}. Ионы Fe^{2+}, Fe^{3+} и Mn^{2+} являются катионами d-элементов, ионы Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+} – катионы p-элементов, ион Mg^{2+} – катион s-элемента. Ионы Mn^{2+} и Mg^{2+} – бесцветные, ионы Fe^{2+} и Bi^{3+}- бледно-зеленые, а ионы Fe^{3+} - желтые.

Нитраты, хлориды, сульфаты и ацетаты катионов пятой группы хорошо растворимы в воде. При нагревании ацетата железа (III) происходит гидролиз, который сопровождается образованием основных солей. Соли других катионов этой группы также подвергаются гидролизу и имеют кислую реакцию среды. Карбонаты катионов Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} и Mg^{2+} не растворяются в воде. Из-за гидролиза они переходят в гидроксиды, если растворимость гидроксидов меньше растворимости карбонатов. Фосфаты катионов пятой группы менее растворимы в воде, чем их гидрофосфаты. Это приводит к тому, что при взаимодействии солей катионов пятой группы с гидрофосфатом натрия выпадают не гидрофосфаты, а фосфаты. Фосфаты катионов Fe^{2+}, Mn^{2+} растворяются в уксусной и минеральных кислотах, а фосфат катиона Fe^{3+} растворяется лишь в минеральных кислотах.

Среди катионов пятой группы ионы железа и марганца имеют переменную степень окисления, а ионы магния - постоянную. Для ионов железа и марганца характерны окислительно-восстановительные реакции. Наибольшую окислительную способность соединения марганца проявляют в кислой среде.

Катионы Fe^{2+}, Fe^{3+} и Mn^{2+} легко образуют комплексные соединения. Например, катионы железа Fe^{3+} образуют бесцветные фторидные и оксалатные комплексы $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Это свойство используется для маскировки ионов Fe^{3+} при анализе катионов различных групп.

Групповым реактивом на V группу катионов является NaOH.

Препараты железа применяют при анемии, малокровии, местно используют в качестве вяжущего, кровоостанавливающего, противомикробного средства. Так, сульфат железа (ll) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (железный купорос) применяют при анемиях, истощении. Местно используют в качестве вяжущего и прижигающего средства. Бионеорганические комплексы железа с органическими лигандами (железоглицерофосфат, лактат железа (ll) и др.) используются как антианемические. Сульфат магния, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (магнезия, горькая соль), применяется как слабительное, желчегонное, спазмолитическое средство. Гипертонический раствор используют для очищения ран и их быстрого заживления. Белая магнезия, $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$, применяется как слабительное, антиацидное средство. Назначается при язвенной болезни желудка и 12-перстной кишки, при гиперацидном гастрите $Mg_3Si_3O_8 \cdot nH_2O$ - синтетический препарат, применяемый в ветеринарии как адсорбирующее средство при гастрите и кишечных заболеваниях, диспепсиях, как антацидное средство.

В химико-токсикологическом анализе реакция образования берлинской лазури и роданида железа (Fe^{3+}) используется для обнаружения циановодородной кислоты HCN и ее солей. Для обнаружения катионов висмута проводят качественную реакцию с тиомочевиной.

Действие группового реагента NaOH

Групповым реагентом на катионы пятой аналитической группы является гидроксид натрия. При действии гидроксида натрия все катионы пятой группы образуют нерастворимые в воде гидроксиды.

$$FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl,$$

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl,$$

$$MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl,$$

$$BiCl_3 + 3NaOH \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3NaCl,$$

$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl.$$

Гидроксид железа (II) зеленоватого цвета, на воздухе очень быстро окисляется до гидроксида железа (III), вследствие чего его окраска постепенно переходит в бурую:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow.$$

Гидроксид железа (III) темно-бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив.

Гидроксид марганца (II) белого цвета, на воздухе окисляется до гидроксида марганца (IV) $Mn(OH)_4$ бурого цвета:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4.$$

Гидроксид висмута (III) белого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется.

Гидроксид магния белого цвета на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется. Его особенностью является способность растворяться

в солях аммония, вследствие чего $Mg(OH)_2$ не может быть осажден полностью водным раствором аммиака:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_4OH.$$

Выполнение опыта. В пробирки с 3-4 каплями растворов солей железа (II), железа (III), марганца (II), висмута (III) и магния добавьте 1-2 капли раствора щелочи. Отметьте цвет выпавших осадков и изучите их растворимость в минеральных кислотах и хлориде аммония. К осадку $Mn(OH)_2$ добавьте пероксид водорода. Что наблюдаете?

Частные реакции катионов пятой аналитической группы

Реакции обнаружения катионов Fe^{3+}

1. Роданид аммония NH_4SCN или калия $KSCN$ с катионами Fe^{3+} образует роданид железа (III), обладающий интенсивной кроваво-красной окраской:

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl.$$

Этой реакцией Fe^{3+} может быть обнаружен в присутствии любых катионов.

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы Fe^{3+}, добавьте 2 капли раствора роданида калия. Отметьте цвет полученного раствора.

Реакция является фармакопейной.

2. Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ **(желтая кровяная соль)** образует с катионами трехвалентного железа темно-синий осадок берлинской лазури:

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl.$$

Избыток $K_4[Fe(CN)_6]$ приводит к образованию растворимой формы берлинской лазури, переходящей в коллоидный раствор:

$$K_4[Fe(CN)_6] + Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow \rightarrow 4KFe[Fe(CN)_6].$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли железа (III) прибавьте 2 капли желтой кровяной соли. Наблюдается выпадение осадка берлинской лазури.

Реакция является фармакопейной.

3. Иодид калия или натрия окисляется солями железа (III) в кислой среде до свободного иода:

$$2FeCl_3 + 2KI \rightarrow 2FeCl_2 + 2KCl + I_2.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора соли железа (III) прибавьте такое же количество раствора иодида. Выделяющийся иод дает с крахмалом темно-синее окрашивание раствора.

Реакции обнаружения катионов Fe^{2+}

1. **Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль)** образует с катионами Fe^{2+} осадок турнбулевой сини:

$$3FeCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6KCl.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли железа (II) прибавьте 1-2 капли красной кровяной соли. Наблюдается выпадение осадка турнбулевой сини.

Реакция является фармакопейной.

2. ***Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ или сульфид натрия Na_2S*** образуют с солями железа (II) черный осадок сульфида железа (II):

$$FeCl_2 + Na_2S \rightarrow FeS\downarrow + 2NaCl.$$

Осадок растворим в разведенных минеральных кислотах.

Выполнение опыта. К 5 каплям раствора, содержащего ионы Fe^{2+}, прибавьте 2-3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдается выпадение черного осадка. Проверьте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах.

3. ***Действие окислителей.*** Ионы железа Fe^{2+} - довольно сильные восстановители и способны окисляться под действием ряда окислителей, таких, как пероксид водорода, дихромат калия, перманганат калия в кислой среде. Например, взаимодействие сульфата железа (II) с перманганатом калия заканчивается обесцвечиванием раствора перманганата вследствие образования бесцветных ионов марганца Mn^{2+}:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O.$$

Выполнение опыта. В пробирку прилейте 3-4 капли раствора сульфата железа (II), 1-2 капли раствора серной кислоты и 6-7 капель раствора перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия.

Реакции обнаружения катионов Mn^{2+}

1. 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+} ***висмутатом натрия*** протекает по уравнению:

$$2MnSO_4 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + NaNO_3 + 2Na_2SO_4 + 7H_2O.$$

Выполнение опыта. В пробирку положите небольшое количество (взятое на кончике шпателя) порошка $NaBiO_3$, прилейте 1-2 мл 2 М. HNO_3 и 1-2 капли раствора соли марганца (II). При наличии в растворе катионов Mn^{2+} жидкость окрашивается в малиновый цвет.

2. Оксид свинца PbO_2 в присутствии азотной кислоты образует с ионами марганца (II) малиново-фиолетовое окрашивание раствора:

$$5PbO_2 + 6HNO_3 + 2MnCl_2 \rightarrow 2HMnO_4 + 2PbCl_2 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Выполнение опыта. Поместите в пробирку 3-4 крупинки порошка PbO_2, прибавьте 5-6 капель 6М азотной кислоты и нагрейте. В пробирку добавьте каплю разбавленного раствора соли марганца (II). Наблюдается окраску раствора.

3. Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии $AgNO_3$ (катализатор) и при нагревании окисляет Mn^{2+} до MnO_4^-. Раствор становится малиново-фиолетовым, а при малой концентрации ионов марганца (II) - малиновым:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4.$$

В пробирку внести несколько кристалликов $(NH_4)_2S_2O_8$ или 4-5 капель насыщенного раствора, добавить 6-7 капель раствора HNO_3 (или H_2SO_4) и 2-3 капли раствора $AgNO_3$. Нагреть смесь до кипения и добавить 1-2 капли раствора соли марганца (II).

4. Пероксид водорода H_2O_2 в щелочной среде быстро окисляет соли марганца (II) до бурого осадка оксида-гидроксида марганца (IV) $MnO(OH)_2$:

$$MnSO_4 + H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Осадок $MnO(OH)_2$ не растворяется в разбавленной серной кислоте в отличие от гидроксида марганца (II).

Выполнение опыта. Поместите в пробирку 2-3 капли раствора соли марганца (II), 4-5 капель раствора NaOH и 3-4 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Наблюдается выпадение осадка. Проверьте растворимость полученного осадка в растворе серной кислоты.

5. Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ или сульфид натрия Na_2S образуют с растворами солей марганца (II) сульфид марганца MnS телесного цвета:

$$MnCl_2 + Na_2S \rightarrow MnS\downarrow + 2NaCl.$$

Сульфид марганца (II) растворим в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

Выполнение опыта. К 5 каплям раствора, содержащего ионы Mn^{2+}, прибавьте 2-3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдается выпадение

осадка. Проверьте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах и уксусной кислоте.

Реакции обнаружения катионов Bi^{3+}

1. Реакция ионов висмута (III) с иодидом калия. 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:

$$Bi(NO_3)_3 + 3KI \rightarrow BiI_3\downarrow + 3KNO_3,$$

$$BiI_3\downarrow + KI \rightarrow K[BiI_4].$$

Выполнение опыта. К 5-6 каплям раствора соли висмута добавлять раствор иодида калия до выпадения черного осадка. При дальнейшем добавлении раствора иодида калия наблюдайте растворение осадка с образованием красновато-желтого раствора.

Реакция является фармакопейной.

2. Тетрагидроксостаннат-ионы восстанавливают ионы висмута (III) до металлического висмута:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] \rightarrow 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6].$$

Выполнение опыта. К свежеприготовленному раствору $SnCl_2$ приливают KOH или NaOH до растворения образующегося вначале осадка $Sn(OH)_2$. Затем к полученному раствору $K_2[Sn(OH)_4]$ приливают исследуемый раствор. Образование черного осадка (металлический висмут) указывает на наличие в растворе Bi^{3+}.

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

$$BiCl_3 + H_2O \rightarrow BiOCl\downarrow + 2HCl$$

Выполнение опыта. Исследуемый раствор соли висмута разбавьте в 3-4 раза водой. Наблюдается образование белого осадка висмутила.

4. Реакция с тиомочевиной

Выполнение опыта. В пробирку вносят около 1мл раствора висмута (Bi^{3+}) и добавляют примерно такое же количество раствора тиомочевины. Раствор приобретает лимонно-желтую окраску.

5. Микрокристаллоскопическая реакция с CsCl и KI.

Выполнение опыта. На предметное стекло наносят несколько капель раствора висмута (Bi^{3+}), выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 3М HCI (несколько капель), и добавляют несколько кристаллов хлорида цезия и иодида калия. Образуются оранжево-красные кристаллы $Cs[BiI_4]$, имеющие форму шестиугольника.

Реакции обнаружения катионов Mg^{2+}

1. Гидроксид аммония NH_4OH образует с растворами солей магния белый осадок гидроксида магния:

$$MgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl.$$

Выполнение опыта. В пробирке смешайте 3-4 капли раствора соли магния с 3-4 каплями концентрированного раствора аммиака. Наблюдается выпадение осадка гидроксида магния. Проверьте растворимость полученного осадка в растворе хлороводородной кислоты и в растворах солей аммония.

2. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl осаждает из растворов солей магния белый кристаллический осадок фосфата магний-аммония:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O.$$

Присутствие в растворе NH_4Cl необходимо для того, чтобы при действии NH_4OH не образовался осадок $Mg(OH)_2$. При большом избытке хлорида аммония происходит растворение магний-аммоний фосфата. В отсутствие гидроксида аммония ион магния Mg^{2+} дает с гидрофосфатом натрия белый аморфный осадок $MgHPO_4$.

Выполнение опыта. В пробирку внесите 3-4 капли растворов соли магния, 2М раствора хлороводородной кислоты и гидрофосфата натрия. Медленно по каплям прибавьте 2М раствор гидроксида аммония. Вначале аммиак нейтрализует хлороводородную кислоту. Получившиеся при этом ионы аммония препятствуют образования $Mg(OH)_2$. Наблюдается выпадение белого кристаллического осадка.

Реакция является фармакопейной.

3. 8-оксихинолин (HC_9H_6NO) в аммиачной среде (pH = 9,5-12,7) образует с ионами магния Mg^{2+} зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:

$$2HC_9H_6NO + MgCl_2 \rightarrow Mg(C_9H_6NO)_2\downarrow + 2HCl.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли магния прибавьте 1 каплю раствора хлорида аммония, 2 капли спиртового раствора 8-оксихинолина и 2 капли 2М раствора аммиака. Наблюдается выпадение зеленовато-желтого осадка.

Лабораторная работа № 10. Анализ катионов шестой аналитической группы

Цель работы. Изучить аналитические реакции катионов шестой аналитической группы.

Общая характеристика группы. К шестой аналитической группе катионов относятся катионы Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}. Катионы данной группы со щелочами образуют осадки, растворимые в избытке водного

раствора аммиака с образованием соответствующих комплексных солей – аммиакатов.

Групповым реактивом на VI группу катионов является раствор аммиака.

Хлорид ртути (ll) $HgCl_2$ (сулема) использовался в медицине и ветеринарии в качестве дезинфицирующего средства, а оксид ртути (ll) HgO - в виде антибактериальных мазей. Амидохлорид ртути $HgNH_2Cl$ применяется в виде мази при лечении паразитарных заболеваний. Кристаллогидрат сульфата меди (ll) (медный купорос, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) используется как вяжущее и прижигающее средство. Ряд соединений меди $CuCl_2$, $Cu_2(ClO)_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ используются как пестициды.

Качественные реакции на катионы шестой группы достаточно широко используются в химико-токсикологическом анализе при исследовании минерализата, полученного путем озоления животных или растительных тканей. В частности на катион меди проводится реакция с желтой кровяной солью $K_4[Fe(CN)_6]$ тетрароданомеркуратом аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. При анализе минерализата на ионы ртути (Hg^{2+}) проводят качественные реакции с дитизоном, иодидом меди (I), иодидом калия и бромидом калия.

Избыточное поступление меди в организм животных приводит к гемолизу и снижению гемоглобина, поражению печени и почек. Соединение меди в степени окисления +1, связывают сульфгидрильные группы серосодержащих белков, ферментов, глутатиона, нарушая обмен веществ и антитоксическую функцию печени. Поэтому, при проведении токсикологического анализа используют ряд качественных реакций (с $K_4[Fe(CN)_6]$, NH_4SCN и др.). При проведении токсикологического анализа минерализата на кадмий проводят реакции с сульфидом натрия и микрокристаллоскопическую реакцию с пиридином и бромидом калия.

Действие группового реагента

При действии раствора аммиака все катионы шестой группы образуют осадки, растворимые в избытке аммиака:

$$2CuSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow (CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4,$$

голубой

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow [NH_2Hg]Cl\downarrow + NH_4Cl,$$

белый

$$CdCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl,$$

белый

$$NiCl_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NiOHCl\downarrow + NH_4Cl,$$

зеленый

$$CoCl_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow CoOHCl\downarrow + NH_4Cl.$$

синий

Все осадки растворимы в минеральных кислотах, аммиаке и солях аммония:

$$(CuOH)_2SO_4 + 6NH_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{лазурно-синий}}{2[Cu(NH_3)_4]SO_4} + 2H_2O,$$

$$[NH_2Hg]Cl + 2NH_3 + NH_4Cl \rightarrow \underset{\text{бесцветный}}{[Hg(NH_3)_4]Cl_2},$$

$$Cd(OH)_2 + 2NH_3 + 2NH_4Cl \rightarrow \underset{\text{бесцветный}}{[Cd(NH_3)_4]Cl_2} + 2H_2O,$$

$$NiOHCl + 4NH_3 + 2NH_4Cl \rightarrow \underset{\text{синий}}{[Ni(NH_3)_6]Cl_2} + H_2O,$$

$$CoOHCl + 4NH_3 + 2NH_4Cl \rightarrow \underset{\text{грязно-желтый}}{[Co(NH_3)_6]Cl_2} + H_2O.$$

Частные реакции катионов шестой аналитической группы

Реакции обнаружения катионов Cu^{2+}

1. **Едкие щелочи (NaOH, KOH)** с катионами меди (II) образуют аморфный осадок гидроксида меди (II) голубого цвета:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли меди (II) прибавьте 2-3 капли раствора щелочи. Наблюдается выпадение голубого осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах и в избытке концентрированного раствора аммиака.

2. При взаимодействии с роданидом аммония NH4SCN катионы меди (II) образуют черный осадок, который постепенно бледнеет вследствие его разложения:

$$CuSO_4 + 2NH_4SCN \rightarrow Cu(SCN)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4.$$

Выполнение опыта. Поместите в пробирку 2-3 капли раствора, содержащего ионы меди (II), и 3-4 капли раствора роданида аммония. Наблюдается выпадение черного осадка.

3. При взаимодействии с тиосульфатом натрия Na2S2O3 солей меди (II) выпадает бурый осадок Cu_2S. Реакция протекает в кислой среде при нагревании:

$$2CuSO_4 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow Cu_2S\downarrow + S\downarrow + 2H_2SO_4 + 2Na_2SO_4.$$

Выполнение опыта. Поместите в пробирку 10-12 капель раствора соли меди (II), несколько капель 1М раствора серной кислоты и 2-3 кристаллика $Na_2S_2O_3$. Полученную смесь нагрейте на водяной бане почти до кипения. Наблюдается образование черного осадка.

4. При взаимодействии с раствором **гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$** соли меди образуют красный осадок гексацианоферрата (II) меди:

$$CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4.$$

Выполнение опыта. Поместите в пробирку 1-2 капли раствора соли меди (II), одну каплю 2М раствора серной кислоты и 1-2 капли раствора гексоцианоферрата (II) калия. Наблюдается выпадение осадка красного цвета. Испытайте растворимость полученного осадка в избытке аммиака.

5. Образование **диэтилдитиокарбомата меди**

Выполнение опыта. К 1-2 мл раствора соли меди добавляют по каплям серную кислоту до pH=3 и взбалтывают с 2-3 мл хлороформного раствора диэтилдитиокарбомата свинца. Хлороформный слой окрашивается в желтый или коричневый цвет за счет образования диэтилдитиокарбомата меди.

Реакции обнаружения катионов Hg^{2+}

1. **Едкие щелочи (NaOH, KOH)** с катионами ртути (II) образуют аморфный осадок оксида ртути (II) желтого цвета:

$$HgCl_2 + 2KOH \rightarrow HgO\downarrow + 2KCl + H_2O.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли ртути (II) прибавьте 2-3 капли раствора щелочи. Наблюдается выпадение желтого осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах и в избытке концентрированного раствора аммиака.

Реакция является фармакопейной.

2. Реагентом на ионы ртути (II) является **иодид калия KI**, образующий ярко-красный осадок HgI_2, растворимый в избытке реагента:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow HgI_2\downarrow + 2KNO_3,$$

$$HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4].$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям соли ртути (II) прилейте несколько капель раствора иодида калия. Наблюдается выпадение ярко-красного осадка иодида ртути (II). Испытайте растворимость полученного осадка в избытке иодида калия.

Реакция является фармакопейной.

3. При обработке солей ртути (II) раствором **хлорида олова (II) $SnCl_2$** сначала образуется белый осадок каломели Hg_2Cl_2:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4.$$

В избытке хлорида олова (II) осадок становится серым вследствие восстановления хлорида ртути (I) до металлической ртути:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли ртути (II) прилейте 2-3 капли раствора хлорида олова (II). Наблюдается выпадение белого осадка каломели. При добавлении избытка хлорида олова (II) осадок приобретает серую окраску.

4. **Сероводород H_2S или сульфид натрия Na_2S** с ионами ртути (II) образует черный осадок сульфида ртути (II):

$$HgCl_2 + Na_2S \rightarrow HgS\downarrow + 2NaNO_3.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли ртути (II) прилейте 2-3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдается выпадение черного осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах (HCI).

5. **Реакция с дитизоном**

Выполнение опыта. В делительную воронку внести 1 мл соли ртути (II), прибавить 2 мл хлороформа и взболтать в течение 1 мин. Затем прибавьте 1 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты, 2 мл 0,01% раствора дитизона в хлороформе, который имеет зеленую окраску, и взболтайте. Появляется желтая или оранжево-желтая окраска за счет образования дитизоната ртути.

Реакции обнаружения катионов Cd^{2+}

1. **Едкие щелочи (NaOH, KOH)** с катионами кадмия (II) образуют аморфный осадок гидроксида кадмия (II) белого цвета:

$$CdCl_2 + 2KOH \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow + 2KCl.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли кадмия (II) прибавьте 2-3 капли раствора щелочи. Наблюдается выпадение белого осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах и в избытке концентрированного раствора аммиака.

2. Ионы кадмия с **избытком KI и NH_4OH** образуют белый осадок комплексной соли $[Cd(NH_3)_4]I_2$:

$$CdNO_3)_2 + 4NH_4OH + 2KI \rightarrow [Cd(NH_3)_4]I_2\downarrow + 2KNO_3 + 4H_2O.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли кадмия прилить 1-2 капли раствора гидроксида аммония и 3-4 капли раствора иодида калия. Наблюдается образование белого осадка.

3. **Сероводород H_2S или сульфид натрия Na_2S** с ионами кадмия (II) образует желто-оранжевый осадок сульфида кадмия (II):

$$CdCl_2 + Na_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2NaNO_3$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора соли Cd^{2+} прибавьте 1-2 капли раствора сульфида натрия. Наблюдается выпадение желтого осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах.

4. **Микрокристаллоскопическая реакция с пиридином и бромидом калия.**

Выполнение опыта. На предметное стекло нанесите 3-4 капли раствора соли кадмия, добавьте 1-2 капли пиридина и каплю 5% раствора бромида калия. Ионы кадмия образуют с реагентом призматические кристаллы и сростки в виде сфероидов. Результат рекции наблюдайте под микроскопом.

Реакции обнаружения катионов Co^{2+}

1. Едкие щелочи (NaOH, KOH) с катионами кобальта (II) образуют аморфный осадок гидроксохлорида кобальта (II) синего цвета:

$$CoCl_2 + KOH \rightarrow CoOHCl\downarrow + KCl.$$

Выполнение опыта. К 3-4 каплям раствора соли кобальта (II) прибавьте 2-3 капли раствора щелочи. Наблюдается выпадение синего осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в минеральных кислотах и в избытке концентрированного раствора аммиака.

