

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие для вузов

Составители:
Т.А. Крысанова,
И.В. Шкутина

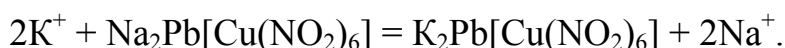
Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2011

Содержание

I. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	5
Лабораторная работа № 1. Качественный анализ катионов I–VI аналитических групп	8
1.1. Аналитические реакции катионов первой группы по кислотно-основной классификации: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	8
1.2. Аналитические реакции катионов второй группы по кислотно-основной классификации: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	10
1.3. Аналитические реакции катионов третьей группы по кислотно-основной классификации: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	12
1.4. Аналитические реакции катионов четвертой группы по кислотно-основной классификации: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+}	14
1.5. Аналитические реакции катионов пятой группы по кислотно-основной классификации: Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	17
1.6. Аналитические реакции катионов шестой группы по кислотно-основной классификации: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	21
Лабораторная работа № 2. Качественный анализ анионов I–III аналитических групп	25
2.1. Аналитические реакции анионов первой группы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	25
2.2. Аналитические реакции анионов второй группы: Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	29
2.3. Аналитические реакции анионов третьей группы: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	32
II. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	35
1. Гравиметрический метод анализа	35
Лабораторная работа № 3. Определение содержания сухого вещества в лекарственном растительном материале	37
2. Титриметрический анализ	39
2.1. Кислотно-основное титрование (протолитометрия)	42
Лабораторная работа № 4. Приготовление первичных и стандартизация вторичных стандартных растворов	43
2.2. Комплексонометрия	46
Лабораторная работа № 5. Стандартизация раствора Трилона Б	49
Лабораторная работа № 6. Определение общей жесткости воды	51
2.3. Окислительно-восстановительное титрование (Оксредметрия)	52
Лабораторная работа № 7. Стандартизация раствора перманганата калия	54
Лабораторная работа № 8. Определение содержания железа в растворе	55
III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	57
3.1. Спектральные методы анализа	58
Лабораторная работа № 9. Определение меди (II) в растворе в виде аммиачного комплексного соединения методом абсорбционно-молекулярной спектроскопии	61
3.2. Электрохимические методы анализа. Потенциометрия. Электродные потенциалы. Электроды индикаторные и электроды сравнения	63

Микрориссталлоскопические реакции – реакции образования осадков, состоящих из кристаллов характерной формы, цвета (тетраэдрические, призматические, в форме куба).

Ионы калия при реакции в нейтральных или уксуснокислых растворах с раствором гексанитрокупратом (II) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ образуют характерные черные кубические кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:



Образование соединений, люминесцирующих в растворах

Иногда в качественном анализе используются аналитические реакции, продукты которых люминесцируют при облучении их ультрафиолетовым или видимым светом. При этом наблюдается окрашенное свечение раствора. Например, при реакции катиона Li^+ с 8-оксихинолином наблюдается излучение голубого цвета.

Пирохимические реакции – реакции сплавления, нагрев на древесном угле, в пламени газовой горелки. Наиболее употребительной реакцией является окрашивание пламени. Например, натрий окрашивает пламя в желтый цвет, калий – фиолетовый, барий – желто-зеленый и др.

Аналитические реакции могут быть:

- **специфическими;**
- **селективными;**
- **групповыми.**

Специфическая – реакция, при которой в данных условиях с реагентами взаимодействует и дает сигнал только один компонент.

Например, реакция обнаружения иона аммония NH_4^+ действием щелочи при нагревании, $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

В аналитической химии чаще применяются **селективные**, или *избирательные реакции*, в которых с реагентом взаимодействует и дает одинаковый или сходный сигнал ограниченное число компонентов (например, реакция Sb^{3+} , Ti^{3+} с бриллиантовым зеленым). Степень селективности реакции тем больше, чем меньше число ионов, с которыми реагент дает положительный эффект.