2. При добавлении к раствору, содержащему ионы кобальта (II), избытка концентрированного раствора **роданида аммония NH_4SCN** в присутствии амилового спирта на поверхности образуется темно-синий спиртовой слой, окраска которого обусловлена наличием недиссоциированных молекул $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$:

$$CoCl_2 + 4NH_4CNS \rightarrow (NH_4)_2[Co(CNS)_4] + 2NH_4Cl.$$

Выполнение опыта. Внесите в пробирку 1-2 капли раствора соли кобальта. Прибавьте к ним 2-3 капли раствора уксусной кислоты и 2-3 капли насыщенного раствора роданида аммония. Прилейте в пробирку 0,5 мл изоамилового спирта и перемешайте. Наблюдается интенсивно-синяя окраска органического слоя.

3. Реакция с нитрозо-R-солью. В кислой среде происходит окисление Co^{2+} до Co^{3+}, который образует с нитрозо-R-солью внутрикомплексное соединение красного цвета.

Выполнение опыта. К 3-4 каплям хлорида кобальта III добавляют 2-3 капли ацетатного буферного раствора с pH =3 и 2 капли раствора нитрозо-R-соли. Красное окрашивание не исчезает при добавлении небольших количеств хлороводородной кислоты.

Лабораторная работа № 11. Анализ анионов I – III аналитических групп

Цель работы. Изучить реакции обнаружения анионов I-III аналитических группы .

Классификация анионов в большинстве случаев основывается на различии в растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот.

К анионам первой аналитической группы относятся: $B_4O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}. *Групповым реагентом является хлорид бария $BaCl_2$ в слабощелочной или нейтральной среде.*

К анионам второй аналитической группы относятся: Br^-, Cl^-, I^-, SCN^-, S^{2-}. *Групповым реактивом на 2-ю группу анионов является нитрат серебра $AgNO_3$ в присутствии азотной кислоты.*

К анионам третьей аналитической группы относятся: CH_3COO^-, NO_2^-, NO_3^-. *Группового реактива нет.*

Общая характеристика групп анионов. Анионы образуются в основном p-элементами и в некоторых случаях d-элементами (Cr, Mn). Так как p-элементы в большинстве своем имеют переменную степень окисления, они образуют различные кислоты, причем сила кислоты возрастает с увеличением степени окисления. В большинстве своем p-элементы образуют кислородсодержащие кислоты (H_2SO_4, H_3PO_4 и др.), но элементы VIA и VIIA групп могут образовывать бескислородные кислоты (H_2S, HCl и др.). По окислительно-восстановительным свойствам анионы делятся на анионы-окислители (NO_3^-, ClO_4^- и др.), анионы восстановители (Cl^-, Br^-, S^{2-}) и нейтральные анионы, не проявляющие выраженных окислительно-восстановительных свойств.

Соединения, содержащие различные анионы, широко используются в ветеринарной медицине и фармации. Многие вещества уже упоминались при рассмотрении соответствующих катионов. В качестве лекарственных препаратов из солей серной кислоты используют сульфат натрия как слабительное и желчегонное средство, сульфат магния – слабительное, гипотензивное средство, сульфат бария – рентгеноконтрастное вещество. Соли фосфорной кислоты в сочетании с органическими основаниями – антибиотиками, применяют для лечения различных заболеваний. Аденозитрифосфорная кислота применяется при хронической коронарной недостаточности, сильной дистрофии и атрофии. Борную кислоту H_3BO_3 и тетраборат натрия используют как антисептики, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ - как антидот, противовоспалительное и антисептическое средство.

Хлориды натрия, калия, кальция широко используются как лекарственные средства, при многих заболеваниях бромиды натрия и калия – как средства, регулирующие деятельность центральной нервной системы, иодиды натрия и калия применяют при заболеваниях щитовидной железы (см. соответствующие катионы). Раствор Люголя (раствор иода в водном растворе KI) используют как антисептическое и раздражающее средство, для смазывания слизистой оболочки глотки и гортани.

Разведенная хлороводородная кислота используется при пониженной кислотности желудочного сока, а бензойная кислота – как хороший антисептик и консервирующее средство. Органические производные азотной кислоты получили широкое распространение как сердечные средства (нитроглицерин, нитрапол).

При проведении токсикологического анализа используются качественные реакции на нитриты, нитраты, хлориды, сульфид ионы.

Анионы первой аналитической группы

Действие группового реагента. Групповым реагентом является *хлорид бария* в слабощелочной или нейтральной среде. Хлорид бария практически со всеми анионами первой аналитической группы дает осадки белого цвета, за исключением хромата бария $BaCrO_4$ – желтого цвета. Кроме того, все осадки, за исключением $BaSO_4$, растворяются в сильных кислотах. Осадок тетрабората бария BaB_4O_7 выпадает только из концентрированных растворов, осадок тиосульфата бария BaS_2O_3 образуется только при прибавлении избытка $BaCl_2$.

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl,$$

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl,$$

$$BaCl_2 + Na_2HPO_4 \rightarrow BaHPO_4\downarrow + 2NaCl,$$

$$BaCl_2 + Na_2B_4O_7 \rightarrow BaB_4O_7\downarrow + 2NaCl,$$

$$BaCl_2 + Na_2SO_3 \rightarrow BaSO_3\downarrow + 2NaCl,$$

$$BaCl_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow BaS_2O_3\downarrow + 2NaCl.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям растворов, содержащих ионы $B_4O_7^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2--}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, прилейте такое же количество раствора хлорида бария, наблюдается выпадение осадков (в случае с тиосульфатом для более быстрого выпадения осадка потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки). Испытайте растворимость полученных осадков в растворах минеральных кислот (HCl).

Частные реакции анионов первой аналитической группы

Реакции сульфат-ионов SO_4^{2-}

1. Соли свинца (II) осаждают из растворов сульфатов белый осадок $PbSO_4$:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2NaNO_3.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора, содержащего сульфат-ионы, прилейте такое же количество раствора нитрата свинца, наблюдается выпадение белого осадка.

2. Хлорид стронция $SrCl_2$ осаждает из растворов сульфатов осадок $SrSO_4$ белого цвета:

$$SrCl_2 + K_2SO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow + 2KCl.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора, содержащего сульфат-ионы, прилейте такое же количество раствора хлорида стронция и 2-3 капли этилового спирта. Наблюдается выпадение белого осадка.

Реакции карбонат-ионов CO_3^{2-}

1. Важнейшей реакцией на карбонат-ион является реакция разложения карбонатов при помощи ***разбавленных минеральных кислот***:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Выполнение опыта. В пробирку поместите 5 капель раствора натрия карбоната и прилейте 2-3 капли хлороводородной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и поместите трубку в известковый раствор. Наблюдается помутнение известкового раствора.

2. ***Сульфат магния $MgSO_4$*** образует с растворами карбонатов белый осадок, растворимый в кислотах:

$$Na_2CO_3 + MgSO_4 \rightarrow MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора, содержащего карбонат-ионы, прилейте такое же количество раствора сульфата магния, наблюдайте выпадение белого осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в растворах минеральных кислот.

Реакция является фармакопейной.

3. ***Фенолфталеин.*** Карбонаты щелочных металлов гидролизуются и имеют щелочную среду:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH.$$

Выполнение опыта. К раствору карбоната натрия добавьте 2-3 капли раствора фенолфталеина. Наблюдается появление розовой окраски.

Реакция является фармакопейной.

Реакции фосфат-ионов PO_4^{3-}

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

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4.$$

Выполнение опыта. В пробирку возьмите 4-5 капель раствора гидрофосфата натрия и добавьте 3-4 капли раствора нитрата серебра. Испытайте растворимость осадка в растворах минеральных кислот.

Реакция является фармакопейной.

2. ***Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$*** в присутствии азотной кислоты при нагревании дает желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония*:*

$$Na_2HPO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 23HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 21NH_4NO_3 + 2NaNO_3 + 10H_2O.$$

Выполнение опыта. К 5-6 каплям раствора молибдата аммония прибавьте такое же количество концентрированной азотной кислоты. К смеси добавьте 3 капли раствора гидрофосфата натрия, перемешайте и нагрейте на водяной бане до 50°С. Наблюдается выпадение желтого осадка. Испытайте растворимость полученного осадка в растворах минеральных кислот.

Реакция является фармакопейной.

3. Магнезиальная смесь дает с фосфат-ионами белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата:

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

Выполнение опыта. Поместите в пробирку 10-15 капель раствора хлорида магния и 2-3 капли 2 М раствора аммиака. Растворите получившийся осадок добавлением хлорида аммония, затем прилейте 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия. Наблюдается выпадение осадка.

Реакция является фармакопейной.

Реакции тетраборат-ионов $B_4O_7^{2-}$

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

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3,$$

$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5O)_3B + 3H_2O.$$

Выполнение опыта. В фарфоровую чашку поместите несколько кристаллов тетрабората натрия. Туда же прибавьте несколько капель концентрированной серной кислоты и 2 мл этилового спирта. Смесь перемешайте стеклянной палочкой и подожгите.

2. *Куркумовая бумага* (бумага, пропитанная раствором красителя куркумина). Бумага, смоченная подкисленным раствором бората или борной кислоты, после высыхания окрашивается в красно-бурый цвет. Если на окрашенное место подействовать щелочью, то красно-бурый цвет меняется на сине-черный или серо-черный (в зависимости от концентрации тетраборат-ионов).

Реакции сульфит-ионов SO_3^{2-}

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

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Выполнение опыта. К 5-6 каплям раствора сульфита натрия прилейте 5-6 капель 2Н серной кислоты и 3-4 капли раствора перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание раствора.

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

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HI.$$

Выполнение опыта. К 5-6 каплям раствора сульфита натрия добавьте 3-4 капли раствора иода. Наблюдается обесцвечивание раствора.

Реакция является фармакопейной.

3. Реакция с красителями (фуксин, малахитовый зеленый). Сульфиты способны восстанавливать красители, в результате чего происходит исчезновение характерной для них окраски.

Выполнение опыта. В пробирку возьмите 6-8 капель раствора красителя и добавьте 4-5 капель раствора сульфита натрия. Наблюдается обесцвечивание раствора.

Реакции тиосульфат-ионов $S_2O_3^{2-}$

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

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

Выполнение опыта. К 5-6 каплям раствора тиосульфата натрия добавьте 2-3 капли раствора иода. Наблюдается обесцвечивание раствора.

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

$$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S_2O_3\downarrow + 2NaNO_3.$$

Осадок постепенно буреет и в конечном итоге становится черным вследствие гидролиза $Ag_2S_2O_3$ и образования Ag_2S:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S\downarrow + H_2SO_4.$$

Выполнение опыта. К 2-3 каплям раствора тиосульфата натрия прилейте 2-3 капли раствора нитрата серебра. Что наблюдаете?

3. Сильные кислоты при взаимодействии с тиосульфатами выделяют тиосерную кислоту $H_2S_2O_3$, которая разлагается на воду, диоксид серы и серу:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow H_2S_2O_3 + 2NaCl,$$
$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow.$$

Выполнение опыта. К 5-6 каплям раствора $Na_2S_2O_3$ добавьте 4-5 капель хлороводородной кислоты. Раствор мутнеет вследствие образования серы и ощущается запах SO_2.

Анионы второй аналитической группы

Действие группового реактива. Нитрат серебра в присутствии азотной кислоты образует осадки со всеми анионами второй аналитической группы. Хлорид- и тиоцианат ионы образуют белый творожистый осадок, бромид-ион – слабо-желтый, иодид-ион – желтый и сульфид-ион – черный.

$$KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3,$$

$$KBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + KNO_3,$$

$$KI + AgNO_3 \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3,$$

$$KSCN + AgNO_3 \rightarrow AgSCN\downarrow + KNO_3,$$

$$Na_2S + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2NaNO_3.$$

Выполнение опыта. Внесите в пробирки по 5-6 капель растворов солей, содержащих ионы Br^-, Cl^-, I^-, CNS^-, S^{2-}, добавьте по 2-3 капли 2М HNO_3 и по 2-3 капли раствора $AgNO_3$. Отметьте цвет выпавших осадков. Испытайте растворимость полученных осадков в растворе аммиака.

Частные реакции анионов второй аналитической группы

Реакции хлорид-ионов Cl^-

1. В избытке ***растворимых иодидов*** происходит разрушение комплексных соединений серебра:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI + 2H_2O \rightarrow AgI\downarrow + 2NH_4OH + KCl.$$

Выполнение опыта. В пробирку поместите 3 капли раствора нитрата серебра, прибавьте 2 капли раствора хлорида натрия. К образовавшемуся осадку прилейте по каплям 2М раствор NH_4OH до полного растворения осадка. К полученному раствору добавьте 2-3 капли раствора иодида калия. Наблюдается выпадение осадка. Отметьте цвет осадка.

2. Оксид марганца (II) и другие окислители окисляют хлорид-ионы до свободного хлора:

$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Cl_2\uparrow + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O.$$

Выполнение опыта. В пробирку поместите 2-3 капли раствора хлорида натрия, прибавьте кристаллик диоксида марганца и 2 капли концентрированной серной кислоты. Нагрейте пробирку со смесью. Осторожно обнаружьте хлор по запаху и иодидкрахмальной бумажкой, поднесенной к отверстию пробирки (реакцию проводить под тягой).

Реакции иодид-ионов I^-

1. Нитрат или ацетат свинца в присутствии иодид-ионов образуют осадок иодида свинца желтого цвета:

$$2KI + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbI_2\downarrow + 2CH_3COOK.$$

Выполнение опыта. В пробирку внесите 5-6 капель раствора KI и 2-3 капли раствора $Pb(CH_3COO)_2$. Наблюдается образование осадка желтого цвета.

2. Хлорид железа (III) и другие окислители ($K_2Cr_2O_7$, $NaNO_2$, $CuSO_4$) окисляют иодиды до свободного иода:

$$2FeCl_3 + 2KI \rightarrow 2FeCl_2 + 2KCl + I_2\downarrow.$$

Выполнение опыта. В пробирку внесите 5-6 капель раствора хлорида железа (III) добавьте 2-3 капли раствора KI. Наблюдается изменение окраски раствора.

Реакция является фармакопейной.

3. Хлорная вода при взаимодействии с растворами иодидов окисляет иодид-ион в молекулярный иод, который окрашивает органические растворители в розово-фиолетовый цвет:

$$2NaI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2NaCl.$$

Выполнение опыта. В пробирку внесите 2-3 капли разбавленного раствора, содержащего иодид-ионы. Прилейте 3-4 капли хлорной воды и 6-7 капель раствора бензола. Встряхните и наблюдайте окрашивание слоя бензола в розово-фиолетовый цвет.

Реакции бромид-ионов Br^-

Хлорная вода при взаимодействии с растворами бромидов окисляет бромид-ион в молекулярный бром, который окрашивает органические растворители в желто-оранжевый цвет:

$$2NaBr + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2NaCl.$$

Выполнение опыта. В пробирку внесите 2-3 капли разбавленного раствора, содержащего бромид-ионы. Прилейте 3-4 капли хлорной воды и 4-5 капель раствора бензола, встряхните пробирку. Наблюдается окрашивание слоя бензола в желто-оранжевый цвет.

Реакции роданид-ионов SCN^-

Соли трехвалентного железа в кислой среде окрашивают растворы роданистых соединений в кроваво-красный цвет вследствие образования малодиссоциирующего $Fe(SCN)_3$:

$$FeCl_3 + 3KSCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3KCl.$$

Выполнение опыта. К 4-5 каплям раствора хлорида железа (III) добавьте 2-3 капли хлороводородной кислоты и 6-7 капель раствора роданида калия. Наблюдается кроваво-красное окрашивание раствора.

Реакции сульфид-ионов S^{2-}

1. Ацетат свинца в присутствии сульфид-ионов образуют осадок сульфида свинца черного цвета:

$$Na_2S + 2HCl + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COOH + 2NaCl.$$

Выполнение опыта. В пробирку внесите 2-3 капли раствора Na_2S и такой же объем 2н хлороводородной кислоты. Поднесите к отверстию пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца. Наблюдается изменение цвета фильтровальной бумажки (почернение).

2. Соли кадмия дают с сульфид-ионами желтый осадок сульфида кадмия:

$$(NH_4)_2S + CdSO_4 \rightarrow CdS\downarrow + (NH_4)_2SO_4.$$

Выполнение опыта. В пробирку внесите 5-6 капель раствора сульфида аммония и 2-3 капли раствора сульфата кадмия. Наблюдается образование осадка желтого цвета.

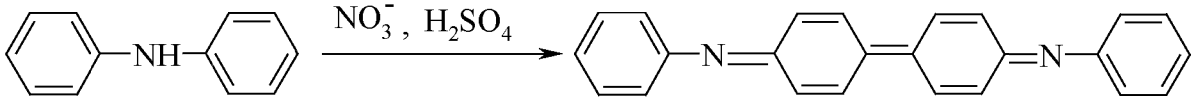
3. Сильные кислоты вытесняют из сульфидов свободный сероводород, который обнаруживают по специфическому запаху или почернению свинцовой индикаторной бумажки (пропитанной ацетатом свинца).

Анионы третьей аналитической группы

Частные реакции анионов Третьей аналитической группы

Реакции нитрат-ионов NO_3^-

1. Раствор ***дифениламина $(C_6H_5)_2NH$*** в концентрированной серной кислоте образует с нитрат-ионами интенсивно-синее окрашивание вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой (реакции дают также нитрит-ионы).



Выполнение опыта. На предметное стекло или в пробирку поместите 3 капли дифениламина в концентрированной серной кислоте и 2 капли раствора нитрата натрия. Растворы перемешайте стеклянной палочкой. Наблюдается синее окрашивание раствора. Аналогичное окрашивание дает нитрит-ион.

2. **Реакция «бурого кольца».** Сульфат железа (II) $FeSO_4$ в присутствии концентрированной серной кислоты восстанавливает анион NO_3^- до оксида азота (II):

$$6FeSO_4 + 2NaNO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O + Na_2SO_4.$$

Оксид азота (II) с избытком ионов Fe^{2+} образует неустойчивые комплексные ионы $[FeNO]^{2+}$ бурого цвета:

$$NO + FeSO_4 \rightarrow [FeNO]SO_4.$$

Выполнение опыта. В пробирку внесите несколько кристалликов сульфата железа (II) и осторожно добавьте примерно 1 мл раствора нитрата натрия. После растворения сульфата железа (II) осторожно подслоите около 1 мл концентрированной серной кислоты. На границе двух жидкостей образуется бурое кольцо.

3. ***При восстановлении*** нитратов алюминием или цинком образуется аммиак, который можно обнаружить по покраснению фенолфталеиновой бумажки:

$$3NaNO_3 + 8Al + 5NaOH + 2H_2O \rightarrow 8NaAlO_2 + 3NH_3.$$

Выполнение опыта. К 5-6 каплям раствора нитрата натрия добавьте 3-4 капли 6М раствора NaOH и кусочек алюминия. Нагрейте и поднесите к отверстию пробирки влажную фенолфталеиновую бумажку.

Реакции нитрит-ионов NO_2^-

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

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O.$$

Выполнение опыта. К 4-5 каплям раствора нитрита натрия прибавьте 5-6 капель концентрированной серной кислоты. Наблюдается выделение бурого газа.

Реакция является фармакопейной.

2. ***Перманганат калия $KMnO_4$ в присутствии разбавленной серной кислоты*** взаимодействует с солями азотистой кислоты:

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Выполнение опыта. К 4-5 каплям раствора нитрита калия прилейте 5-6 капель серной кислоты. К раствору добавьте по каплям раствор $KMnO_4$. Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия.

3. ***Иодид калия в кислой среде*** окисляется нитритами до свободного иода:

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + I_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Выполнение опыта. К 4-5 каплям раствора нитрита натрия добавьте 3-4 капли серной кислоты и 4-5 капель раствора иодида калия. Появляется желтое окрашивание.

4. Реакция с реактивом Грисса

Выполнение опыта. В пробирку вносят 3-4 капли раствора нитрита натрия и добавляют 4-5 капель реактива Грисса (смесь сульфаниловой кислоты с 1-нафтиламином). Появляется красное окрашивание в результате образования азокрасителя.

5. Реакция с йодидкрахмальной индикаторной бумажкой

Выполнение опыта. На индикаторную йодкрахмальную бумажку наносят 3-4 капли раствора нитрита натрия и 1-2 капли раствора серной кислоты. Появляется синее окрашивание на месте нанесения реактива.

Реакции ацетат-ионов CH_3COO^-

1. Хлорид железа (III) $FeCl_3$ образует с раствором соли уксусной кислоты нерастворимую соль ацетата железа (III) чайно-красного цвета:

$$3CH_3COONa + FeCl_3 \rightarrow Fe(CH_3COO)_3\downarrow + 3NaCl.$$

Выполнение опыта. К 5 каплям раствора натрия ацетата прибавьте равный объем раствора железа (III) хлорида и подогрейте. Наблюдается появление красно-бурого хлопьевидного осадка.

Реакция является фармакопейной.

2. Сильные кислоты вытесняют уксусную кислоту из растворов ее солей:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + Na_2SO_4.$$

Выполнение опыта. К 5-6 каплям раствора ацетата натрия прибавьте 3-4 капли концентрированной серной кислоты. Появляется характерный запах уксусной кислоты.

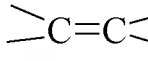
Лабораторная работа № 12. Качественный анализ на функциональные группы лекарственных препаратов

Цель работы. Изучить качественные реакции на некоторые функциональные группы и органические анионы, наиболее часто встречающиеся в лекарственных соединениях.

Функциональной группой называют атом и группу атомов, от которой зависит определенная химическая активность соединения. Функциональная группа включает один или несколько различных атомов (азот, сера, кислород, галогены и др.), за исключением функциональных групп, состоящих из атомов углерода, связанных двойной или тройной связью (–C≡C–C=C–).

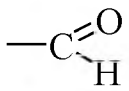
Функциональные различные группы могут входить в состав лекарственных средств, придавая им определенные свойства. Наиболее часто в лекарственных препаратах встречаются такие функциональные группы:

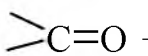
- Непредельные группы и различные радикалы:

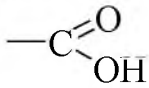
   , $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH_2-CH_2-CH_3$ и др.

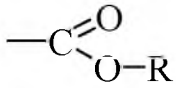
- Кислородсодержащие функциональные группы:

  –OH – гидроксильная;

   – альдегидная;

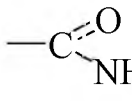
   – кетонная;

   – карбоксильная;

   – сложноэфирная.

- Азотсодержащие функциональные группы:

  $-NH_2$,  ,  – первичная, вторичная, третичная аминогруппы;

   – амидная группа;

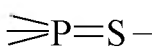
  $-NO_2$ – нитрогруппа;

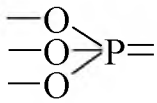
  –NO – нитрозогруппа.

- Серо- и фосфоросодержащие функциональные группы:

  –SH – сульфгидрильная;

  $-SO_2-NH-$ – сульфамидная;

   – тиофосфорная;

   – фосфорноэфирная.

Ниже приведены аналитические реакции на некоторые функциональные группы, органические анионы.

Реакции на спиртовой гидроксил

1. Реакция образования эфиров. К 0,5 мл этилового спирта прилейте 3-4 капли ледяной уксусной кислоты, 3-4 капли концентрированной серной и нагревайте до кипения. Ощущается характерный запах уксусно-этилового эфира.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

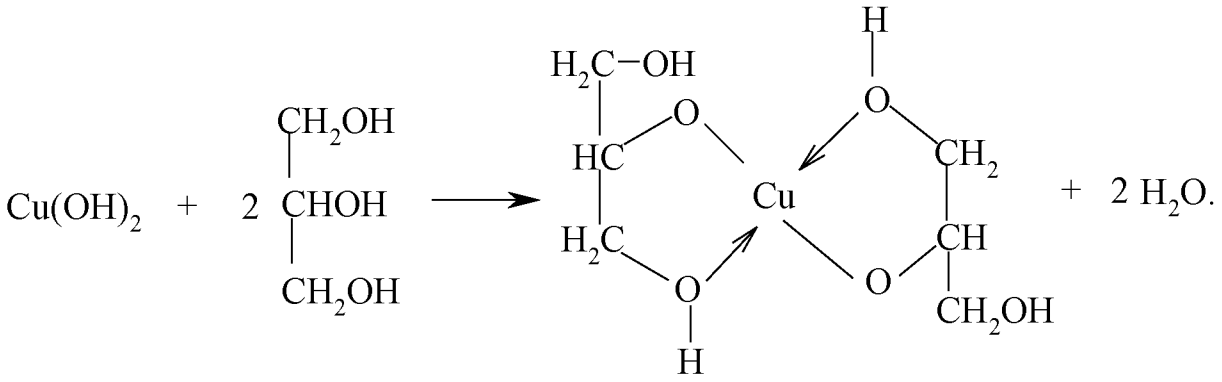
2. Иодоформная проба. К 5-6 каплям этилового спирта добавьте около 0,5 мл раствора гидроксида натрия и 5-6 капель 0,1 М. раствора иода. По-

степенно выпадает желтый осадок и ощущается характерный запах иодоформа.

$$C_2H_5OH + 4I_2 + 6NaOH \rightarrow CHI_3\downarrow + HCOONa + 5NaI + 5H_2O.$$

3. Реакция на многоатомные спирты. К 1 мл 5%-ного раствора сульфата меди (II) добавьте несколько капель гидроксида натрия до образования осадка $Cu(OH)_2$. затем добавьте раствор глицерина (или глюкозы) до растворения осадка с образованием раствора интенсивно-синего цвета.

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$



глицерат меди

Реакции на альдегидную группу

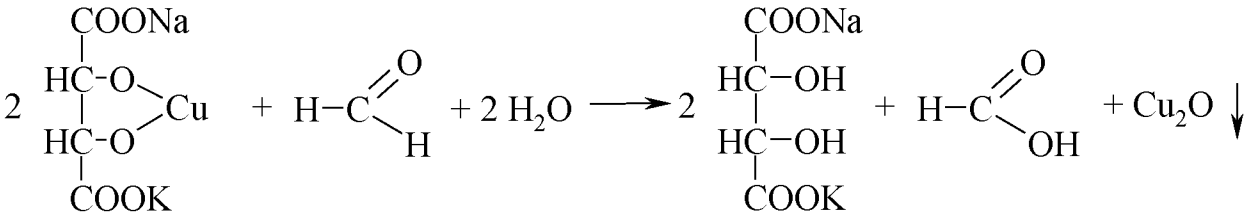
1. ***Реакция серебряного зеркала.*** К 1 мл раствора нитрата серебра прибавьте 8-10 капель раствора аммиака и 5-6 капель раствора глюкозы. Нагрейте на кипящей водяной бане 3–4 минуты и наблюдайте образование на стенках пробирки зеркального налета или выпадение черно-серого осадка.

$$2AgNO_3 + 2NH_4OH \rightarrow Ag_2O + H_2O + 2NH_4NO_3,$$

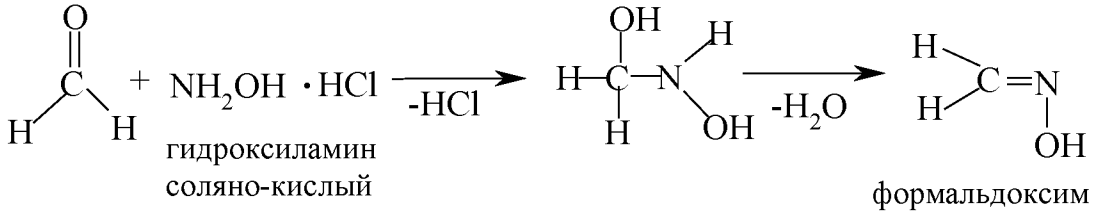
$$Ag_2O + H_2O + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH,$$

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + HCHO \rightarrow 2Ag\downarrow + 3NH_3\uparrow + HCOONH_4 + H_2O.$$

2. ***Реакция с реактивом Фелинга.*** К 0,5 мл формалина добавьте по каплям реактив Фелинга (смесь раствора $CuSO_4$ и щелочного раствора калий, натрий-тартрата в равных объемах) и нагрейте. Образуется вначале желтый, а затем красный осадок оксида меди (I).



3. ***Реакция с гидроксиламином***. К 0,5 мл раствора гидроксиламина соляно-кислого добавляют по каплям раствор 0,1М гидроксида натрия до появления сине-фиолетовой окраски. Затем добавляют 6-7 капель раствора формальдегида и наблюдается изменение окраски на желтую.



формальдоксим

4. Реакция конденсации. К 40-50 мг салициловой кислоты добавляют около 2 мл концентрированной серной кислоты, 2-3 капли формалина и нагревают. Появляется красное окрашивание.

Реакции на фенольный гидроксил

1. Реакция с реактивом Марки (раствор формальдегида в концентрированной серной кислоте). К нескольким кристаллам салициловой кислоты добавьте 2-3 капли реактива Марки. Появляется красное окрашивание.

2. Реакция с хлоридом железа (III). К раствору салициловой кислоты добавьте 1-2 капли хлорида железа (III). Появляется характерное сине-фиолетовое окрашивание.

3. Индофеноловая проба. К 1 мл фенола добавьте около 0,5 мл раствора аммиака, 4-5 капель раствора хлорамина и нагревайте на кипящей водяной бане. Через несколько минут появляется сине-зеленая окраска, при последующем добавлении кислоты изменяющаяся на красную.

4. Нитрозореакция Либермана. К 5-6 каплям фенола (или салициловой кислоты) добавляют 2-3 капли раствора нитрита натрия в концентрированной серной кислоте. Наблюдается темно-зеленое окрашивание (фенол) или светло-коричневое, переходящее в сине-фиолетовое (салициловая кислота).

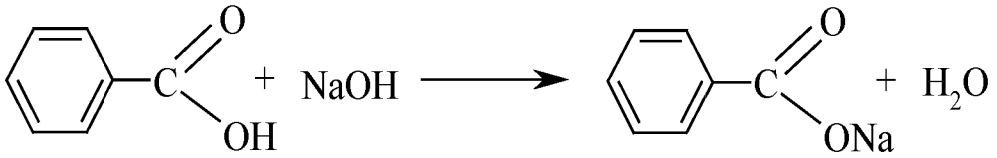
5. Реакция с бромной водой. К 0,5 мл раствора фенола по каплям добавляют бромную воду. Выпадает осадок белого цвета.

Реакции на бензоат-анион

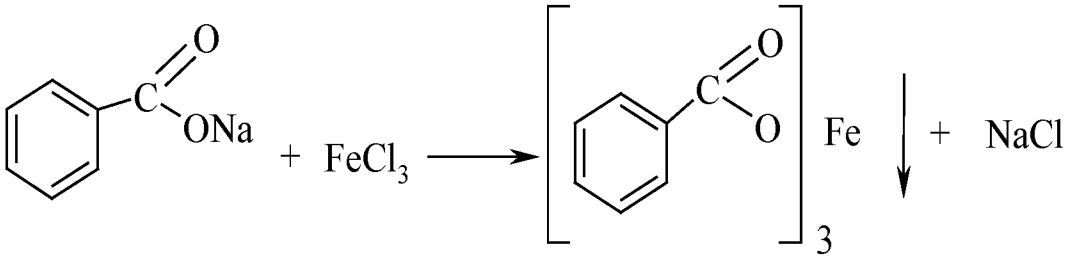
К 2 мл раствора бензойной кислоты добавляют 0,1М раствор гидроксида натрия до слабо-розового окрашивания по фенолфталеину (1).

Полученный раствор разливают на 3 пробирки:

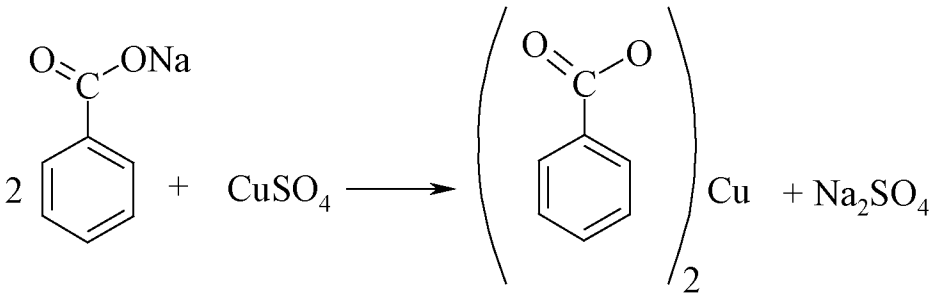
– в первую добавляют раствор хлорида железа (III) – наблюдается розовато-желтый осадок (2);
– во вторую – раствор сульфата меди (3) – зеленое окрашивание раствора или осадок;
– в третью – раствор нитрата кобальта (II) – наблюдается розовое окрашивание раствора или осадок (4).



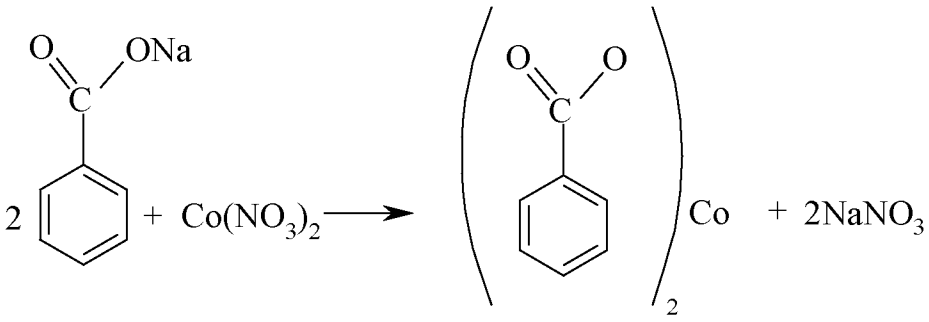
бензойная кислота — бензоат натрия



розовато-желтый осадок



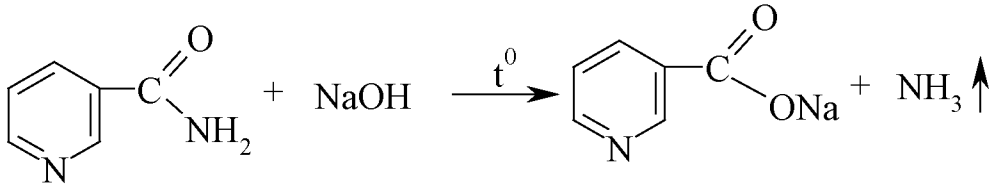
зеленое окрашивание
раствора или осадок



розовое окрашивание
раствора или осадок

Обнаружение амидной группы

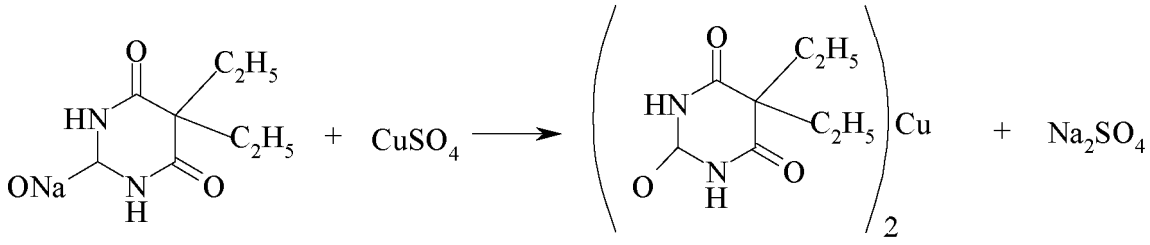
Реакция с гидроксидом натрия. К 0,5 мл раствора никотинамида добавляют 1 мл 0,1М раствора гидроксида натрия и нагревают. Выделяется аммиак, обнаруживаемый по запаху или покраснению фенолфталеиновой бумаги.



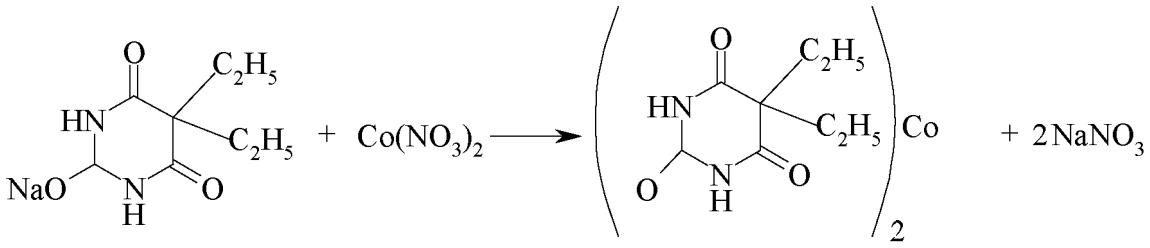
Обнаружение >NH -группы (барбитураты)

Реакция с солями меди и кобальта. В 2 пробирки наливают по 0,5 мл раствора мединала (барбитал-натрий). В первую добавляют 2-3 капли раствора нитрата кобальта (II), во вторую – такое же количество раствора сульфата меди. В случае использования барбитала его переводят добавлением 1% раствора гидроксида натрия (до слабо-розового окрашивания по фенолфталеину) в барбитал натрия.

В первой пробирке (с нитратом кобальта) наблюдается сине-фиолетовое окрашивание, во второй (с сульфатом меди) – синее окрашивание с последующим выпадением осадка красно-сиреневого цвета.



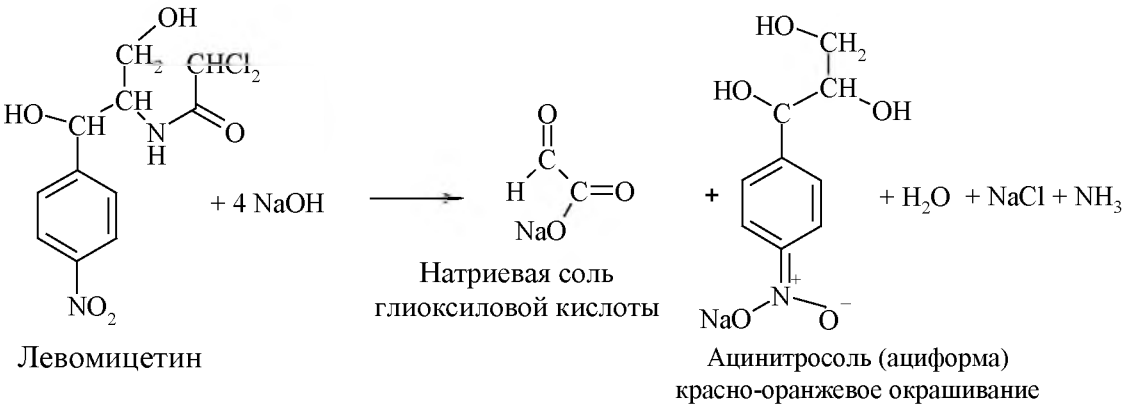
мединал



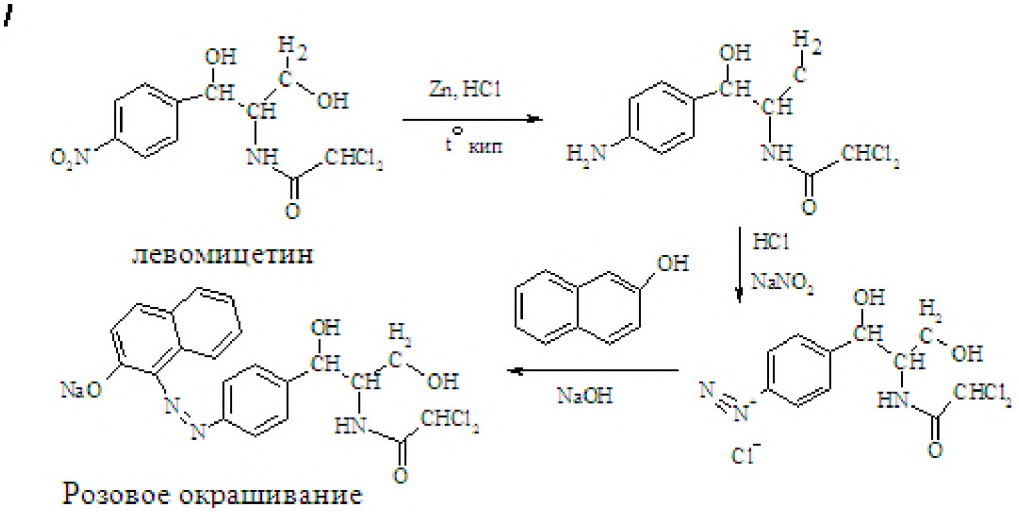
мединал

Обнаружение ароматической нитрогруппы

1. ***Образование ацинитросоли***. В пробирку помещают 0,1 г препарата *левомицетина*, добавляют 5 мл раствора NaOH и нагревают – появляется желтое окрашивание, переходящее при дальнейшем нагревании в красно-оранжевое. При кипячении этого раствора окраска усиливается, выделяется кирпично-красный осадок и появляется запах аммиака.



2. Восстановление ароматической нитрогруппы. В пробирку помещают примерно 1 мл раствора препарата *левомицетина*, добавляют 8–10 капель концентрированной хлороводородной кислоты и примерно 0,1 г цинковой пыли (или гранулированного цинка) и нагревают на водяной бане 2–3 минуты. После охлаждения раствор фильтруют, к фильтрату добавляют 1–2 капли 1% раствора нитрата натрия и через 1–2 мин. вносят 1–2 мл свежеприготовленного раствора β-нафтола – появляется розовое окрашивание.



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Определение качественного состава исследуемого объекта чаще всего является начальным этапом аналитического исследования лекарственных препаратов. Обычно встает вопрос о количественном содержании анализируемого объекта в целом или его составных частей, о содержании атомов, ионов, функциональных групп в молекулах изучаемых веществ, содержание примесей, которые могли попасть в лекарственные препараты в процессе технологического производства.

Количественный анализ позволяет определить соответствие характеристик лекарственных средств требованиям нормативно-технической документации. В ней излагаются требования, предъявляемые к лекарствен-

ным препаратам, регламентируется количественное содержание действующего вещества, допустимые примеси, методы определения физических и химических констант.

Поэтому нормативные документы, регламентирующие допуск нового лекарственного препарата к практическому применению, в обязательном порядке включают в качестве фармакопейных методов количественные методы исследования. Эти методы изложены в ГФ РБ, фармакопейных статьях, ТУ и других документах, регламентирующих качество лекарственных средств, и представляют собой традиционные аналитические методы, адаптированные для конкретных целей (анализ лекарственных препаратов).

В количественном анализе измеряют интенсивность аналитического сигнала (объем раствора, массу осадка) оптические, хроматографические, электрохимические параметры изучаемых веществ, функционально связанных с количественным содержанием определяемого вещества.

Методы количественного анализа условно делят на химические и инструментальные. В основе химических методов лежат: химические реакции, после которых измеряют либо массу полученного продукта (гравиметрические методы), либо объем реагента, затраченного на взаимодействие с исследуемым веществом (титриметрические методы).

Из химических методов используются титриметрические методы, которые широко представлены в ГФ РБ, в отдельных случаях используются методы гравиметрического анализа. Совершенствование и поиск новых фармакопейных методов постоянно продолжается. В соответствии с тенденциями развития аналитической химии он все в большей степени сдвигается в сторону инструментальных методов исследования. Наиболее широко в практикуме представлены инструментальные методы (спектральные, хроматографические, электрохимические), которые используются не только в фармацевтических, но и токсикологических исследованиях.

В инструментальных методах для проведения анализа используются специальные приборы (инструменты). В качестве таких инструментов применяют аналитические приборы, которые фиксируют необходимые физические и физико-химические свойства. Использование этих инструментов позволяет повысить чувствительность и специфичность этих методов, автоматизировть аналитические исследования, обеспечивает компьютерную обработку результатов.

Инструментальные методы количественного анализа делятся на физические и физико-химические. В основе физических методов лежит определение веществ по их физическим свойствам, в основе физико-химических методов – химические реакции, сопровождающиеся изменениями каких-либо физических свойств системы, поддающихся точному количественному определению. К важнейшим инструментальным аналитическим методам, используемым в фармацевтической и токсикологической химии, принято относить:

- спектральные (оптические), основанные на изучении спектров испускания или спектров поглощения исследуемого вещества;

- хроматографические, основанные на явлении перераспределения анализируемых веществ между двумя несмешивающимися фазами в динамических условиях;

- электрохимические, основанные на электрохимических процессах, происходящих в растворах или на электродах с фиксацией электрохимических параметров, функционально связанных с количеством анализируемого вещества;

- иммунохимические, основаные на реакции взаимодействия антигенов и антител;

- масс-спектрометрические, основанные на определении потоков ионизируемых атомов молекул, радикалов в результате комбинированного действия электрического и магнитного полей.

Лабораторная работа № 13
Гравиметрический анализ. Определение бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Цель работы. Изучить гравиметрический метод анализа; овладеть методикой получения осадков, фильтрования, промывания осадков. Определить содержание бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Работа состоит из следующих этапов:

I. Взятие навески $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и получение осадка.
II. Фильтрование и промывание осадка.
III. Высушивание и прокаливание осадка.

Ход работы:

I. Взятие навески $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и получение осадка.

1. Взвесьте на аналитических весах предварительно вымытый и высушенный тигель, а затем в тигле взвесьте около 0,5 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.
2. Количественно перенесите навеску соли в химический стакан: пересыпьте соль в стакан, оставшиеся крупинки на стенках тигля смойте дистиллированной водой также в стакан.
3. Добавьте в стакан дистиллированной воды, но столько, чтобы общий объем раствора не превышал 80-100 мл.
4. К полученному раствору добавьте 2 мл 2 М раствора хлороводородной кислоты и нагрейте почти до кипения ***(не кипятить!)***.
5. Затем к горячему раствору медленно, по каплям, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой добавьте 3 мл 2 Н. раствора H_2SO_4 (палочку из стакана вынимать нельзя, так как можно потерять часть осадка). *Осаждение из горячего раствора способствует образованию более крупных кристаллов сульфата бария.*

6. Когда раствор над осадком станет прозрачным, проверьте полноту осаждения ионов Ba^{2+}. Для этого по стенке стакана прибавьте 2-3 капли серной кислоты. Если помутнения не происходит, то полнота осаждения достигнута. В противном случае добавьте в стакан еще около 1 мл горячего раствора серной кислоты, хорошо перемешайте и дайте отстояться. Если полнота осаждения Ba^{2+} достигнута, накройте стакан листом бумаги и оставьте его для «созревания» осадка.