Групповая – реакция, при которой с реагентом в данных условиях взаимодействует целая группа компонентов. Применяемый в таких условиях реагент называется *групповым*. Групповые реагенты и реакции позволяют обнаружить ионы определенной аналитической группы.

Применение групповых реагентов привело к созданию серии аналитических классификаций катионов и анионов. Однако не существует такой классификации катионов, которая охватывала бы все известные катионы металлов и анионы. Наиболее распространенными на сегодняшний момент являются **кислотно-основная классификация катионов**, основанная на

использовании некоторых свойств элементов (отношение их к кислотам и щелочам, амфотерность гидроксидов, способность элементов к комплексообразованию) (табл. 1) и *классификация анионов*, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра (табл. 2).

Таблица 1

Кислотно-основная классификация катионов по группам

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Отсутствует
II	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}(\text{I}), \text{Pb}^{2+}$	Раствор HCl (2 М)
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Раствор H_2SO_4 (1 М)
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Раствор NaOH или KOH (2М), иногда в присутствии H_2O_2
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}$	Раствор NaOH (2М) или раствор NH_3 (25%-й)
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Hg}^{2+}(\text{II}), \text{Ni}^{2+}$	Раствор NH_3 (25%-й)

Таблица 2

Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}(\text{BO}_2^-), \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-}, \text{F}^-$	Раствор BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде
II	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BrO}_3^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{S}^{2-}$	Раствор AgNO_3 в разбавленной HNO_3
III	$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ и др.	Отсутствует

Фармакопейный анализ – это контроль качества лекарственного сырья и любых лекарственных форм (порошков, таблеток, микстур, суппозиторов и др.) с использованием фармакопейных реакций и методов анализа, проводимый в соответствии с требованиями Фармакопеи. *Фармакопейными* называются реакции, включенные в качестве обязательных или рекомендуемых в Государственные или Европейские Фармакопеи, в фармакопейные или временные фармакопейные статьи.

Ионы можно открывать непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора (порядок открывания ионов не имеет значения) – ***дробный анализ***. Если ионы мешают определению друг друга, то используют последовательность проведения реакций (ионы из смеси выделяются целыми группами, пользуясь тем, что к действию некоторых реактивов группы ионов относятся одинаково) – ***систематический анализ***.

Лабораторная работа № 1

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ I–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Катионы металлов в соответствии с кислотно-основной классификацией подразделяют на шесть аналитических групп (см. таблицу 1).

1.1. Аналитические реакции катионов первой группы по кислотно-основной классификации: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+

В первой аналитической группе групповой реагент отсутствует.

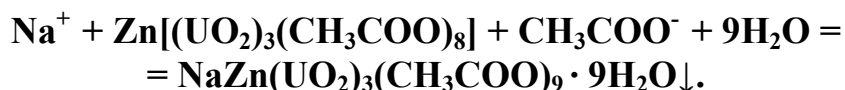
Аналитические реакции катиона Li^+

Окрашивание пламени газовой горелки. Летучие соли лития (LiCl , LiNO_3) окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет.

Методика. На платиновой или нихромовой проволочке вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов хлорида или нитрата лития.

Аналитические реакции катиона Na^+

Реакция с цинкуранилацетатом (фармакопейная). Катионы натрия дают с цинкуранилацетатом $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ в уксуснокислом растворе желтый кристаллический осадок натрийцинкуранилацетата $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нерастворимый в уксусной кислоте:



Методика. На предметное стекло наносят каплю раствора NaCl , слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата. Через 2–3 мин наблюдают образование желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов.

Окрашивание пламени газовой горелки соединениями натрия (фармакопейный тест). Соли и другие соединения натрия окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет.

Методика. На нихромовой либо платиновой проволочке вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли натрия.

Аналитические реакции катиона K^+

Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия (фармакопейная). Катионы калия в достаточно концентрированных растворах в уксуснокислой ($\text{pH} \approx 3$) или нейтральной среде образуют с растворимым в воде