II. Фильтрование и промывание осадка.

1. Для фильтрования используйте беззольный фильтр *«синяя лента»*. Хорошо подгоните фильтр к воронке. Установите воронку в штатив и подставьте стакан для собирания фильтрата. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируйте (сливайте) прозрачную жидкость с осадка на фильтр, стараясь не взмучивать раствор.
2. Когда жидкость над осадком будет отделена, приступайте к промыванию осадка. Для этого осадок в стакане промывают декантацией 2-3 раза небольшими порциями (15-20 мл) промывной жидкости. В данном случае промывной жидкостью служит дистиллированная вода, подкисленная серной кислотой (2-4 мл 2 Н. серной кислоты на 200 мл воды).
3. Затем с новыми небольшими порциями промывной жидкости количественно перенесите осадок на фильтр, используя стеклянную палочку.
4. На фильтре осадок промойте до отрицательной реакции на ионы Cl^- в промывных водах (проба с $AgNO_3$). Затем осадок промойте несколькими порциями горячей воды для удаления ионов SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$).

III. Высушивание и прокаливание осадка.

1. Фильтр с осадком перенесите в предварительно взвешенный на аналитических весах тигель и поставьте его в сушильный шкаф при 100-105°С на 15-20 мин.
2. Затем тигель с подсохшим фильтром поместите в муфельную печь и прокалите при 500-600°С в течение 25-30 минут до полного озоления фильтра.
3. Охладите тигель в эксикаторе и взвесьте на аналитических весах. Прокаливание (10-15 минут) и взвешивание повторите несколько раз до получения постоянной массы (или разница между повторными взвешиваниями не должна превышать 0,0002 г).

Схема протокола:

№	Параметры	Значения
1.	Масса пустого тигля (г)	
2.	Масса тигля с навеской (г)	
3.	Навеска $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (г)	
4.	Масса тигля (г)	
5.	Масса тигля с $BaSO_4$ (г) 1-е взвешивание 2-е взвешивание 3-е взвешивание	
6.	Масса $BaSO_4$ (г)	
7.	Масса Ba в навеске (г)	
8.	Массовая доля (%) бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	
9.	Теоретическое значение массовой доли (%) бария в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	
10.	Абсолютная ошибка эксперимента (Δ)	
11	Относительная ошибка (%) эксперимента (δ)	

После таблицы привести все расчеты по п.п. 7-11:

7) $m(Ba) = \frac{M(Ba)}{M(BaSO_4)} \cdot m(BaSO_4)$;

8) $\omega(Ba)_{практ.} = \frac{m(Ba)}{m(BaCl_2 \cdot 2H_2O)} \cdot 100\%$;

9) $\omega(Ba)_{теор.} = \frac{M(Ba)}{M(BaCl_2 \cdot 2H_2O)} \cdot 100\%$;

10) $\Delta = \omega(Ba)_{теор.} - \omega(Ba)_{практ.}$;

11) $\delta = \frac{\Delta}{\omega(Ba)_{теор.}} \cdot 100\%$.

Лабораторная работа № 14. Метод кислотно-основного титрования. Ацидиметрия. Определение карбонатной жесткости воды. Определение NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии

Цель работы. Освоить методику проведения кислотно-основного титрования и расчеты по результатам анализа. Определить карбонатную жесткость воды. Определить NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии.

Работа состоит из следующих этапов:

1. Приготовление раствора буры.
2. Приготовление и стандартизация растворов серной кислоты.
3. Определение карбонатной жесткости воды.
4. Определение NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии.

Ход работы:

1. Приготовление раствора буры

Задание 1. Приготовить 50 мл 0,1 н раствора буры из $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$:

1. Рассчитать навеску буры ($m_{теорет.}$) $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, необходимую для приготовления 50 мл 0,1Н. раствора.
2. На аналитических весах взять навеску буры (mпр.).
3. Приготовить раствор и количественно перенести его в реакционную склянку.
4. Рассчитать поправочный коэффициент (Кпопр.).
5. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора буры.

2. Приготовление и стандартизация растворов серной кислоты

Задание 2. Установить точную концентрацию раствора H_2SO_4 по стандартному раствору буры.

– для титрования бюретку заполнить раствором H_2SO_4;

– в коническую колбу для титрования отмерить пипеткой 10 мл раствора буры. В колбу добавить 1-2 капли раствора метилоранжа;

– титровать раствор буры кислотой до тех пор, пока окраска титруемого раствора не изменится с желтой на розовую.

Титрование проводится три раза (результаты должны отличаться не более чем на 0,1 мл).

– Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора серной кислоты.

3. Определение карбонатной жесткости воды

Карбонатная жесткость воды обусловлена присутствием в ней гидрокарбонатов кальция и магния. В основе определения лежит реакция:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2.$$

Задание 3. Установить карбонатную жесткость водопроводной воды.

1. В коническую колбу отмерить 50 мл исследуемой воды и добавить 2-3 капли раствора метилоранжа.
2. Титровать воду рабочим раствором H2SO4 до тех пор, пока окраска титруемого раствора не изменится с желтой на розовую.
3. Вычислить карбонатную жесткость воды.

4. Определение NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии

Гидроксиды натрия и калия из воздуха поглощают оксид углерода (IV) и превращаются в карбонаты:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

Поэтому как твердое вещество, так и растворы этих реагентов часто имеют примесь карбонатов.

При совместном присутствии щелочи и карбонатов титрование проводят кислотой, устанавливая две точки конца титрования по двум индикаторам: фенолфталеину и метиловому оранжевому. Сначала кислота нейтрализует щелочь и половину карбоната натрия, переводя его в гидрокарбонат натрия:

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O,$$
$$2Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2NaHCO_3.$$

Первая точка конца титрования устанавливается по фенолфталеину, так как в растворе создается слабощелочная среда.

При дальнейшем добавлении кислоты гидрокарбонат натрия превращается в угольную кислоту. Раствор приобретает слабокислую реакцию, и поэтому вторая точка эквивалентности фиксируется по метиловому оранжевому.

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Задание. Определить массовую долю карбоната в образце щелочи.

1. В колбу для титрования отмерить 10 мл исследуемого раствора щелочи и добавить 3-4 капли раствора фенолфталеина и титровать раствором кислоты до бесцветной окраски.
2. По бюретке установить объем кислоты (V1), израсходованный на титрование анализируемого раствора с фенолфталеином.
3. Затем в эту же коническую колбу прибавить 2-3 капли метилового оранжевого и продолжать титровать раствор до появления розово-оранжевого окрашивания.

Перед титрованием с метилоранжем ***объем кислоты в бюретке до нуля не доводить.***

4. По бюретке определить общий объем кислоты (V2), затраченный при титровании с метиловым оранжевым.

На титрование гидроксида натрия и половины карбоната натрия затрачено кислоты V_1, а на весь NaOH и Na_2CO_3 – V_2 кислоты.

На половину Na_2CO_3: $(V_2 - V_1)$,

на весь Na_2CO_3: $V_3 = (V_2 - V_1) \cdot 2$,

на NaOH: $V_4 = V_2 – V_3$.

Схема протокола:

a. Приготовление стандартного раствора буры по точно взятой навеске.

$m_{теор.}$ буры = … (расчет); $m_{практ.}$ буры = …;

$$К = \frac{m(практ.)}{m(теор.)} = \ldots;$$

$C_{н\ ист}$ (буры) = 0,1 н · К = …;

$$Т_{буры} = \frac{C_н \cdot M_{экв.}}{1000} = \ldots .$$

b. Стандартизация раствора серной кислоты

№ опыта	$C_н$(буры), моль/л	V(буры), мл	V(H_2SO_4), мл	$V_{ср.}$ (H_2SO_4), мл	$C_н$(H_2SO_4), моль/л	T(H_2SO_4), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

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

$C_н$ (H_2SO_4) · V(H_2SO_4)= $C_н$ (буры) · V(буры)

$$C_н\ (H_2SO_4) = \frac{C_{н(буры)} \cdot V_{(буры)}}{V_{H_2SO_4}} ;$$

$M_{экв.}$ (H_2SO_4)= …;

$$T(H_2SO_4) = \frac{C_н \cdot M_{экв.}}{1000} .$$

3. Определение карбонатной жесткости воды.

№ опыта	$C_н$(H_2SO_4), моль/л	V(H_2O), мл	V(H_2SO_4), мл	$V_{ср.}$ (H_2SO_4), мл	$Ж_{карб.}$, ммоль/л
1		50			
2		50			
3		50			

$$Ж_{карб} = \frac{C_{к-ты} \cdot V_{к-ты}}{V_{H2O}} \times 1000$$

4. Определение NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии.

№ опыта	$C_н$ (к-ты), моль/л	V (щелочи), мл	V_1(к-ты), мл	V_2(к-ты), мл	$V_{1\ ср.}$ (к-ты), мл	$V_{2\ ср.}$ (к-ты), мл	V_3 (к-ты), мл	V_4 (к-ты), мл
1		10						
2		10						
3		10						

V_3 (к-ты) на Na_2CO_3 = …;

V_4 (к-ты) на NaOH = …;

$M_{экв}$ (NaOH) = …;

$$T\ (H_2SO_4/NaOH) = \frac{C_н(H_2SO_4)\cdot M_{экв.}(NaOH)}{1000};$$

$$m\ (NaOH) = T\ (H_2SO_4/NaOH) \cdot V\ (H_2SO_4/NaOH);$$

$M_{экв}$ (Na_2CO_3) = …;

$$T\ (H_2SO_4/Na_2CO_3) = \frac{C_н(H_2SO_4)\cdot M_{экв.}(Na_2CO_3)}{1000};$$

$$m\ (Na_2CO_3) = T\ (H_2SO_4/Na_2CO_3) \cdot V\ (H_2SO_4/NaOH);$$

$$\omega\ (Na_2CO_3) = \frac{m_{\text{карбоната}}}{m_{\text{карбоната}} + m_{\text{щелочи}}} \cdot 100\%.$$

По результатам работы сделать вывод (чему равна карбонатная жесткость исследуемой воды и о степени загрязнении щелочи карбонатом натрия).

Лабораторная работа № 15. Метод кислотно-основного титрования. Алкалиметрия. Определение аскорбиновой кислоты и солей аммония. Определение хлороводородной и борной кислот в растворе

Цель работы. Освоить стандартизацию раствора NaOH, методы количественного определения аскорбиновой кислоты, солей аммония формальдегидным методом, анализ смеси сильной и слабой кислот.

Ход работы

Работа состоит из следующих этапов:

I. Стандартизация раствора гидроксида натрия.
II. Определение аскорбиновой кислоты.
III. Определение солей аммония формальдегидным методом.
IV. Определение хлороводородной и борной кислот в растворе.

I. Стандартизация раствора гидроксида натрия

Задание 1. Установить точную концентрацию раствора NaOH по стандартному раствору H_2SO_4 (получен в предыдущем опыте).

1. Для титрования бюретку заполнить раствором NaOH.
2. В коническую колбу для титрования отмерить пипеткой 10 мл раствора серной кислоты и добавить 2-3 капли раствора фенолфталеина.
3. Титровать раствор кислоты раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой неисчезающей окраски. Титрование повторяют трижды.
4. Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора гидроксида натрия.

II. Определение аскорбиновой кислоты.

Аскорбиновая кислота (витамин С, $C_6H_8O_6$) – двухосновная кислота, хорошо растворяется в воде с константами диссоциации по первой ступени $K_1 = 6{,}8 \cdot 10^{-5}$ и по второй $K_2 = 2{,}7 \cdot 10^{-12}$. Так как вторая константа диссоциации очень мала, практически можно оттитровать только один ион водорода, используя индикатор с интервалом перехода окраски в щелочной области с $pT \geq 8$.

Задание 2. Определить содержание аскорбиновой кислоты в фармацевтическом препарате.

1. На аналитических весах взвесить около 1,0 г фармацевтического препарата аскорбиновой кислоты.
2. Растворить навеску в мерной колбе на 50 мл.
3. В колбу для титрования отмерить 10 мл приготовленного раствора аскорбиновой кислоты, добавить 2-3 капли фенолфталеина и титровать раствором щелочи до появления слабо-розовой неисчезающей окраски.
4. По бюретке установить объем щелочи, пошедшей на титрование. Титрование повторить трижды и рассчитать содержание аскорбиновой кислоты в растворе в фармацевтическом препарате.

III. Определение солей аммония формальдегидным способом.

Метод основан на реакции солей аммония с формальдегидом.

$$4NH_4Cl + 6HCOH = (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O.$$

В результате реакции выделяется эквивалентное количество хлороводородной кислоты, которую и оттитровывают раствором NaOH (косвенное титрование).

Задание 3. Определить содержание NH_4Cl в анализируемом препарате.

1. На аналитических весах взвесить около 0,5 г хлорида аммония. Растворить навеску в мерной колбе на 50 мл.
2. В колбу для титрования внести 5 мл 20% раствора формальдегида, 4-5 капель фенолфталеина и по каплям 0,1 н раствор NaOH до появления бледно-розовой окраски.
3. К полученному раствору добавить 10 мл анализируемого раствора, оставить на 2-3 мин. и титровать стандартным раствором гидроксида натрия до появления неисчезающей бледно-розовой окраски.
4. По бюретке установить объем щелочи, пошедшей на титрование.

Титрование повторить трижды и рассчитать содержание хлорида аммония в анализируемом образце.

IV. Определение хлороводородной и борной кислот в растворе.

При титровании смеси сильной и слабой кислот встречаются два случая:

1) константа кислотности слабой кислоты очень мала ($< 10^{-7}$);

2) константа кислотности слабой кислоты близка к 10^{-5}.

В последнем случае ионизация слабой кислоты начинается задолго до точки эквивалентности, соответствующей оттитрованности сильной кислоты. Оттитровать раздельно такие кислоты в водном растворе невозможно.

Когда же титруют смесь сильной и слабой кислот с константой диссоциации около 10^{-7} и меньше, то до начала титрования концентрация ионов водорода будет практически равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии ионизация слабой кислоты будет почти полностью подавлена. Поэтому вначале будет оттитрована практически вся сильная кислота, а затем будет оттитровываться и слабая кислота. Борная кислота является очень слабой кислотой ($К_д = 6{,}4 \cdot 10^{-10}$), непосредственно ее оттитровать нельзя. Но если в раствор добавить некоторые органические вещества (глицерин, маннит), то они образуют с борной кислотой более сильные комплексные кислоты, которые уже можно титровать с фенолфталеином.

Задание 4. Определить концентрацию хлороводородной и борной кислот в растворе.

1. Полученную пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

2. В колбу для титрования пипеткой отмеривают 10,00 мл приготовленного раствора, прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором NaOH до тех пор, пока окраска индикатора не станет чисто желтой (без оранжевого оттенка) – V_1 (NaOH).

3. Затем к оттитрованному раствору добавляют 5 мл глицерина, 5 капель раствора фенолфталеина, устанавливают уровень стандартного раствора в бюретке на нулевое значение и продолжают титровать раствором щелочи до появления красного окрашивания – V_2 (NaOH).

4. Титрование повторить трижды и рассчитать содержание HCl и H_3BO_3 в исследуемой пробе.

Схема протокола:

1. Стандартизация раствора гидроксида натрия

№ опыта	Концентрация $С_н(H_2SO_4)$, моль/л	V (H_2SO_4), мл	V (NaOH), мл	$V_{ср.}$ (NaOH), мл	$С_н$(NaOH), моль/л	T (NaOH), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$$V_{ср.(NaOH)} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3};$$

$$C_{н(NaOH)} = \frac{C_{н(H_2SO_4)} \cdot V_{(H_2SO_4)}}{V_{(NaOH)}};$$

$$T_{NaOH} = \frac{C_i \cdot \grave{I}_{\acute{Y}}}{1000}.$$

2. Определение аскорбиновой кислоты

№ опыта	C (NaOH), моль/л	V (аск. к-ты), мл	V(NaOH), мл	$V_{ср.}$ (NaOH), мл	C (аск. к-ты), моль/л	T (аск. к-ты), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$$C_{аск.\ к\text{-}ты} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{аск.\ к\text{-}ты}};$$

$M_{экв}$ (аск. к-ты) = …;

$$T_{аск.\ к\text{-}ты} = \frac{C_{аск.\ к-ты} \cdot M_{Э\ аск.\ к-ты}}{1000};$$

$m_{аск.\ к\text{-}ты.} = T \cdot V_{колбы}$;

$$\omega_{аск.\ к-ты} = \frac{m_{аск.\ к-ты}}{m_{препарата}} \cdot 100\%.$$

3. Определение солей аммония формальдегидным способом.

№ опыта	C (NaOH), моль/л	V (NH_4Cl), мл	V (NaOH), мл	$V(NaOH)_{ср.}$, мл	C (NH_4Cl), моль/л	T (NH_4Cl), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$$\tilde{N}_{i\,(NaON)} = \frac{C_{н\ (NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}}{V_{(NH_4Cl)}};$$

$$T_{(NH_4Cl)} = \frac{C_{н\ (NH_4Cl)} \cdot M_{э\ (NH_4Cl)}}{1000};$$

$m(NH_4Cl) = T \cdot V_{р\text{-}ра}$;

$$\omega\ \% = \frac{m(NH_4Cl)}{m_{препарата}} \cdot 100\%.$$

4. Определение хлороводородной и борной кислот в растворе

№ опыта	C (NaOH), моль/л	V(к-т), мл	V_1(NaOH), мл	V_1 средн. (NaOH), мл	V_2 (NaOH), мл	V_2 средн (NaOH), мл	C (HCl), моль/л	C (H_3BO_3), моль/л
1		10						
2		10						
3		10						

$$C_{н(HCl)} = \frac{C_{н\ (NaOH)} \cdot V_{1\ ср.(NaOH)}}{V_{(к-т)}},$$

$$C_{н(H_3BO_3)} = \frac{C_{н\ (NaOH)} \cdot V_{2\ ср.(NaOH)}}{V_{(к-т)}}.$$

Лабораторная работа № 16. Метод комплексонометрии. Определение общей жесткости воды, содержания в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}.Определение содержания свинца в растворе

Цель работы. Освоить методику проведения комплексонометрического титрования и расчеты по результатам анализа. Овладеть методикой определения общей жесткости воды, содержания свинца в растворе.

Работа включает следующие этапы:

I. Приготовление стандартного раствора сульфата магния по точно взятой навеске.
II. Стандартизация раствора трилона Б.
III. Определение общей жесткости воды.
IV. Определение содержания (ммоль/л) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде.
V. Определение содержания свинца в растворе.

Ход работы

I. Приготовление стандартного раствора сульфата магния по точно взятой навеске.

Задание 1. Приготовить 50 мл 0,1 Н. раствора сульфата магния из $MgSO_4 \cdot 7H_2O$/

1. Рассчитать навеску ($m_{теорет.}$) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, необходимую для приготовления 50 мл 0,1 н. раствора.
2. Взвесить на аналитических весах навеску $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ($m_{пр}$).
3. Приготовить раствор и количественно перенести его в реакционную склянку.
4. Рассчитать поправочный коэффициент ($K_{попр}$).
5. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора сульфата магния.

II. Стандартизация раствора трилона Б.

Задание 2. Установить концентрацию раствора трилона Б по стандартному раствору сульфата магния.

1. Бюретку заполнить раствором трилона Б.
2. В коническую колбу пипеткой отмерить 10 мл раствора сульфата магния. В колбу добавить 5 мл аммиачного буферного раствора и 1-2 капли индикатора хрома темно-синего кислотного.
3. Титровать раствор сульфата магния трилоном Б до тех пор, пока окраска титруемого раствора не изменится с винно-красной на сине-фиолетовую.
4. Титрование проводится три раза и берется среднее значение.
5. Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора трилона Б.

III. Определение общей жесткости воды.

В основе метода лежит реакция:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MeY^{2-} + 2H^+.$$

Задание 3. Установить общую жесткость водопроводной воды.

1. В колбу отмерить 50 мл исследуемой воды, добавить 5 мл аммиачного буферного раствора и 2-4 капли индикатора хрома темно-синего кислотного.
2. Титровать воду рабочим раствором трилона Б до тех пор, пока окраска титруемого раствора не изменится с винно-красной на сине-фиолетовую. Титрование проводить 3 раза и взять среднее значение.
3. Вычислить общую жесткость воды.

IV. Определение содержания (ммоль/л) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде.

Задание 4. Установить сколько ммоль/л ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} содержится в водопроводной воде.

1. В колбу для титрования отмерить 50 мл исследуемой воды, добавить 2,5 мл 2 Н. раствора NaOH и на кончике шпателя смесь индикатора мурексида с хлоридом натрия (1 : 5).
2. Титровать воду раствором трилона Б до появления сине-фиолетовой окраски (определяется содержание ионов Ca^{2+}). Титрование проводить 3 раза и взять среднее значение.
3. Вычислить содержание ионов Ca^{2+} в воде.
4. Содержание ионов Mg^{2+} в воде (ммоль/л) определяют по разности между общей жесткостью воды и концентрацией ионов кальция.

V. Определение содержания свинца в растворе.

Задание 5. Определить содержание свинца в растворе его соли объемом 500 мл.

Проводят обратное титрование. К исследуемому раствору соли свинца добавляют избыток титрованного раствора трилона Б, который образует с катионом свинца прочный растворимый комплексонат свинца.

Непрореагировавший остаток трилона Б оттитровывают стандартным раствором сульфата магния.

Работа состоит из следующих этапов:

1. Дан раствор соли свинца объемом 500 мл. В колбу для титрования отмерить 2 мл исследуемого раствора соли свинца.
2. Добавить 5 мл раствора трилона Б (титрант 1) (концентрация раствора *(см п.2)*, 5 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя 4-5 мг индикатора эриохрома черного Т до заметной синей окраски раствора.
3. Раствор оттитровать стандартным раствором соли магния (титрант 2, концентрацию раствора см. п.1) до перехода окраски от синей в красно-фиолетовую.

Схема протокола:

1. Приготовление стандартного раствора сульфата магния по точно взятой навеске.

$m_{теор.}(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = \ldots$ *(расчет);*

$m_{пр}(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = \ldots;$

$K = \frac{m_{пр}}{m_{теор}};$

$C_н(MgSO_4) = 0{,}1Н \cdot K;$

$T(MgSO_4) = \frac{C_н \cdot M_{экв.}}{1000}.$

2. Стандартизация раствора трилона Б.

№ опыта	$C_н(MgSO_4)$, моль/л	$V(MgSO_4)$, мл	V (тр. Б), мл	$V_{ср.}$ (тр. Б), мл	$C_н$ (тр. Б), моль/л	T (тр. Б), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

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

$C_н(тр.\ Б) = \frac{C_н(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{V(тр.\ Б)};$

$M_{экв.}(тр.\ Б) = \ldots;$

$T(тр.\ Б) = \frac{C_н \cdot M_{экв.}}{1000}.$

3. Определение общей жесткости воды.

№ опыта	V (H_2O), мл	$C_н$(тр. Б), моль/л	V (тр. Б), мл	$V_{ср.}$ (тр. Б), мл	$Ж_{воды}$, ммоль/л
1	50				
2	50				
3	50				

$$Ж_{общ.} = \frac{C_н\ (тр.\ Б) \cdot V(тр.\ Б)}{V(H_2O)} \cdot 1000 \quad (ммоль/л)$$

4. Определение содержания (ммоль/л) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде.

№ опы-та	V (H_2O), мл	$C_н$(тр. Б), моль/л	V (тр. Б), мл	$V_{ср.}$ (тр. Б), мл	$C_н$ (Ca^{2+}), ммоль/л	$C_н$ (Mg^{2+}), ммоль/л
1	50					
2	50					
3	50					

$$C_н\ (Ca^{2+}) = \frac{C_н\ (тр.\ Б) \cdot V(тр.\ Б)}{V(H_2O)} \cdot 1000\ (ммоль/л);$$

$$C_н\ (Mg^{2+}) = Ж_{общ} - C_н\ (Ca^{2+}) \quad (ммоль/л).$$

По результатам работы сделать вывод (какая вода по жесткости; концентрация каких ионов кальция или магния в воде больше).

5. Определение содержания свинца в растворе:

№ опыта	$V_{соли\ Pb}$, мл	$V_{тр\ Б}$, мл (титрант 1)	V_{MgSO4}, мл (титрант 2)	V (Т2)	$C_н$ (Pb^{2+}), моль/л	Т (Pb^{2+}), мл
1	2,0	5,0				
2	2,0	5,0				
3	2,0	5,0				

$$C_н(Pb^{2+}) = \frac{C_н(тр\ Б) \cdot V(тр\ Б) - C_н(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{V(Pb^{2+})};$$

Т (Pb^{2+}) =…;

$m(Pb^{2+})_{\text{в исслед.р-ре}}$ = … .

Лабораторная работа № 17. Метод окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия. Иодометрия

Цель работы. Освоить метод окислительно-восстановительного титрования. Определить массовую долю пероксида водорода методом перманганатометрии. Освоить определение меди в растворе сульфата меди методом иодометрии.

Работа включает следующие этапы:

I. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты.
II. Установление точной концентрации раствора перманганата калия.
III. Определение массовой доли пероксида водорода в исследуемом растворе.
IV. Приготовление стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$.
V. Установление точной концентрации $Na_2S_2O_3$ ($f_э = 1$).
VI. Определение содержания ионов меди в растворе сульфата меди (II).

Ход работы

I. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты.

Задание 1. Приготовить 50 мл 0,1 Н. раствора щавелевой кислоты из $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

1. Рассчитать массу щавелевой кислоты ($m_{теор.}$), необходимой для приготовления 50 мл 0,1 Н. раствора.
2. Взять на аналитических весах навеску кислоты ($m_{пр}$).
3. Приготовить раствор и количественно перенести его в реакционную склянку.
4. Рассчитать поправочный коэффициент и молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора.

II. Установление точной концентрации раствора перманганата калия.

Определение точной концентрации раствора перманганата калия проводится по щавелевой кислоте в соответствии с уравнением:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Задание 2. Установить концентрацию раствора $KMnO_4$ по стандартному раствору щавелевой кислоты.

1. Бюретку заполнить раствором $KMnO_4$ (уровень окрашенной жидкости устанавливается по верхнему мениску).
2. В коническую колбу для титрования отмерить с помощью пипетки 10 мл раствора щавелевой кислоты и добавить 5-6 мл раствора серной кислоты (1:4), отмеренного мерным цилиндром.
3. Полученную смесь нагревают до 70-80°С *(не до кипения)*.
4. Горячий раствор титровать перманганатом калия.

Раствор перманганата калия приливать медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании. Каждую следующую каплю прибавлять после того, как обесцветилась предыдущая (вначале обесцвечивание происходит медленно). ***Титрование прекратить, когда раствор от одной избыточной капли приобретет бледно-розовую окраску, не исчезающую в течение 1 мин.***

5. Титрование провести три раза.
6. Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора $KMnO_4$.

III. Определение массовой доли пероксида водорода в исследуемом растворе.

В основе определения лежит реакция:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Задание 3. Установить массовую долю (в %) H_2O_2 в исследуемом растворе.

1. В мерную колбу отмерить 0,5 мл раствора пероксида водорода и довести объем раствора до 50 мл. Раствор перелить в реактивную склянку.
2. В коническую колбу отмерить пипеткой 10 мл приготовленного раствора, добавить 5-6 мл раствора серной кислоты (1:4).
3. Полученную смесь титровать перманганатом калия до неисчезающей бледно-розовой окраски.
4. Вычислить нормальную концентрацию и титр H_2O_2.
5. Рассчитать массовую долю (в %) пероксида водорода в исходном растворе, учитывая, что объем анализируемого раствора составлял 0,5 мл ($\rho = 1$ г/см^3).

IV. Приготовление стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$.

Задание 4. Приготовить 50 мл 0,02Н. раствора $K_2Cr_2O_7$ ($f_э = 1/6$).

1. Рассчитать массу дихромата калия ($m_{теор.}$), необходимую для приготовления 50 мл 0,02 Н. раствора.
2. Взять на аналитических весах навеску соли ($m_{пр.}$).
3. Приготовить 50 мл раствора и перенести его в реакционную склянку.
4. Рассчитать поправочный коэффициент и молярную концентрацию эквивалента раствора дихромата калия.

V. Установление точной концентрации $Na_2S_2O_3$ ($f_э = 1$).

Определение точной концентрации тиосульфата натрия проводится по стандартному раствору дихромата калия (косвенное титрование) в соответствии с уравнением.

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 4K_2SO_4 + 3I_2,$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Задание 5. Установить концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$ по стандартному раствору дихромата калия.

1. Бюретку заполнить раствором $Na_2S_2O_3$.
2. В коническую колбу для титрования отмеривают с помощью пипетки 10 мл приготовленного раствора дихромата калия, 10 мл 1 М раствора серной кислоты (отмеривать цилиндром) и 5 мл 5% раствора KI.
3. Колбу закрывают пробкой, оставляют стоять в темном месте 3-5 мин.
4. Выделившийся иод вначале титруют раствором тиосульфата натрия без индикатора до светло-желтой (соломенной) окраски раствора. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титрование, энергично перемешивая содержимое колбы до полного исчезновения синей окраски (окраска раствора при этом будет бледно-зеленой, что вызвано присутствием ионов Cr^{3+}).
5. Титрование проводят трижды и рассчитывают нормальную концентрацию и титр раствора $Na_2S_2O_3$.

VI. Определение содержания ионов меди в растворе сульфата меди.

В основе определения лежат реакции:

$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI + I_2 + K_2SO_4,$$

$$I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_2O_6.$$

Задание. Определить содержание ионов Cu^{2+} в растворе $CuSO_4$.

1. В колбу для титрования внести 10 мл анализируемого раствора $CuSO_4$, 10 мл 5% раствора KI и 1 мл 2Н. раствора CH_3COOH и оставить на 5-6 мин. в темном месте.
2. Оттитровать выделившийся иод тиосульфатом натрия до бледно-желтой окраски образовавшейся суспензии (CuI), затем добавить 2 мл крахмала и продолжить титрование до исчезновения синей окраски.
3. Титрование повторяют трижды и рассчитывают массу Cu^{2+} в анализируемой пробе.

Схема протокола:

1. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты.

   $m_{теор.}$ = … *(расчет);* $m_{практ.}$ = …;

   $K_{попр.}$ = …; $C_н$ (щавел. к-ты) = …;

   $T_{щавел.к-ты}$ = ….

2. Установление точной концентрации раствора перманганата калия.

№ опыта	$C_н$(к-ты), моль/л	V(к-ты), мл	V($KMnO_4$), мл	$V_{ср.}$($KMnO_4$), мл	$C_н$($KMnO_4$), моль/л	T($KMnO_4$), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$V_{ср.}$ = …; $C_н(KMnO_4)$ = …;

$M_{экв.}$ ($KMnO_4$) = …; T ($KMnO_4$) = ….

3. Определение массовой доли пероксида водорода в исследуемом растворе.

№ опыта	$C_н(KMnO_4)$, моль/л	$V(H_2O_2)$, мл	$V(KMnO_4)$, мл	$V_{ср.}$ ($KMnO_4$), мл	$C_н$ (H_2O_2), моль/л	T (H_2O_2), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$C_н(H_2O_2)$ = …; $M_{экв.}$ (H_2O_2) = …;

T (H_2O_2) = …; m (H_2O_2) = $T_{H_2O_2} \cdot V_{колбы}$;

m (исх р-ра H_2O_2) = …; ω (H_2O_2) = …

4. Приготовление стандартного раствора дихромата калия.

$m_{теор.}$ = … (расчет); $m_{пр.}$ = …;

$K_{попр.}$ = …; $C_{H(K_2Cr_2O_7)}$ = …;

$T_{K_2Cr_2O_7}$ = …

5. Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия.

№ опыта	$C_н$ ($K_2Cr_2O_7$), моль/л	V ($K_2Cr_2O_7$), мл	V ($Na_2S_2O_3$) мл	$V_{ср.}$ ($Na_2S_2O_3$), мл	$C_н$ ($Na_2S_2O_3$), моль/л	T ($Na_2S_2O_3$), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$C_н(Na_2S_2O_3)$ = …; $M_{экв.}$ ($Na_2S_2O_3$) = …;

T ($Na_2S_2O_3$) = …

6. Определение содержания ионов меди в растворе сульфата меди.

№ опыта	$C_н$ ($Na_2S_2O_3$), моль/л	V (р-ра $CuSO_4$), мл	$V(Na_2S_2O_3)$, мл	$V_{ср.}$ ($Na_2S_2O_3$), мл	$C_н$ (Cu^{2+}), моль/л	T (Cu^{2+}), г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$C_н(Cu^{2+})$ = …; $M_{экв.}(Cu^{2+})$ = …;

$T(Cu^{2+})$ = …

Лабораторная работа № 18. Определение содержания новокаина методом нитритометрического титрования

Цель занятия. Освоить метод нитритометрического титрования. Определить количественное содержание органических соединений, содержащих первичную ароматическую аминогруппу (новокаина гидрохлорид).

Работа включает следующие этапы:

I. Приготовление раствора нитрита натрия.
II. Стандартизация раствора нитрита натрия.
III. Определение массовой доли новокаина в препарате.

Ход работы

I. Приготовление раствора нитрита натрия

Задание 1. Приготовить 100 мл 0,1Н раствора $NaNO_2$.

1. Рассчитать навеску ($m_{теор.}$), необходимую для приготовления 100 мл 0,1н раствора $NaNO_2$.
2. Взвесить на аналитических весах навеску $NaNO_2$.
3. Приготовить раствор и количественно перенести его в реакционную склянку.

II. Стандартизация раствора нитрита натрия

Стандартизацию раствора нитрита натрия проводят обратным перманганатометрическим титрованием с иодометрическим окончанием. К точно известному объему титрованного раствора $KMnO_4$, взятого в избытке, добавляют раствор серной кислоты и определенный объем стандартизируемого раствора нитрита натрия. К непрореагировавшему остатку $KMnO_4$ добавляют избыток иодида калия и выделившийся иод оттитровывают титрованным раствором тиосульфата натрия. При этом в растворе протекают окислительно-восстановительные реакции.

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O;$$

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O;$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

Фактор эквивалентности нитрита натрия равен $^1/_2$:

$$NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow NO_3^- + 2H^+.$$

В соответствии с законом эквивалентов соотношение моль-эквивалентов реагирующих веществ будет:

$$n(^1/_5\ KMnO_4) = n(^1/_2\ NaNO_2) = n(^1/_2\ I_2)$$

Задание 2. Определить точную концентрацию $NaNO_2$ в растворе.

1. В колбу для титрования отмерить 10 мл 0,05Н. титрованного раствора $KMnO_4$, прибавить 1 мл 1Н. раствора H_2SO_4.
2. Нагреть на водяной бане до 40-50°С и медленно, при помешивании добавить 1 мл стандартизируемого раствора $NaNO_2$.

3. Через 10-15 мин. к раствору добавить 1 мл 10% раствора KI и выдержать в темном месте 5-10 мин.

4. Затем в колбу для титрования добавить 10 мл воды и титровать 0,05Н. раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски, прибавить несколько капель 0,2% раствора крахмала и продолжить титрование до обесцвечивания раствора. Титрование провести трижды.

5. Рассчитать молярную концентрацию нитрита натрия в растворе.

III. Определение массовой доли новокаина в препарате

Задание 3. Установить массовую долю новокаина в препарате.

1. Приготовить раствор новокаина с концентрацией 0,1 моль/л.

2. В колбу для титрования отмерить 10 мл раствора новокаина, 2 мл 2Н. HCl, 5 мл дистиллированной воды, 0,1 г калия бромида KBr, 4 капли раствора тропеолина 00 и 2 капли раствора метиленового синего.

3. Смесь титровать при постоянном перемешивании при температуре не выше 20°С титрованным раствором $NaNO_2$, добавляя его очень медленно, по каплям (1 капля в 1 мин.), до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую.

<u>Схема протокола</u>:

1. Приготовление раствора нитрита натрия

$m_{теор.}(NaNO_2)$ =… (расчет); $C_{н(NaNO2)}$=….

$m_{пр.}(NaNO_2)$ = … $T_{(NaNO2)}$=….

$K_{попр}$=…

2. Стандартизация раствора нитрита натрия.

№ опыта	$C_н(KMnO_4)$, моль/л	$C_н(Na_2S_2O_3)$, моль/л	$V(KMnO_4)$, мл	$V(NaNO_2)$, мл	$V(Na_2S_2O_3)$, мл	$V_{ср.}(Na_2S_2O_3)$, мл	$C_н(NaNO_2)$, моль/л
1.			10	1			
2.			10	1			
3.			10	1			

$C_н(NaNO_2)$ = …;

3. Определение массовой доли новокаина в препарате.

№ опыта	$C_н(NaNO_2)$, моль/л	V(новокаина), мл	$V(NaNO_2)$, мл	$V_{ср}$ $(NaNO_2)$, мл	ω(новокаина), %
1		10			
2		10			
3		10			

C_M(новокаина) = …; M(новокаина) = 273 г/моль;

T(новокаина) = …; m(новокаина) = …;

$ω_{\%}$(новокаина) = …

Лабораторная работа № 19. Метод осадительного титрования. Аргентометрическое определение хлорида натрия и бромида натрия

Цель занятия. Изучить методику проведения осадительного титрования; определить содержание хлорида натрия методом Мора, содержание бромида натрия – методом Фольгарда.

Работа состоит из следующих этапов:

I. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия.
II. Стандартизация раствора нитрата серебра.
III. Определение содержания хлорида натрия по методу Мора.
IV. Определение содержания бромида натрия в исследуемом препарате по методу Фольгарда.

Ход работы

I. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия.

Задание 1. Приготовить 50 мл 0,02Н. раствора хлорида натрия.

1. Рассчитать массу NaCl ($m_{теор.}$), необходимую для приготовления 50 мл 0,02 Н. раствора.
2. Отвесить на аналитических весах навеску соли ($m_{пр}$).
3. Приготовить раствор и количественно перенести его в реакционную склянку.
4. Рассчитать поправочный коэффициент, молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора.

II. Стандартизация раствора нитрата серебра

Задание 2. Установить концентрацию раствора $AgNO_3$ по стандартному раствору хлорида натрия.

1. Бюретку заполнить раствором $AgNO_3$.
2. В коническую колбу для титрования отмерить пипеткой 10 мл раствора хлорида натрия, добавить 2 капли насыщенного раствора хромата калия.

3. Титровать раствором нитрата серебра осторожно, по каплям, при энергичном перемешивании. Титрование закончить, когда от одной капли нитрата серебра желтый цвет жидкости со взмученным в ней осадком приобретет красноватый оттенок.

4. Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора нитрата серебра.

III. Определение содержания хлорида натрия по методу Мора.

Задание 3. Установить массовую долю (в %) NaCl в образце.

1. Из точной навески технического хлорида натрия массой около 0,05 г ($m_{образца}$) приготовить раствор объемом 50 мл.

2. Отобрать для анализа 10 мл приготовленного раствора, добавить 2 капли насыщенного раствора хромата калия.

3. Титровать раствором нитрата серебра до появления красноватого осадка.

4. Вычислить титр раствора хлорида натрия, массу NaCl и его массовую долю (в %) в образце.

IV. Определение содержания бромида натрия по методу Фольгарда.

Задание 4. Установить массовую долю (в %) бромида натрия в исследуемом препарате.

1. Приготовить 50 мл 0,02 Н. раствора бромида натрия.

2. Заполнить одну бюретку раствором $AgNO_3$ (титрант T_1), другую – раствором тиоцианата аммония NH_4SCN (титрант T_2).

3. Отмерить в коническую колбу 10 мл раствора NaBr, добавить 3 мл 6Н раствора азотной кислоты (для предотвращения гидролиза) и прилить из бюретки избыток (20 мл) титрованного раствора нитрата серебра.

4. Затем, не отфильтровывая осадок, добавить 1 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ (индикатор). Оттитровать остаток нитрата серебра раствором тиоцианата аммония медленно, при непрерывном взбалтывании, до появления коричнево-розовой окраски $[Fe(SCN)]^{2+}$, не исчезающей при энергичном встряхивании.

5. Рассчитать, какой объем (V_1) раствора $AgNO_3$ прореагировал с раствором NH_4SCN. По разности между $V_{общ}$ и V_1 найти объем (V_2) раствора нитрата серебра, пошедшего на осаждение ионов Br^-.

6. Рассчитать нормальную концентрацию Br^-, его титр, массу в 50 мл исходного раствора и массовую долю в навеске бромида натрия.

Схема протокола:

1. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия.

$m_{теор.}$ (NaCl) = … *(расчет);* $m_{пр}$ (NaCl) = …;

$K_{попр.}$ = …; $C_н$ (NaCl) = …;

T (NaCl) = …

2. Стандартизация раствора нитрата серебра.

№ опыта	$C_н(NaCl)$, моль/л	V(NaCl), мл	$V(AgNO_3)$, мл	$V_{ср.}$ $(AgNO_3)$, мл	$C_н(AgNO_3)$, моль/л	$T(AgNO_3)$, г/мл
1		10				
2		10				
3		10				

$C_н(AgNO_3)$ = …;

$M_{экв.}$ $(AgNO_3)$ = …; T $(AgNO_3)$ = …

3. Определение содержания хлорида натрия по методу Мора.

№ опыта	V (NaCl), мл	$C_н$ $(AgNO_3)$, моль/л	$V(AgNO_3)$, мл	$V_{ср.}$ $(AgNO_3)$, мл	$C_н$ (NaCl), моль/л	T(NaCl), ммоль/л
1	10					
2	10					
3	10					

$C_н$ (NaCl) = …;

$M_{экв.}$ (NaCl) = …; T (NaCl) = …;

m (NaCl) = …; ω $(NaCl)_{в\ образце}$ = …

4. Определение содержания бромида натрия в исследуемом препарате по методу Фольгарда.

$m_{теор.}$ (препарата NaBr) = … *(расчет);*

$m_{пр}$ (препарата NaBr) = …

№ опыта	V(NaBr), мл	$C_н$ $(AgNO_3)$, моль/л	$V_{общ}$ $(AgNO_3)$, мл	$C_н$ (T_2), NH_4SCN моль/л	$V(T_2)$, NH_4SCN мл	$V_{ср.}(T_2)$, мл	V_1 $(AgNO_3)$, мл	V_2 $(AgNO_3)$, мл
1	10		20					
2	10		20					
3	10		20					

V_1 $(AgNO_3)$ на $NH_4SCN = \frac{C_н(NH_4SCN)\cdot V(NH_4SCN)}{C_н(AgNO_3)}$;

V_2 $(AgNO_3)$ на NaBr = $V_{общ} - V_1$;

$C_н$ (NaBr) = $\frac{C_н(AgNO_3)\cdot V_2(AgNO_3)}{V(NaBr)}$;

T (NaBr) = …;

m (NaBr) = …;

ω (NaBr) = $\frac{m\ (NaBr)}{m_{\ препарата\ NaBr}} \cdot 100\%$.

По результатам работы сделать вывод (чему равны массовые доли хлорида натрия и бромида натрия в исследуемых препаратах).

Лабораторная работа № 20. Спектрофотометрическое определение концентрации перманганата калия в растворе

Цель занятия. Изучить фотометрические методы анализа. Расчет концентрации анализируемого вещества в растворе методом калибровочного графика и с использованием молярного коэффициента погашения. Количественное определение перманганата калия в растворе.

Принцип метода. Метод основан на том, что в определенном диапазоне концентрации ($4\cdot10^{-5}$-$3{,}6\cdot10^{-4}$ моль/л) наблюдается линейная зависимость между концентрацией перманганат-ионов и оптической плотностью растворов. Водные растворы перманганата калия в сильнокислой среде (pH<1) имеют максимум светопоглощения при 528 нм.

Ход работы

Готовят стандартный основной раствор перманганата калия $KMnO_4$ с концентрацией $5\cdot10^{-4}$ моль/л. Для этого взвешивают 79 мг $KMnO_4$, переносят в мерную колбу на 1 л и доводят водой до метки.

В 5 мерных колб на 25 мл вносят соответственно 2,0, 6,0, 10,0, 14,0, 18,0 мл основного стандартного раствора, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Рассчитывают молярную концентрацию приготовленных стандартных рабочих растворов.

Измеряют оптическую плотность стандартных рабочих растворов на спектрофотометре при 528 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см против дистиллированной воды.

Расчет молярного коэффициента поглощения $KMnO_4$

По формуле Бугера – Ламберта – Бэра:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

рассчитывают молярный коэффициент погашения каждого стандартного раствора перманганата калия и выводят средний молярный коэффициент погашения. Полученные значения заносят в таблицу.

Таблица 6. Характеристика рабочих стандартных растворов $KMnO_4$

№ п/п	Концентрация $KMnO_4$, моль/л	Оптическая плотность, А	Молярный коэффициент погашения, ε	Средний молярный коэффициент погашения, ε
1				
2				
3				
4				
5				

Определение концентрации $KMnO_4$ в растворе по среднему молярному коэффициенту погашения

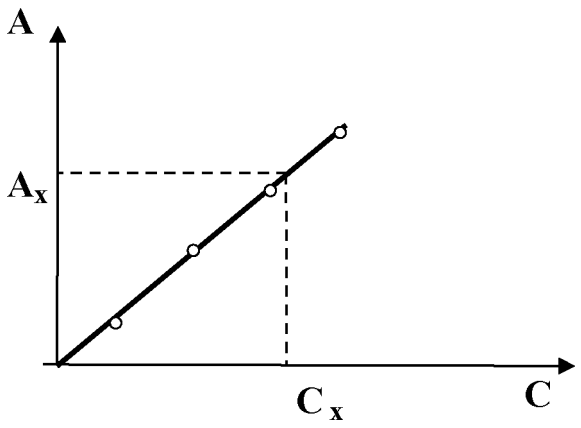
Анализируемый раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и фотометрируют при тех же условиях, что и стандартные растворы.

Молярную концентрацию анализируемого раствора $KMnO_4$ рассчитывают по формуле:

$$C_{KMnO_4} = \frac{A_{KMnO_4}}{\varepsilon_{KMnO_4} \cdot l},$$

Определение концентрации $KMnO_4$ в растворе методом калибровочного графика

По полученным данным на миллиметровой бумаге строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс молярные концентрации рабочих стандартных растворов перманганата калия, а на оси ординат – соответствующие им значения оптической плотности, и по калибровочному графику определяют концентрацию исследуемого раствора.



Лабораторная работа № 21. Спектрофотометрическое определение меди в растворе медного купороса

Цель занятия. Изучить фотометрические методы анализа. Определить спектрофотометрическим методом содержание меди в растворе.

Ход работы

I. Построение калибровочного графика.

Определение меди основано на образовании окрашенных в темно-синий цвет комплексов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в присутствии избыточного количества аммиака.

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}.$$

Рассчитайте массу сульфата меди кристаллогидрата ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), необходимую для приготовления 0,5 л основного стандартного раствора с концентрацией ионов Cu^{2+} 1 мг/мл.

Для построения калибровочной кривой возьмите 4 мерные колбы на 50 мл и 4 конические колбы на 100 мл. Приготовьте 4 стандартных раствора с различным содержанием ионов меди.

Для приготовления раствора № 1 в мерную колбу на 50 мл отмерьте с помощью пипетки (бюретки) 5 мл основного стандартного раствора, добавьте 10 мл раствора NH_3 (1:3), доведите объем водой до метки и перелейте в коническую колбу № 1.

Для приготовления раствора № 2 возьмите 10 мл, № 3 – 15 мл, № 4 – 20 мл основного стандартного раствора и аналогичным образом приготовьте соответствующие рабочие растворы.

Таблица 7. Схема приготовления рабочих стандартных растворов

	№ 1	**№ 2**	**№ 3**	**№ 4**
р-р $CuSO_4$	5 мл	10 мл	15 мл	20 мл
р-р NH_3	10 мл	10 мл	10 мл	10 мл
H_2O	до 50 мл			

Измерение оптической плотности начинайте со стандартного раствора с наименьшей концентрацией меди. Для этого раствор из колбы перелейте в кювету спектрофотометра с рабочей длиной 10 мм и определите оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм. Таким же образом фотометрируйте все приготовленные растворы. Полученные результаты занесите в таблицу.

Для построения калибровочного графика на миллиметровой бумаге отложите на оси абсцисс известные концентрации ионов Cu^{2+} (т. е. 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мг меди в 1 мл), а на оси ординат – соответствующие им оптические плотности растворов. Затем из точек, найденных на осях, восстановите перпендикуляры, и точки их пересечения соедините.

II. Определение содержания меди в растворе ее соли.

Исследуемый раствор меди перенесите в мерную колбу объемом 50 мл, добавьте 10 мл раствора NH_3 (1:3) и доведите объем жидкости в колбе водой до метки. Раствор тщательно перемешайте и перелейте в коническую колбу. Измерьте его оптическую плотность при тех же условиях (кювета, светофильтр), при которых был получен калибровочный график, и найдите по калибровочному графику концентрацию иона Cu^{2+} в мг/мл раствора.

Рассчитайте титр раствора, молярную концентрацию и массу меди в 2 л раствора.

Схема протокола:

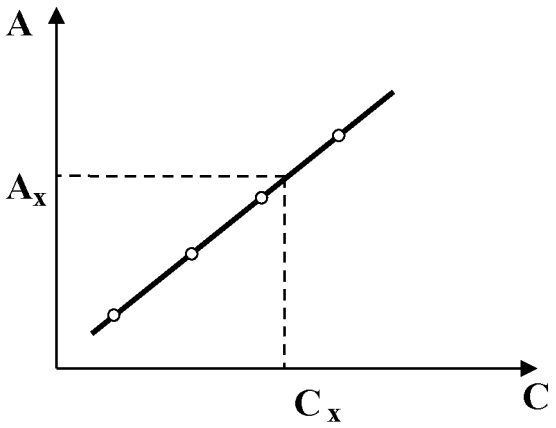
1. Приготовление 0,5 л основного стандартного раствора с концентрацией Cu^{2+} 1 мг/мл.

   M ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) = …; m ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) = …

2. Таблица для построения калибровочного графика

№ стандартного раствора	**1**	**2**	**3**	**4**
Содержание Cu^{2+} (мг/мл)				
Оптическая плотность раствора, А				

3. Калибровочный график



A_x = …; C_x (Cu^{2+}) = … (мг/мл);

T(Cu^{2+}) = …; C_M (Cu^{2+}) = …;

m (Cu^{2+}) = …

Лабораторная работа № 22. Спектрофотометрическое определение перманганат- и дихромат–ионов в растворе при их совместном присутствии

Цель занятия. Практическое освоение фотометрических методов анализа, измерение оптической плотности и количественный обсчет результатов анализа по значениям молярных коэффициентов погашения и методом калибровочного графика. Количественное определение перманганат- и дихромат–ионов при их совместном нахождении в растворе.

Принцип метода. Возможность определения дихромат- и перманганат-ионов в растворе при их совместном присутствии основано на различии длин волн, соответствующих максимуму поглощения этих ионов и закону аддитивности. Перманганат–ион имеет максимум светопоглощения при 528 нм, дихромат-ионы при этой длине волны практически не поглощают

излучения. При длине волны 350 нм поглощают оба иона, и, следовательно, оптическая плотность зависит от концентрации обоих компонентов.

Так как оптическая плотность при 528 нм зависит только от перманганат-ионов, а при 350 нм – от наличия обоих ионов, то, рассчитав концентрацию MnO_4^- по результатам фотометрирования при 528 нм, можно рассчитать, какая доля оптической плотности при фотометрировании при 350 нм получена за счет дихромат-ионов, а, следовательно, и их концентрацию.

Ход работы

I. Приготовление основного стандартного раствора дихромата калия с концентрацией $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Взять 0,1471 г $K_2Cr_2O_7$, поместить в колбу на 1 л и довести дистиллированной водой до метки.

II. Приготовление основного стандартного раствора перманганат калия с концентрацией $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Взвесить 79 мг $KMnO_4$, перенести в колбу на 1 л и довести дистиллированной водой до метки.

III. Приготовление рабочих стандартных растворов дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

В 5 мерных колб на 50 мл внести 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 и 25,0 мл основного стандартного раствора дихромата калия. Содержимое колбы довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Рассчитать молярную концентрацию рабочих стандартных растворов дихромата калия и результаты занести в таблицу.

IV. Приготовление рабочих титрованных растворов перманганата калия $KMnO_4$.

В 5 мерных колб на 50 мл внести 5,0, 10,0, 15,0, 20, и 25,0 мл основного стандартного раствора $KMnO_4$, содержимое колб довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Рассчитать молярную концентрацию рабочих стандартных растворов и результаты занести в таблицу.

Измеряют оптическую плотность рабочих стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см против дистиллированной воды. Оптическую плотность дихромата калия определяют при длине волны 350 нм, а раствора перманганата калия – при 350 и 528 нм.

Рассчитывают молярные коэффициенты погашения дихромат- и перманганат-ионов и заносят их в таблицу. Вычисляют средние молярные коэффициенты погашения перманганат-ионов при 350 и 528 нм и дихромат-ионов при 350 нм.

Таблица 8. Спектральные характеристики рабочих стандартных растворов $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$

Определяемый ион	№ п/п	Концентрация иона, моль/л	350 нм			528 нм		
			A	ε	$\bar{\varepsilon}$	A	ε	$\bar{\varepsilon}$
$Cr_2O_7^{2-}$	1							
	2							
	3							
	4							
	5							
MnO_4^-	1							
	2							
	3							
	4							
	5							

V. Определение концентрации перманганат- и дихромат-ионов в анализируемом растворе по молярному коэффициенту погашения.

Анализируемый раствор, содержащий смеси дихромата калия и перманганата калия, переносят в мерную колбу на 50 мл, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 350 и 528 нм, соблюдая те же условия, что при фотометрировании стандартных растворов.

Молярную концентрацию перманганат-ионов рассчитывают по формуле Бугера-Ламберта-Бэра, используя значение оптической плотности, измеренное при 528 нм.

$$C_{MnO_4^-} = \frac{\bar{A}_{528}}{\bar{\varepsilon}_{MnO_4^-} \cdot l},$$

где $\bar{A}_{528}$ – оптическая плотность исследуемого раствора при 528 нм;

$\bar{\varepsilon}$ – среднее значение молярного коэффициента погашения раствора перманганата калия при 528 нм.

В соответствии с принципом аддитивности оптическая плотность анализируемого раствора (A_x) при 350 нм равна

$$\bar{A}x_{(350)} = \bar{A}_{MnO_4^-}(350) + \bar{A}_{Cr_2O_7^{2-}}(350) = C_{MnO_4^-} \cdot \bar{\varepsilon} MnO_{4(350)} \cdot l + C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot \bar{\varepsilon}_{Cr_2O_7^{2-}}(350) \cdot l.$$

Подставив в это выражение значение концентрации перманганат-ионов, рассчитанное по результатам фотометрирования при 528 нм, получим

$$\bar{A}x_{350} = \frac{\bar{A}x_{(528)}}{\bar{\varepsilon}_{MnO_4^-}(528)} \cdot \varepsilon_{MnO_4^-}(350) \cdot l + C_{Cr_2O_7^2} \cdot \varepsilon_{Cr_2O_7^{2-}(350)} \cdot l,$$

откуда находим концентрацию дихромат-ионов $C_{Cr_2O_7^{2-}}$ – в анализируемом растворе

$$C_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{\overline{Ax}_{(350)} \cdot \overline{\varepsilon}_{528} - \overline{Ax}_{(528)} \cdot \overline{\varepsilon}_{MnO_4^-(350)}}{\overline{\varepsilon}_{Cr_2O_7^{2-}(350)} \cdot \overline{\varepsilon}_{MnO_4^-(528)} \cdot l},$$

где $Ax_{(350)}$ – оптическая плотность анализируемого раствора при 350 нм;

$\varepsilon_{MnO_4^-(350)}$ – среднее значение молярного коэффициента погашения перманганат-ионов при 350 нм;

$\overline{\varepsilon}_{Cr_2O_7^{2-}(350)}$ – среднее значение молярного коэффициента погашения дихромат-ионов при 350 нм;

$Ax_{(528)}$ – оптическая плотность анализируемого раствора при 528 нм;

$\overline{\varepsilon}_{MnO_4^-(528)}$ – среднее значение молярного коэффициента погашения перманганат-ионов при 528 нм.

VI. Определение концентрации перманганат- и дихромат-ионов в исследуемом растворе с использованием калибровочных графиков.

Используя данные таблицы, строят 3 калибровочных графика. График 1 строят, откладывая на оси абсцисс концентрацию перманганат-ионов, на оси ординат – оптическую плотность при 528 нм; график 2 – на оси абсцисс – концентрация перманганат-ионов, на оси ординат – оптическая плотность при 350 нм; график 3 – на оси абсцисс – концентрация дихромат-ионов, на оси ординат – оптическая плотность при 350 нм.

При расчете концентраций в исследуемом растворе, содержащем дихромат- и перманганат-ионы, соблюдают следующую последовательность.

1. По графику 1 по значению оптической плотности анализируемого раствора при 528 нм находят концентрацию перманганат-ионов в анализируемом растворе.
2. По графику 2 по концентрации перманганат-ионов определяют соответствующую им оптическую плотность при 350 нм.
3. Определяют оптическую плотность, создаваемую дихромат-ионами, для чего из оптической плотности анализируемого раствора, определенной при 350 нм, вычитают оптическую плотность, создаваемую перманганат-ионами (п. 2).
4. По графику, используя оптическую плотность, создаваемую дихромат-ионами (п. 3), находят их концентрацию в анализируемом растворе.

Лабораторная работа № 23. Экстракционно-флуориметрическое определение алюминия в растворе

Цель занятия. Ознакомиться с методом флуориметрического анализа, принципом работы флуориметра и провести количественное определение алюминия флуориметрическим методом.

Принцип метода. Алюминий образует с 8-оксихинолином внутрикомплексное соединение $[Al(C_9H_7ON)_3]$, окрашенное в желтый цвет и имеющее максимум флуоресценции при 520 нм. Интенсивность флуоресценции в определенном диапазоне концентраций пропорциональна содержанию алюминия в исследуемом растворе.

Ход работы

I. Приготовление основного стандартного раствора хлорида алюминия и построение калибровочного графика.

Для приготовления основного стандартного раствора возьмите 0,4944 г химически чистого хлорида алюминия $AlCl_3$, перенесите в мерную колбу объемом 1 л и доведите водой до метки. В 1 мл такого раствора содержится 100 мкг Al^{3+}. Для приготовления рабочего стандартного раствора к 1 мл основного раствора добавьте 9 мл дистиллированной воды. В 1 мл такого раствора содержится 10 мкг Al^{3+}.

Для построения калибровочного графика в 4 делительные воронки на 50 мл внесите 1, 2, 3, 4 мл рабочего стандартного раствора алюминия, добавьте по 2 мл 2% раствора 8-оксихинолина в уксусной кислоте, 3 мл аммиачного буферного раствора с pH 9,0 и доведите дистиллированной водой до объема 20 мл. Затем в каждую воронку добавьте по 5 мл хлороформа и встряхивайте в течение 1 мин. Дайте разделиться жидкостям и слейте хлороформенный слой в чистые пробирки.

Измеряют интенсивность флуоресценции на флуориметре в соответствии с инструкцией, приложенной к прибору, и данные заносят в таблицу.

Таблица 9. Данные для построения калибровочного графика

Рабочий стандартный раствор, №	1	2	3	4
Содержание Al^{3+}, мкг/мл				
Интенсивность флуорисценции (I)				

По результатам исследования на миллиметровой бумаге строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию ионов Al^{3+} (мкг/мл), а на оси ординат – оптическую плотность.

II. Определение содержания алюминия в растворе.

Исследуемый раствор перенесите в делительную воронку, добавьте 2 мл раствора 8-оксихинолина, 3 мл аммиачного буферного раствора и доведите дистиллированной водой до 20 мл. Внесите в делительную воронку 5 мл хлороформа и энергично встряхивайте в течение 1 мин.

Отделите хлороформный слой и определите оптическую плотность анализируемого раствора при тех же условиях, что и стандартных растворов.

Рассчитайте концентрацию иона Al^{3+} по калибровочному графику в мкг/мл и пересчитайте в единицы СИ (мкмоль/л).

Лабораторная работа № 24. Рефрактометрическое определение хлорида натрия в растворе

Цель занятия. Изучить метод рефрактометрии; научиться пользоваться рефрактометром и освоить определение концентрации хлорида натрия в растворе рефрактометрическим методом.

Ход работы

I. Приготовление стандартных растворов хлорида натрия и построение калибровочного графика.

1. Приготовить 200 г 15% раствора хлорида натрия ***(основной раствор)*** и определить его плотность.

Рассчитайте массу соли и объем воды, необходимые для приготовления раствора. Приготовьте раствор, затем налейте приготовленный раствор в мерный цилиндр. Опустите в него ареометр и измерьте плотность раствора.

2. Приготовьте 4 рабочих стандартных раствора с концентрацией 2, 4, 8 и 12%.

Для этого рассчитайте с помощью правила «креста» массовые количества воды и основного раствора, а затем с учетом плотности воды и раствора определите удобные для приготовления объемы. Отмерьте пипеткой рассчитанные объемы основного раствора, перенесите их в пробирки, добавьте в каждую необходимый объем дистиллированной воды и перемешайте.

3. Измерьте показатель преломления каждого рабочего стандартного раствора с помощью рефрактометра.

4. Постройте калибровочный график (на оси абсцисс отложите концентрации рабочих растворов хлорида натрия, а на оси ординат – соответствующие им показатели преломления).

II. Определение массовой доли хлорида натрия в растворе.

1. Определите с помощью рефрактометра показатель преломления исследуемого раствора.

Измерение проведите дважды и найдите среднее значение.

2. По калибровочной кривой определите массовую долю хлорида натрия в анализируемом растворе.

Схема протокола:

1. Основной раствор (200 г 15%-ного)

   m (NaCl) = …; m (H_2O) = …;

   V (H_2O) = …; $\rho_{р\text{-}ра}$ = …

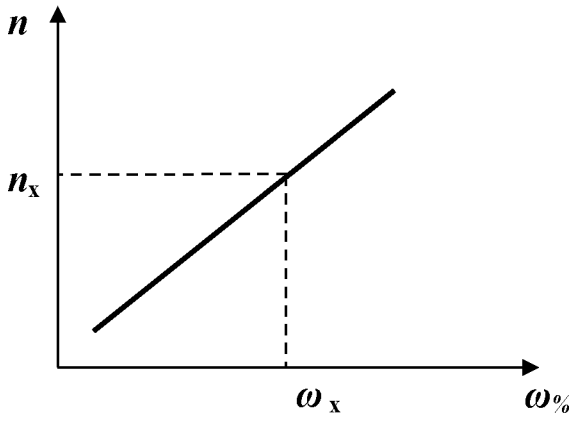
2. Рабочие стандартные растворы (2, 4, 8 и 12% по 2 мл каждого).

   Привести расчет по правилу «креста» для каждого раствора. Указать объемы основного раствора и воды, необходимые для приготовления.

3. Таблица для составления калибровочного графика.

Раствор	1	2	3	4	*x*
Массовая доля (в %) раствора					
Показатель преломления					

4. Калибровочный график



По результатам работы сделать заключение о содержании хлорида натрия в исследуемом растворе.

Лабораторная работа № 25. Хроматографический анализ. Определение содержания нитрата натрия методом ионообменной хроматографии и катионов металлов методом бумажной хроматографии

Цель занятия. Изучить хроматографические методы анализа. Освоить метод ионообменной хроматографии и бумажной хроматографии.

Ход работы

I. Определение содержания нитрата натрия в растворе методом ионообменной хроматографии.

Метод основан на том, что раствор нитрата натрия пропускают через колонку с катионитом в H^+-форме. При этом на поверхности зерен катионита протекает ионообменная реакция:

$$\text{катионит-H} + NaNO_3 \rightarrow \text{катионит-Na} + HNO_3.$$

Азотная кислота выделяется в количестве, эквивалентном содержанию нитрата натрия в растворе. Количество выделившейся кислоты определяют титрованием ее раствором щелочи известной концентрации.

Внимание! До начала, в ходе выполнения работы и после ее завершения постоянно следить за тем, чтобы над слоем катионита оставался слой жидкости высотой не менее 1 см.

Получите у преподавателя контрольный раствор нитрата натрия и количественно перенесите его в колонку с катионитом.

Ослабляя винтовой зажим, установите скорость вытекания жидкости из колонки в колбу объемом 250 мл 2 капли в секунду. Стаканчик, в котором находится раствор нитрата натрия, ополосните дистиллированной водой, промывную жидкость также перенесите в колонку.

Когда высота слоя жидкости над катионитом составит 1-1,5 см, начните промывание колонки дистиллированной водой, каждый раз приливая ее небольшими порциями после того, как предыдущая порция воды стечет до уровня 1 см над слоем катионита. Промывные воды, выходящие из колонки, тщательно соберите в ту же колбу. Промывание колонки с катионитом закончите тогда, когда окраска метилоранжа, нанесенного на бумажный фильтр, перестанет изменяться от одной капли раствора, вытекающего из колонки (каплю перенесите на фильтр стеклянной палочкой). После этого зажим закройте, следя за тем, чтобы над катионитом оставался слой жидкости высотой 1-1,5 см.

Титрование азотной кислоты, вышедшей с колонки, проведите раствором гидроксида натрия. Для этого установите точную концентрацию гидроксида натрия по титрованному раствору серной кислоты. В колбу для титрования с помощью пипетки отмерьте 10 мл раствора серной кислоты, добавьте 2-3 капли метилоранжа и титруйте раствором NaOH до перехода

розовой окраски в оранжево-желтую. Титрование повторите трижды и рассчитайте точную концентрацию щелочи.

Затем в колбу с раствором азотной кислоты, вытекшим из колонки, добавьте 2 капли метилового оранжевого и титруйте раствором щелочи до изменения окраски индикатора с розовой на оранжево-желтую. Отметьте объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование кислоты.

II. Обнаружение катионов Cu^{2+} и Zn^{2+} методом бумажной хроматографии при их совместном присутствии.

В пробирку внесите 3-4 капли раствора соли меди и 3-4 капли раствора соли цинка. На бумагу, пропитанную 5% раствором тиомочевины, нанесите 1-2 капли приготовленной смеси растворов двух солей.

Через некоторое время, когда раствор впитается в центр пятна, внесите 1-2 капли воды, которая играет роль подвижной фазы.

Хроматограмму подсушите и проявите 0,5% раствором дитизона в хлороформе, для чего нанесите пипеткой несколько капель раствора в центр пятна.

Ионы цинка образуют хорошо заметную красную зону на периферии хроматограммы, а ионы меди – серо-фиолетовое пятно в центре.

III. Разделение ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} с помощью радиальной бумажной хроматографии.

Нанесите 1 каплю раствора, содержащего ионы Fe^{3+}и Cu^{2+}, в центр кружка из хроматографической бумаги с вырезанным «фитилем» и подсушите осторожно на пламени спиртовки или над электроплиткой.

Поместите круг на чашку Петри, в которой находится растворитель (87% по объему ацетона, 8% концентрированной хлороводородной кислоты и 5% воды), так, чтобы фитиль был опущен в растворитель на 2-3 мм.

Бумажный кружок накройте сверху второй чашкой Петри. Хроматографию продолжайте, пока растворитель не подойдет на 1-2 см до стенок чашки Петри.

Хроматограмму просушите и проявите раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. Для этого проводят капилляром с реагентом от центра диска по радиусу. Зона железа окрашивается в голубой цвет, зона меди – в красно-бурый.

<u>Схема протокола</u>:

1. Определение содержания нитрата натрия в растворе методом ионообменной хроматографии.

а) стандартизация раствора щелочи;

№ опыта	$C_н$ (к-ты)	V (к-ты), моль/л	V (NaOH), мл	$V_{ср}$(NaOH), мл	$C_н$ (NaOH), моль/л	T (NaOH), г/мл
1.						
2.						
3.						

$C_н$ (NaOH) = …; T (NaOH) = …

б) определение массы $NaNO_3$ в исследуемом растворе:

V (NaOH) = …; $M_э(NaNO_3)$ = …;

$$T_{NaOH/NaNO_3} = \frac{C_{н(NaOH)} \cdot M_э(NaNO_3)}{1000};$$

$$m_{NaNO_3} = T_{NaOH/NaNO_3} \cdot V_{NaOH}.$$

П. 2, 3. Сделайте цветные рисунки полученных хроматограмм, характеризующие распределение катионов.

Лабораторная работа № 26. Разделение ионов железа и меди методом ионообменной хроматографии

Цель занятия. Закрепление теоретических основ метода ИОХ, освоение техники проведения ионообменной хроматографии, разделение ионов меди (II) и железа (III), находящихся в растворе, с их последующим количественным определением.

Принцип метода. Метод основан на переводе катиона железа (III) и катиона меди (II) в комплексные соединения с последующим разделением их на катионите.

При этом ион меди Cu^{2+} образует положительно заряженный комплексный катион, который адсорбируется на катионите, а ион железа Fe^{3+} образует отрицательно заряженный комплексный анион, который с подвижной фазой проходит через колонку, не взаимодействуя с катионитом.

Ход работы

I. Подготовка хроматографической колонки к работе.

Стеклянную бюретку на 50 мл заполняют катионитом (КУ-1 или КУ-2). Для перевода его в Н-форму в верхнюю часть бюретки вносят 50 мл 1М HCl и пропускают его через колонку со скоростью 1-2 мл в минуту (1-2 капли в сек.). После этого колонку промывают 50-60 мл дистиллированной воды.

II. Подготовка анализируемого раствора к хроматографированию.

До начала разделения на катионите катионы меди (II) и железа (III) переводят в комплексные ионы, прибавляя раствор аммиака и сульфосалициловой кислоты. Ион меди, реагируя с аммиаком, образует комплексный катион тетраамино-меди (II) синего цвета, а ион железа – комплексный анион – трисульфосалицилат (III) желтого цвета.

При пропускании этого раствора через колонку комплексный катион меди будет сорбироваться на катионите, а комплексный анион железа, не сорбируясь, будет с подвижной фазой выходить из колонки.

Для элюирования сорбированных на катионите комплексных катионов меди колонку промывают раствором хлороводородной кислоты. Про-

исходит десорбция катионов меди и переход их в раствор, который собирают на выходе из колонки и используют для дальнейшего анализа.

III. Хроматографирование анализируемого раствора.

IV. Выделение ионов железа.

Получите у преподавателя анализируемый раствор, содержащий смесь соли железа (III) и соли меди (II), добавьте к нему 5 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты и 10 мл 10% раствора аммиака (раствор приобретает темно-зеленый цвет).

Содержимое стаканчика переносят на колонку с катионитом. Ослабляя винтовой зажим, установите скорость вытекания жидкости из колонки 1-2 капли в сек. В стаканчик, в котором находился анализируемый раствор, добавьте 2 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты, 2 мл 10% раствора аммиака, ополощите этой смесью и перенесите на колонку. Эту операцию повторяют дважды. Весь элюат, вытекающий из колонки, собирают в коническую колбу.

Когда высота слоя жидкости над катионитом составит 1-1,5 см, последовательно промывают колонку смесью № 1, состоящей из 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 10 мл раствора аммиака, а затем смесью № 2, состоящей из 1 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 1 мл раствора аммиака и 6 мл дистиллированной воды. Промывные воды собирают в ту же колбу.

Собранный элюат в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки и используют для количественного определения ионов железа (элюат 1).

V. Выделение ионов меди из анализируемого раствора.

Для элюирования с катионита ионов меди колонку промывают 4 М раствором хлороводородной кислоты. Для этого на колонку наносят вначале 20 мл 4 М раствора хлороводородной кислоты, приливая ее небольшими порциями, после того как предыдущая порция стечет до уровня 1 см над слоем катионита. Затем колонку промывают дистиллированной водой. Промывные воды, выходящие из колонки, собирают в ту же колбу. Промывание водой продолжают до полного элюирования меди из колонки. Для проверки отсутствия меди в элюате 2-3 капли элюата помещают на бумажный фильтр, предварительно пропитанный раствором желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Отсутствие красно-бурого окрашивания свидетельствует о полном удалении меди с колонки.

Собранный элюат в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки и используют для количественного определения меди (элюат 2).

После окончания работы в колонку заливают 10-15 мл 1М раствора хлороводородной кислоты, пропускают ее через колонку и закрывают зажим, следя, чтобы над катионитом оставался слой жидкости высотой 1-2 см.

VI. Определение массы меди в растворе титриметрическим методом.

Для определения используют метод иодометрии. Используют титрованный раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,05 моль/л *(см. метод иодометрии)*.

В колбу для титрования отмеривают пипеткой 2 мл анализируемого раствора (элюат 2), добавляют 2 мл 10% раствора иодида калия KI. Оставляют смесь стоять в темноте на 5 мин. для завершения реакции:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2,$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Выделившийся иод оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$, прибавляя крахмал в конце титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком CuI приобретает светло-желтую окраску. Титрование прекращают после исчезновения синей окраски, вызванной добавлением крахмала. Рассчитывают содержание меди в анализируемом растворе:

$C_н(Cu^{2+}) = \ldots;$
$T(Cu^{2+}) = \ldots;$
$m(Cu^{2+}) = T \cdot V_{колбы} = \ldots$

VII. Определение массы железа в растворе фотометрическим методом.

Для приготовления стандартного раствора трисульфосалицилата железа (III) в мерную колбу на 50 мл отмеряют 2 мл эталонного комплекса железа (III) с концентрацией 0,1 мг/мл, добавляют 10 мл дистиллированной воды, 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора аммиака и доводят объем до 50 мл.

Фотометрируют исследуемый элюат 1 и стандартный раствор на спектрофотометре при 415 нм против дистиллированной воды. Рассчитывают содержание железа (III) по формуле:

$$C_{Fe^{3+}}(x) = \frac{C_{Fe^{3+}}(cm) \cdot A(x)}{A(cm)}.$$

Рассчитывают массу железа в элюате 1 с учетом объема элюата.

Лабораторная работа № 27. Обнаружение в растворе солей ртути(II), висмута(III), меди(II) и свинца(II) при их совместном присутствии методом тонкослойной хроматографии

Цель занятия. Ознакомиться с техникой тонкослойной хроматографии. Провести качественный анализ раствора для обнаружения солей ртути, висмута, меди и свинца.

Принцип метода. При движении в тонком слое сорбента, нанесенного на подложку, катионы проявляют различную подвижность в зависимости от их способности адсорбироваться на неподвижном носителе или перераспределяться между двумя несмешивающимися жидкостями. При стандартизации условий хроматографирования подвижность компонентов разделяемой смеси является константой, позволяющей проводить их идентификацию.

Обычно определяют коэффициент подвижности R_f, представляющий отношение высоты подъема данного компонента (h_f) к высоте подъема фронта растворителя ($h_{р\text{-}ля}$):

$$R_f = \frac{h_f}{h_{р-ля}}.$$

Используют также относительный коэффициент подвижности (R_s) – отношение коэффициента подвижности определяемого компонента (R_f) к коэффициенту подвижности стандарта $R_{f\,(ст)}$:

$$R_s = \frac{R_f}{R_{f(ст)}}.$$

Ход работы

Хроматографирование проводят на готовых пластинках для ТСХ размером 9×12 с закрепленным на них тонким слоем сорбента. Простым карандашом намечают линию старта на расстоянии 2 см от нижнего края пластины и линию финиша на расстоянии 9 см от стартовой линии. На стартовой линии намечают 5 точек, равномерно распределяя их по стартовой линии. В намеченные точки наносят капилляром стандартные растворы солей (0,2М) и в одну – контрольную задачу, содержащую анализируемую смесь. Диаметр нанесенных пятен не должен превышать 2-3 мм. Перед помещением в хроматографическую камеру пластину подсушивают на воздухе около 5 мин.

В качестве камеры для хроматографирования используют стеклянный сосуд с притертой крышкой высотой 14-16 см и диаметром не менее 10 см. Подвижную фазу помещают в камеру, закрывают крышкой и оставляют на 10-15 мин. для насыщения камеры парами. Уровень подвижной фазы в камере около 1 см.

Для приготовления подвижной фазы в отдельной колбе смешивают н-бутанол, 1,5 М HCl и ацетилацетон в соотношении 50:10:0,2.

В работе используют восходящий способ хроматографирования. Пластинку с нанесенными пробами помещают в камеру вертикально. Уровень подвижной фазы должен быть ниже уровня старта на 4-5 мм, время хроматографирования – около 40 мин.

По достижении подвижной фазой линии финиша, пластинку вынимают из камеры и подсушивают в вытяжном шкафу для удаления подвижной фазы в течение 10-15 мин.

Для обнаружения хроматографических зон высушенную пластину опрыскивают из пульверизатора 10% раствором Na_2S (под тягой). Вычисляют значение R_f и R_s для всех стандартных растворов (величину R_s определяют по висмуту). Зона нахождения свинца окрашивается в черный цвет, висмута – в черно-коричневый, меди – в черный цвет.

Выводы о составе контрольной задачи делают на основании определения R_f и R_s хроматографических зон и сравнения их с аналогичными величинами стандартных растворов.

Лабораторная работа № 28. Анализ лекарственного препарата «Спелинк-44» методом тонкослойной хроматографии

Цель занятия. Изучить технику тонкослойной хроматографии и провести идентификацию содержащихся в препарате субстанции линкомицина и спектиномицина.

Идентификация линкомицина и спектиномецина в лекарственном препарате методом тонкослойной хроматографии.

1. Приготовление стандартного раствора линкомицина гидрохлорида.

25 мг стандартного образца линкомицина гидрохлорида помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до метки (стандартный раствор 1).

2. Приготовление стандартного раствора спектиномицина гидрохлорида.

25 мг стандартного образца спектиномицина гидрохлорида помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до метки (стандартный раствор 2).

3. Приготовление раствора препарата.

Около 5,000 г (точная навеска) препарата помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

Ход определения

На стандартной хроматографической пластинке отмечают линию старта на расстоянии 1 см от нижнего края пластины и линию финиша на

расстоянии 9 см от стартовой линии. Разделение ведут способом восходящей хроматографии.

По 20 мкл стандартных растворов 1 и 2 (20 мкг) и 20 мкл раствора препарата помещают на линию старта хроматографической пластинки в точке, отстоящей одна от другой на 2 см.

Пластинку с нанесенными пробами высушить на воздухе в течение 15 минут и затем поместить в камеру и хроматографировать в течение 2 часов. В качестве подвижной фазы используется растворитель: смесь n-бутилового, этилового спиртов и 10% раствора аммиака в соотношении 6:2:4. Когда фронт растворителя поднимется на 7-8 см, пластинку вынуть из камеры и высушить на воздухе в течение 10 мин. Высушенную пластину с осторожностью (серная кислота!) равномерно обработать из пульверизатора раствором (0,00975 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 50 мл концентрированной H_2SO_4) для проявления хроматограммы. Подсушить на воздухе, а затем прогреть 10 мин. в сушильном шкафу при температуре 110°С до появления пятен. Линкомицин на хроматограмме проявляется темно-коричневым пятном, а спектиномицин желто-коричневым.

Пятна, полученные при хроматографировании опытного раствора препарата, сравнивают с пятнами, полученными при хроматографировании растворов стандартных образцов.

Измеряют на хроматограмме расстояние, пройденное фронтом растворителя, стандартными образцами и анализируемым препаратом. Определяют величину Rf как отношение подвижности определяемого вещества (центр пятна) к подвижности фронта растворителя и величину $Rf_{отн}$ к подвижности стандарта.

Таблица 10. Результат анализа хроматограммы

№ п/п	Определяемое вещество	l, подвижность образца	l, подвижность растворителя	Rf	$Rf_{отн}$
1	линкомицин				
2	спектиномицин				

Сравнивают полученные значения с характеристиками линкомицина (Rf=0,57) и спектиномицина (Rf=0,3). Делают вывод о идентичности содержащихся в препарате антибиотиков стандартам.

Лабораторная работа № 29. Анализ смеси бензол-ацетон методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ)

Цель занятия. Ознакомиться с прибором для ГЖХ и техникой работы на нем. Провести разделение смеси бензол-ацетон и дать качественную и количественную оценку полученной хроматограммы.

Принцип метода и расчеты по хроматограмме. В основе разделения веществ и расчета по хроматограмме методом газо-жидкостной хроматографии лежит распределение компонентов между подвижной фазой (газ) и тонким слоем жидкости, нанесенным на поверхность твердого носителя.

Качественный анализ смеси разделяемых веществ основан на определении показателей хроматограммы (времени удерживания, расстояния удерживания, ширины и высоты пика, ширины пика на половине его высоты).

Время удерживания (t) – время от момента ввода пробы в хроматограф до появления максимума пика на хроматограмме, расстояние удержания (l) – расстояние на хроматограмме от момента ввода пробы в хроматограф до момента появления пика на хроматограмме, W – ширина пика у основания, $W_{0,5}$ – ширина пика на середине высоты (h). Для равнобедренного треугольника $W_{0,5}$ = ½ W. Для оценки качества разделения компонентов смеси (А и В) рассчитывают величину R_s.

$$R_s = \frac{l(B) - l(A)}{W_{0,5}(A) + W_{0,5}(B)} = \frac{2\Delta l}{W(A) + W(B)},$$

где

l(A) и l(B) – расстояние удерживания компонентов А и В, мм;

W(A) и W(B) – ширина пиков у основания, мм;

$W_{0,5}$ (A) и $W_{0,5}$ (B) – ширина пиков компонентов А и В на середине их высоты, мм.

При $R_s > 1,5$ пики на хроматограмме не перекрываются, и разделение веществ считается хорошим. При значениях $R_s<0,8$ пики перекрываются, и разделение считается неудовлетворительным.

Для расчета массовой доли i-го компонента в смеси используют формулу:

$$W_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100\%.$$

Площадь пика приблизительно рассчитывают по формуле равнобедренного треугольника:

$$S_i = \frac{1}{2} \cdot W_i \cdot h_i,$$

где W_i – ширина пика i-го компонента у основания,

h_i – высота пика i-го компонента.

Точное измерение площади пиков производится интегратором хроматографа.

Ход работы

Хроматографирование анализируемой смеси проводится на газовом хроматографе в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. Длина хроматографической колонки 40 см.

Вначале хроматографируют стандарты (ацетон и бензол). Микрошприцом вводят в испаритель 0,5 мкл ацетона и получают хроматограмму, где имеется только один пик, соответствующий ацетону. Аналогично проводят хроматографию бензола. Рассчитывают для них по хроматограммам необходимые параметры (ℓ, W, h, $W_{0.5}$) и заносят их в таблицу.

Таблица 11. Результаты анализа хроматограммы

В-во	Расстояние удерживания, l, мм (стандарт)	Анализируемые смеси				
		Расстояние удерживания, l, мм	Ширина пика W, мм	Высота пика, h	Ширина пика на половине высоты $W_{0,5}$, мм	Коэфф. разделения,Rs
Ацетон (пик 1)						
Бензол (пик 2)						

В тех же условиях хроматографируют анализируемую задачу, в которой содержится оба компонента. Для этого 1 мкл анализируемой смеси вводят в испаритель хроматографа и получают хроматограмму с 2 пиками. Измеряют расстояние удерживания (l) обоих компонентов и данные заносят в таблицу.

Путем сравнения со стандартами по расстоянию удерживания идентифицируют соответствующие компоненты в смеси.

На полученной хроматограмме анализируемой смеси у обоих компонентов измеряют ширину пика у основания (W), ширину пика на половине высоты ($W_{0,5}$), высоту пика h.

На основании полученных данных рассчитывают степень разделения (R_s) и данные заносят в таблицу.

Для количественной оценки по высоте и ширине пика на половине высоты рассчитывают площадь пиков и массовую долю ацетона и бензола в смеси.

По величине R_s сделайте вывод о возможности разделения компонентов.

Лабораторная работа № 30. Потенциометрическое определение pH

Цель занятия. Изучить метод прямой потенциометрии, освоить работу с pH-метром, определить pH гидролизующейся соли и буферного раствора.

Ход работы

I. Приготовление раствора ацетата натрия и определение его pH.

Задание. Приготовить 50 мл 0,1М CH_3COONa.

1. Рассчитать навеску, необходимую для приготовления 50 мл 0,1М раствора CH_3COONa.
2. Взять на аналитических весах навеску ацетата натрия.
3. Приготовить раствор и перенести его в реактивную склянку.
4. Рассчитать поправочный коэффициент и точную концентрацию приготовленного раствора.
5. Измерить pH с помощью pH-метра в соответствии с инструкцией, приложенной к прибору, и сравнить полученное значение с теоретически рассчитанным.
6. Разведите раствор в 2 раза и измерьте pH получившегося раствора. Сделайте вывод о влиянии разбавления на степень гидролиза.

II. Приготовление ацетатного буферного раствора и определение его pH.

1. Приготовьте 50 мл буферного раствора. Для этого в коническую колбу отмерьте 25 мл 0,1М CH_3COOH и 25 мл 0,1М CH_3COONa.
2. Измерьте pH буферного раствора с помощью pH-метра и сравните полученное значение с теоретически рассчитанным.
3. Разведите раствор в 2 раза и измерьте его pH. Сделайте вывод о влиянии разбавления на величину pH буферного раствора.

Схема протокола:

1. Приготовление раствора ацетата натрия и определение его pH.

$m_{теор.}$ = … (расчет); $m_{пр.}$ = …;

К =…; C_M (ист) = 0,1М · К.

Составить уравнение гидролиза соли в молекулярном и ионном виде

$pH_{теор.} = 7 - \frac{1}{2} lg\ K_{к\text{-}ты} + \frac{1}{2} lg\ C_{соли}$;

$pH_{практ.}$ = …

Значение pH после разбавления

$pH_{теор.}$ = …;

$pH_{практ.}$ = …

Сделайте вывод о характере гидролиза соли и влияния разбавления.

2. Приготовление буферного раствора и определение его pH.

$pH_{теор.} = pK_{к\text{-}ты} - lg \frac{c_{к-ты}}{c_{соли}}$;

$pH_{практ} = \ldots$

Значение pH после разбавления:

$pH_{теор.} = \ldots$;

$pH_{практ.} = \ldots$

Сравните величины pH до разбавления и после и сделайте вывод о влиянии разбавления на величину pH буферного раствора.

Лабораторная работа № 31. Определение содержания новокаина в растворе методом потенциометрического титрования

Цель занятия. Ознакомиться с методом потенциометрического титрования, определением конечной точки титрования по этому методу. Определить содержание новокаина в препарате.

Принцип метода. Определение точки эквивалентности (конечной точки титрования) в методе титриметрического анализа основано на резком изменении величины ЭДС в конечной точке титрования.

Так как новокаин содержит первичную ароматическую аминогруппу, то при его определении используют в качестве титранта раствор нитрита натрия (см. лабораторную работу № 18).

Ход работы

Для определения используют гальванический элемент, состоящий из платинового индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Используют иономер и работу проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Для анализа готовят примерно 0,05 М раствор новокаина в 2 М хлороводородной кислоте. Для этого около 0,9 г (отвешивают точно на аналитических весах) переносят в колбу на 100 мл, добавляют 20-30 мл дистиллированной воды и 16,6 мл концентрированной хлороводородной кислоты (ρ=1,17 г/мл). Доводят до метки дистиллированной водой и переливают в коническую колбу.

В процессе определения проводят вначале ориентировочное титрование, когда добавляют большие объемы титранта и приблизительно определяют область резкого изменения ЭДС (скачок титрования), а затем – точное титрование, добавляя титрант по каплям и точно фиксируя конечную точку титрования.

Ориентировочное титрование. В химический стакан объемом 100 мл вносят 20 мл анализируемого раствора, 60 мл дистиллированной воды и 2 г бромида калия.

Электроды помещают в титруемый раствор так, чтобы они не касались стенок и дна стакана, опускают магнитный стержень и устанавливают ячейку в центре столика магнитной мешалки.

Прибор включают в режим милливольтметра для измерения положительных потенциалов (+мВ). Титруют 0,1 Н. раствором нитрита натрия, добавляя большие объемы, по 1 мл титранта, и после каждой добавленной порции измеряют величину ЭДС. Раствор в ячейке все время перемешивают с помощью магнитной мешалки.

Замечают объем добавленного титранта, после которого наблюдается резкое изменение ЭДС (скачок титрования), и затем добавляют еще несколько раз по 1 мл, чтобы убедиться, что при дальнейшем титровании изменение ЭДС будет незначительным.

По результатам ориентировочного титрования определяют объем титранта, после которого наблюдается скачок титрования. Очевидно, что этот объем близок к объему, соответствующему конечной точке титрования.

Например, если установлено, что добавление первых 8 мл титранта не сопровождалось резким изменением ЭДС и скачок титрования произошел где-то между 8 и 9 мл, то точное титрование следует начинать после добавления 8 мл титранта.

Точное титрование проводят аналогично ориентировочному, но техника добавления титранта несколько иная.

В чистый химический стакан, так же как и в первом случае, вносят 20 мл анализируемого раствора, 60 мл дистиллированной воды и 2 г бромида калия. В раствор помещают электроды, магнитный стержень и включают магнитную мешалку.

Вначале постепенно добавляют такой объем титранта, который на 1 мл меньше объема затраченного на начальный отрезок ориентировочного титрования, и измеряют ЭДС элемента. В приведенном выше примере объем добавленного титранта будет: 9-1=8 мл.

После этого титрование продолжают, добавляя из бюретки титрант по 2 капли, и измеряют ЭДС после добавления каждой порции. Отмечают скачок титрования и продолжают титрование, пока изменения ЭДС не станут незначительными. После окончания титрования рассчитывают общий объем добавленного титранта.

Расчет результатов анализа. По результатам точного титрования рассчитывают объем одной капли (V_0) и объем титранта, соответствующий конечной точке титрования (V). Расчет ведут по формулам:

$$V_0 = \frac{V_2 - V_1}{n}; \quad V = V_1(r + \frac{q}{2}) \cdot V_0,$$

где V_1 - объем титранта, после прибавления которого титрование продолжают по каплям, мл;

V_2 - объем титранта в конце титрования, мл;

n – общее число добавленных капель титранта;

r – число капель, добавленных до появления скачка титрования;

q – число капель титранта, составляющих часть раствора титранта, вызвавшую скачок титрования.

Пример результатов точного титрования приведен в таблице 8.

Таблица 12. Пример точного титрования

Объем титранта (капли)	*ЭДС (Е), мВ*	*ΔЕ, мВ*
8 мл	480	-
2 капли	480	0
4 капли	480	0
6 капель	481	1
8 капель	482	1
10 капель	484	2
12 капель	486	2
14 капель	501	15
16 капель	522	21
18 капель	561	39
20 капель	577	16
22 капли	584	7
24 капли	589	5
26 капель	593	4
28 капель	595	2
30 капель	597	2
9,2 мл		

Пользуясь данными таблицы, рассчитаем объем одной капли (V_0):

$$V_0 = \frac{9,2 - 8,0}{30} = 0,04\ мл,$$

и объем титранта, соответствующий конечной точке титрования:

$$V = 8 + (16 + \frac{2}{2}) \cdot 0,04 = 8,68\ мл.$$

Массовую долю новокаина в процентах (ω%) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{C_н \cdot V_1 \cdot M \cdot V_к \cdot 100}{V_n \cdot m},$$

где

$C_н$ – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/л;
V_1 – объем титранта, затраченный на точное титрование;
V_n – объем аликвотной доли раствора новокаина, мл;
$V_к$ – общий объем анализируемого раствора новокаина;
M – молярная масса новокаина (272,78 г/моль);
m – навеска препарата, содержащего новокаин, г.

Лабораторная работа № 32. Определение содержания нитратов в растворе с применением нитрат-селективного электрода

Цель занятия. Освоить метод прямой потенциометрии с использованием ион-селективных электродов для количественного определения вещества в растворе.

Принцип метода. Определение нитрат-ионов методом прямой потенциометрии, основанном на измерении электродвижущей силы гальванического элемента, в котором индикаторным электродом является NO_3^--селективный электрод, а электродом сравнения – хлор-серебряный или каломельный.

Ход работы

Для построения калибровочного графика готовят основной стандартный и несколько рабочих стандартных растворов.

Для приготовления основного стандартного раствора взвешивают на аналитических весах 10,1102 г нитрата калия, вносят в мерную колбу на 100 мл и доводят объем до метки. Полученный раствор имеет концентрацию нитрата калия (и, соответственно, NO_3^- - ионов) 1 моль/л.

Серию стандартных рабочих растворов готовят путем разведения из основного раствора. Для этого берут мерную колбу на 50 мл и 5 пронумерованных конических колб на 100 мл.

Для приготовления стандартного рабочего раствора № 1 в мерную колбу на 50 мл отмеряют 5 мл основного стандартного раствора и доводят объем до метки. Раствор имеет концентрацию ионов NO_3^- =$1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Затем 5 мл раствора № 1 переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят объем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор переливают в коническую колбу № 2. Концентрация ионов NO_3^- в нем равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Аналогичным образом готовят рабочие стандартные растворы № 3, № 4, № 5, имеющие концентрацию ионов NO_3^- соответственно: $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В химический стакан вместимостью 100 мл последовательно помещают рабочие стандартные растворы в порядке возрастания их концентрации. Индикаторный и хлорсеребряный электроды погружают в исследуемый раствор, опускают магнитный стержень и устанавливают ячейку в центр столика магнитной мешалки. Правильно установленные электроды не должны касаться стенок и дна стакана, а также магнитного стержня, применяемого для перемешивания раствора. Включают магнитную мешалку и измеряют ЭДС в соответствии с инструкцией, приложенной к иономеру. Результаты измерений заносят в таблицу 9.

Таблица 13. Данные для построения калибровочного графика

C_M	$1 \cdot 10^{-5}$ М	$1 \cdot 10^{-4}$ М	$1 \cdot 10^{-3}$ М	$1 \cdot 10^{-2}$ М	$1 \cdot 10^{-1}$ М
E, мВ					

По данным таблицы, на миллиметровой бумаге строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию нитрат-иона, а на оси ординат – величину ЭДС в милливольтах.

После измерения ЭДС стандартных растворов электроды промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой и погружают в анализируемый раствор. Измеряют величину ЭДС исследуемого раствора и по калибровочному графику находят его концентрацию.

Рекомендуемая литература

1. Государственная фармакопея Республики Беларусь (ГФ РБ II) : разработана на основе Европейской Фармакопеи : в 2 т. Т. 1. Общие методы контроля качества лекарственных средств / Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении ; ред. А. А. Шеряков. – Молодечно : Победа, 2012. – 1220 с.
2. Государственная фармакопея Республики Беларусь (ГФ РБ II) : разработана на основе Европейской Фармакопеи : в 2 т. Т. 2. Контроль качества субстанций для фармацевтического использования и лекарственного растительного сырья / Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении ; ред. С. И. Марченко. – Молодечно : Победа, 2016. – 1368 с.
3. Фармацевтический анализ лекарственных средств /под ред. В. А. Шаповаловой. – Харьков : Рубикон, 1995. – 400 с.
4. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебное пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – 2-е изд. – Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2020. – 542 с.
5. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по фармацевтическим и химическим специальностям / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание, 2021.– 360 с.
6. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : учебное пособие для студентов вузов / Я. И. Коренман, Р. П. Лисицкая ; Воронежская государственная технологическая академия. – Воронеж, 2002. – 408 с.
7. Лабораторная посуда [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://mybiblioteka.su/tom2/3-173703.html. – Дата доступа : 14.11.2015 г.
8. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : в 2-х кн. : учебник для студентов вузов по фармацевтическим и нехимическим специальностям. Кн. I. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – Москва : Высшая школа, 2003. – 616 с.
9. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : в 2-х кн. : учебник для студентов вузов по фармацевтическим и нехимическим спец. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – Москва : Высшая школа, 2003. – 559 с.
10. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа : практикум : учебное пособие для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности «Фармация» по дисциплине «Аналитическая химия» / Ю. Я. Харитонов, Д. Н. Джабаров, В. Ю. Григорьева. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 362 с.
11. Холод, В. М. Основы аналитической химии : учебное пособие для студентов вузов по специальности «Ветеринарная фармация» / В. М. Холод, Т. В. Пипкина, О. В. Господарик ; Витебская государственная академия ветеринарной медицины. – Витебск : ВГАВМ, 2014. – 299 с.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA																	VIIIA
1	1 **H** водород 1,00794	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2 **He** гелий 4,0026
2	3 **Li** литий 6,941	4 **Be** бериллий 9,0122											5 **B** бор 10,811	6 **C** углерод 12,011	7 **N** азот 14,007	8 **O** кислород 15,9994	9 **F** фтор 18,9984	10 **Ne** неон 20,1797
3	11 **Na** натрий 22,9898	12 **Mg** магний 24,305	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	13 **Al** алюминий 26,9815	14 **Si** кремний 28,086	15 **P** фосфор 30,9738	16 **S** сера 32,066	17 **Cl** хлор 35,452	18 **Ar** аргон 39,948
4	19 **K** калий 39,0983	20 **Ca** кальций 40,078	21 **Sc** скандий 44,956	22 **Ti** титан 47,87	23 **V** ванадий 50,942	24 **Cr** хром 51,996	25 **Mn** марганец 54,938	26 **Fe** железо 55,845	27 **Co** кобальт 58,933	28 **Ni** никель 58,693	29 **Cu** медь 63,546	30 **Zn** цинк 65,39	31 **Ga** галлий 69,723	32 **Ge** германий 72,61	33 **As** мышьяк 74,922	34 **Se** селен 78,96	35 **Br** бром 79,904	36 **Kr** криптон 83,80
5	37 **Rb** рубидий 85,468	38 **Sr** стронций 87,62	39 **Y** иттрий 88,906	40 **Zr** цирконий 91,224	41 **Nb** ниобий 92,906	42 **Mo** молибден 95,94	43 **Tc** технеций [98]	44 **Ru** рутений 101,07	45 **Rh** родий 102,905	46 **Pd** палладий 106,42	47 **Ag** серебро 107,868	48 **Cd** кадмий 112,411	49 **In** индий 114,82	50 **Sn** олово 118,71	51 **Sb** сурьма 121,76	52 **Te** теллур 127,60	53 **I** иод 126,904	54 **Xe** ксенон 131,29
6	55 **Cs** цезий 132,905	56 **Ba** барий 137,327	57* **La** лантан 138,906	72 **Hf** гафний 178,46	73 **Ta** тантал 180,948	74 **W** вольфрам 183,84	75 **Re** рений 186,207	76 **Os** осмий 190,23	77 **Ir** иридий 192,22	78 **Pt** платина 195,08	79 **Au** золото 196,967	80 **Hg** ртуть 200,59	81 **Tl** таллий 204,383	82 **Pb** свинец 207,2	83 **Bi** висмут 208,980	84 **Po** полоний [209]	85 **At** астат [210]	86 **Rn** радон [202]
7	87 **Fr** франций [223]	88 **Ra** радий [226]	89** **Ac** актиний [227]	104 **Rf** резерфордий [261]	105 **Db** дубний [262]	106 **Sg** сиборгий [266]	107 **Bh** борий [264]	108 **Hs** хассий [269]	109 **Mt** мейтнерий [268]	110 **(Uun)** [271]	111 **(Uuu)** [272]	112 **(Uub)** [277]	113 **(Uut)** [282]	114 **(Uuq)** [285]		116 **(Uuh)** [289]		118 **(Uuo)** [293]
					*ЛАНТАНИДЫ													
					58 **Ce** церий 140,115	59 **Pr** празеодиум 140,115	60 **Nb** неодим 144,24	61 **Pm** прометий 144,913	62 **Sm** самарий 150,36	63 **Eu** европий 151,965	64 **Gd** гадолиний 157,25	65 **Tb** тербий 158,925	66 **Dy** диспрозий 162,5	67 **Ho** гольмий 164,93	68 **Er** эрбий 167,26	69 **Tm** тулий 168,934	70 **Yb** иттербий 173,04	71 **Lu** лютеций 174,967
					**АКТИНИДЫ													
					90 **Th** торий 232,038	91 **Pa** протактиний 231,035	92 **U** уран 238,028	93 **Np** нептуний 237,048	94 **Pu** плутоний 244,064	95 **Am** америций 243,061	96 **Cm** кюрий 247,07	97 **Bk** берклий 247,07	98 **Cf** калифорний 251,079	99 **Es** эйнштейний 252,083	100 **Fm** фермий 257,095	101 **Md** менделевий 258,099	102 **No** нобелий 259,1	103 **Lr** лоуренсий 260,105

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

Анионы	Катионы																
	H^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ag^+
OH^-		Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	–
F^-	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	–	М	Р	М	М	Р
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Н
I^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	–	Н	Р	Р	Р	–	Н
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	М	–	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	–	Н
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	–	–	–	Н	–	Н
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO_2^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	–	–	–	–	–	–	–	М
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	–	Н
SiO_3^{2-}	Н	Р	Р	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–	Н	–	–
$HCOO^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Электрохимический ряд активности металлов

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Mo Sn Pb *(H₂)* Cu Hg Ag Pt Au

Номенклатура кислот и соответствующих им солей

Кислоты		Анион	
формула	название	формула	название
HF	фтороводородная (плавиковая)	F^-	фторид
HCl^*	хлороводородная (соляная)	Cl^-	хлорид
HBr^*	бромоводородная	Br^-	бромид
HI^*	иодоводородная	I^-	иодид
HNO_2	азотистая	NO_2^-	нитрит
HNO_3^*	азотная	NO_3^-	нитрат
$HClO$	хлорноватистая	ClO^-	гипохлорит
$HClO_2$	хлористая	ClO_2^-	хлорит
$HClO_3^*$	хлорноватая	ClO_3^-	хлорат
$HClO_4^*$	хлорная	ClO_4^-	перхлорат
$HMnO_4^*$	марганцевая	MnO_4^-	перманганат
CH_3COOH	уксусная	CH_3COO^-	ацетат
H_2S	сероводородная	HS^- S^{2-}	гидросульфид сульфид
H_2SO_3	сернистая	HSO_3^- SO_3^{2-}	гидросульфит сульфит
$H_2SO_4^*$	серная	HSO_4^- SO_4^{2-}	гидросульфат сульфат
H_2CO_3	угольная	HCO_3^- CO_3^{2-}	гидрокарбонат карбонат
H_2SiO_3	кремниевая	$HSiO_3^-$ SiO_3^{2-}	гидросиликат силикат
$H_2S_2O_3$	тиосерная	$S_2O_3^{2-}$	тиосульфат
HCN	циановодородная (синильная)	CN^-	цианид
$HSCN$	тиоциановодородная	SCN^-	тиоцианат
H_3PO_4	ортофосфорная	$H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} PO_4^{3-}	дигидрофосфат гидрофосфат фосфат
HIO	иодноватистая	IO^-	гипоиодит
HIO_3^*	иодноватая	IO_3^-	иодат
HIO_4^*	иодная	IO_4^-	периодат
$HBrO$	бромноватистая	BrO^-	гипобромит
$HBrO_3^*$	бромноватая	BrO_3^-	бромат
H_2SeO_3	селенистая	SeO_3^{2-}	селенит
$H_2MnO_4^*$	марганцовистая	MnO_4^{2-}	манганат
$H_4P_2O_7$	пирофосфорная	$P_2O_7^{4-}$	пирофосфат
* отмечены кислоты – сильные электролиты			

Растворимость веществ в воде

Вещество	Формула	°C	Растворимость, г/100 мл
Азотная кислота	HNO_3	20	∞
Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3$	0	31,3
Хлорид алюминия	$AlCl_3$	15	69
Нитрат аммония	NH_4NO_3	0	118
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$	0	71
Дихромат аммония	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	15	30,8
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	15	5,6
Карбонат бария	$BaCO_3$	20	0,002
Нитрат бария	$Ba(NO_3)_2$	20	8,7
Сульфат бария	$BaSO_4$	15	0,0002
Хлорид железа (II)	$FeCl_2$	10	64,4
Хлорид железа (III)	$FeCl_3$	10	74,4
Бромид калия	KBr	15	62,5
Иодид калия	KI	15	140
Карбонат калия	K_2CO_3	20	112
Нитрат калия	KNO_3	20	31,6
Перманганат калия	$KMnO_4$	20	6,38
Сульфат калия	K_2SO_4	0	6,85
Хлорид калия	KCl	20	34,2
Тиосульфат натрия	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	0	47,4
Хлорид натрия	NaCl	20	36,0
Хлорид ртути (I)	HgCl	18	0,0002
Хлорид ртути (II)	$HgCl_2$	20	6,5
Сульфат свинца (II)	$PbSO_4$	0	0,003
Хлорид свинца (II)	$PbCl_2$	0	0,67
Серная кислота	H_2SO_4	20	∞
Бромид серебра	AgBr	20	0,058
Иодид серебра	AgI	10	0,063
Хлорид серебра	AgCl	10	0,049
Карбонат стронция	$SrCO_3$	18	0,001
Нитрат стронция	$Sr(NO_3)_2$	0	40
Хлорид стронция	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	20	52,9
Карбонат цинка	$ZnCO_3$	15	0,001
Нитрат цинка	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	20	184
Сульфат цинка	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	20	96,5
Хлорид цинка	$ZnCl_2$	25	432
Цианид калия	KCN	15	120
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$	15	0,17
Карбонат кальция	$CaCO_3$	15	0,002

Растворимость веществ в воде

Вещество	Формула	°С	Растворимость, г/100 мл
Сульфат кальция	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	25	0,24
Фосфат кальция	$Ca_3(PO_4)_2$	0	0,002
Хлорид кальция	$CaCl_2$	20	59,5
Карбонат магния	$MgCO_3$	0	0,0106
Нитрат магния	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	20	42
Сульфат магния	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	18	71
Хлорид магния	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	20	167
Карбонат марганца (II)	$MnCO_3$	20	0,0065
Сульфат марганца (II)	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	25	105
Хлорид марганца (II)	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0	151
Нитрат меди (II)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	8	138
Сульфат меди (II)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0	20,7
Хлорид меди (II)	$CuCl_2$	20	70,6
Ацетат натрия	CH_3COONa	0	119
Гидрофосфат натрия	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	0	82,5
Гидроксид натрия	NaOH	50	42
Иодид натрия	NaI	0	159
Карбонат натрия	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	0	21,5
Сульфат натрия	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	20	19,4

Плотности растворов оснований

Содержание оснований, %	Плотность растворов, г/см^3 (15°С)		
	KOH	NaOH	$NH_3 \cdot H_2O$
4	1,033	1,046	0,983
8	1,065	1,092	0,967
12	1,100	1,137	0,953
16	1,137	1,181	0,939
20	1,176	1,225	0,926
24	1,217	1,268	0,913
28	1,263	1,310	0,903
32	1,310	1,352	0,893
36	1,358	1,395	0,884
40	1,411	1,437	
44	1,460	1,478	
48	1,511	1,519	
52	1,564	1,560	
56	1,616	1,601	
60	-	1,643	

Плотности растворов кислот

Содержание кислот,%	Плотность растворов, г/см^3 (15°C)			
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	CH_3COOH
4	1,027	1,022	1,019	1,0052
8	1,055	1,044	1,039	1,0113
12	1,083	1,068	1,059	1,0171
16	1,112	1,093	1,079	1,0228
20	1,143	1,119	1,100	1,0284
24	1,174	1,145	1,121	1,0337
28	1,205	1,171	1,142	1,0388
32	1,233	1,198	1,163	1,0436
36	1,273	1,225	1,183	1,0481
40	1,307	1,251		1,0523
44	1,342	1,277		1,0562
48	1,380	1,303		1,0598
52	1,419	1,328		1,0631
56	1,460	1,351		1,0660
60	1,503	1,373		1,0685
64	1,547	1,394		1,0707
68	1,594	1,412		1,0725
72	1,640	1,429		1,0740
76	1,687	1,445		1,0747
80	1,732	1,460		1,0748
84	1,776	1,474		1,0742
88	1,808	1,486		1,0726
92	1,830	1,496		1,0696
96	1,840	1,504		1,0644
100	1,838	1,522		1,0553

Константы диссоциации кислот и оснований, $К_д$ (25°С)

Название кислоты	Формула	$К_д$
Азотистая	HNO_2	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
Борная	H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
Бромноватистая	HBrO	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$
Иодноватистая	HIO	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$
Муравьиная	HCOOH	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая, $К_1$	H_3AsO_4	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$
Мышьяковистая, $К_1$	H_3AsO_3	$5{,}1 \cdot 10^{-10}$
Пероксид водорода, $К_1$	H_2O_2	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$
Селенистая, $К_1$	H_2SeO_3	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
$К_2$		$4{,}8 \cdot 10^{-9}$
Селеновая, $К_2$	H_2SeO_4	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
Селеноводородная, $К_1$	H_2Se	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
$К_2$		$1{,}0 \cdot 10^{-11}$
Серная, $К_2$	H_2SO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая, $К_1$	H_2SO_3	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
$К_2$		$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная, $К_1$	H_2S	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
$К_2$		$1{,}3 \cdot 10^{-13}$
Угольная, $К_1$	$CO_2(aq) + H_2O$	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$
$К_2$		$4{,}8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная (орто), $К_1$	H_3PO_4	$7{,}6 \cdot 10^{-2}$
$К_2$		$6{,}2 \cdot 10^{-8}$
$К_3$		$4{,}2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая	HClO	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
Хромовая, $К_1$	H_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$
$К_2$		$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
Циановодородная	HCN	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая, $К_1$	$H_2C_2O_4$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$
$К_2$		$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид бария, $К_2$	$Ba(OH)_2$	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$
Гидроксид кальция, $К_2$	$Ca(OH)_2$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид лития	LiOH	$6{,}8 \cdot 10^{-1}$
Гидроксид свинца (II), $К_1$	$Pb(OH)_2$	$9{,}55 \cdot 10^{-4}$
$К_2$		$3{,}00 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид серебра	AgOH	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид цинка, $К_1$	$Zn(OH)_2$	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$
$К_2$		$1{,}5 \cdot 10^{-9}$

Произведение растворимости (ПР)

Вещество	Формула	ПР
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-32}$
Сульфат бария	$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
Карбонат бария	$BaCO_3$	$5{,}1 \cdot 10^{-9}$
Хромат бария	$BaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид железа (III)	$Fe(OH)_3$	$3{,}2 \cdot 10^{-38}$
Сульфид железа (II)	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Сульфид кадмия	CdS	$7{,}9 \cdot 10^{-27}$
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$
Гидрофосфат кальция	$CaHPO_4$	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$
Фосфат кальция	$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-29}$
Карбонат кальция	$CaCO_3$	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$
Сульфат кальция	$CaSO_4$	$9{,}1 \cdot 10^{-6}$
Гидроксид лития	$LiOH$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
Гидроксид магния	$Mg(OH)_2$	$1{,}12 \cdot 10^{-11}$
Сульфид меди (II)	CuS	$6{,}3 \cdot 10^{-36}$
Гидроксид никеля	$Ni(OH)_2$	$3{,}16 \cdot 10^{-16}$
Сульфид ртути (II)	HgS	$1{,}6 \cdot 10^{-52}$
Сульфат свинца (II)	$PbSO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
Сульфид свинца (II)	PbS	$2{,}5 \cdot 10^{-27}$
Иодид свинца (II)	PbI_2	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$
Хлорид свинца (II)	$PbCl_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
Бромид серебра	$AgBr$	$5{,}3 \cdot 10^{-13}$
Иодид серебра	AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$
Сульфид серебра	Ag_2S	$6{,}3 \cdot 10^{-50}$
Хлорид серебра	$AgCl$	$1{,}78 \cdot 10^{-10}$
Сульфат стронция	$SrSO_4$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид цинка	$Zn(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-18}$
Сульфид цинка	ZnS	$1{,}6 \cdot 10^{-24}$

Устойчивость комплексных ионов в водных растворах

Состав комплексных ионов	$K_{нест}$	$K_{уст} = 1/K_{нест}$	°C
$[AgCl_2]^-$	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}74 \cdot 10^{5}$	
$[Ag(CN)_2]^-$	$8{,}0 \cdot 10^{-22}$	$1{,}25 \cdot 10^{21}$	18
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9{,}31 \cdot 10^{-8}$	$1{,}07 \cdot 10^{7}$	30
$[Ag(S_2O_3)]^-$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	$6{,}66 \cdot 10^{8}$	20
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$3{,}5 \cdot 10^{-14}$	$2{,}85 \cdot 10^{13}$	20
$[Au(CN)_2]^-$	$5{,}0 \cdot 10^{-39}$	$2{,}00 \cdot 10^{38}$	-
$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}36 \cdot 10^{5}$	30
$[Co(CN)_6]^{4-}$	$0{,}81 \cdot 10^{-19}$	$1{,}23 \cdot 10^{19}$	
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7{,}75 \cdot 10^{-6}$	$1{,}29 \cdot 10^{5}$	30
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$3{,}1 \cdot 10^{-33}$	$3{,}22 \cdot 10^{32}$	30
$[Cu(NH_3)_2]^+$	$1{,}35 \cdot 10^{-11}$	$7{,}40 \cdot 10^{10}$	30
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}14 \cdot 10^{-13}$	$4{,}67 \cdot 10^{12}$	30
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^{-35}	10^{35}	18
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10^{-42}	10^{42}	18
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}12 \cdot 10^{-8}$	$8{,}92 \cdot 10^{7}$	30
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}86 \cdot 10^{-9}$	$5{,}37 \cdot 10^{8}$	30
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3{,}46 \cdot 10^{-10}$	$2{,}89 \cdot 10^{9}$	30

Учебное издание

Холод Валерий Михайлович,
Пипкина Татьяна Владимировна,
Господарик Ольга Викторовна

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Ответственный за выпуск В. П. Баран
Технический редактор Е. А. Алисейко
Компьютерный набор А. Н. Беляева
Компьютерная верстка Е. В. Морозова
Корректор Е. В. Морозова

Подписано в печать 17.09.2024. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 8,50. Уч.-изд. л. 5,66. Тираж 60 экз. Заказ 2516.

Издатель:
учреждение образования «Витебская ордена «Знак Почета»
государственная академия ветеринарной медицины».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/ 362 от 13.06.2014.
Ул. 1-я Доватора, 7/11, 210026, г. Витебск.
Тел.: (0212) 48-17-70.
E-mail: rio@vsavm.by
http://www.vsavm.by