

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра аналитической химии

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Модуль 1

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА АНАЛИЗА КАТИОНОВ
I–VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП**
(конспект)

Смысловой модуль 1

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

для студентов 2 курса фармацевтического факультета
заочной формы обучения
специальностей «Фармация»
и «Технология парфюмерно-косметических средств»

Запорожье 2014

Учебно-методическое пособие **составили:**

доктор фармацевтических наук, профессор **С. А. Васюк**;
кандидат фармацевтических наук **А. С. Коржова**.

Рецензенты:

доктор фармацевтических наук, профессор, профессор кафедры фармацевтической химии **С. И. Коваленко**;
доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой токсикологической и неорганической химии **А. И. Панасенко**.

Качественный анализ. Смысловой модуль 1. Теория и практика анализа катионов I-VI аналитических групп (конспект) : учебно-методическое пособие для студентов 2 курса заочной формы обучения специальностей «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств»/ сост. С. А. Васюк, А. С. Коржова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2014. – 39 с.

*Утверждено на заседании Центрального методического совета
Запорожского государственного медицинского университета
(протокол №5 от 22.05.2014 г.)*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия изучается согласно утвержденной типовой программы 2010 года для студентов ВУЗов III-IV уровней аккредитации Украины для специальностям 7.12020101 – «Фармация» и 7.12020104 – «Технология парфюмерно-косметических средств», соответственно образовательно-квалификационной характеристики и образовательно-профессиональной программы подготовки специалистов, утвержденных приказом МОН Украины от 16.04.2003 года № 239.

Обучение осуществляется в соответствии с учебными планами подготовки специалистов по специальностям «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств», утвержденными приказами МЗ Украины № 931 и № 932 от 07.12.2009 г.

Согласно учебного плана аналитическую химию изучают в III и IV семестрах.

Программа дисциплины структурирована на 3 модуля: модуль 1 – «Качественный анализ», модуль 2 – «Количественный анализ», модуль 3 – «Инструментальные методы анализа».

Модуль 1 состоит из трех смысловых модулей:

1. Теория и практика анализа катионов I–III аналитических групп.
2. Теория и практика анализа катионов IV–IV аналитических групп.
3. Теория и практика анализа анионов. Анализ смеси сухих солей.

ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Основные понятия аналитической химии

Аналитическая химия – это раздел химической науки о методах и приемах качественного и количественного анализа вещества.

Аналитическая химия включает три раздела: *качественный химический анализ*, *количественный химический анализ* и *инструментальные* (физические и физико-химические) методы анализа. Выделение инструментальных методов анализа в самостоятельный раздел аналитической химии до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

Качественный химический анализ – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный химический анализ – это определение количественного состава вещества, то есть установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа – методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

По сложности анализируемого объекта различают *элементный, функциональный, молекулярный, фазовый* анализ вещества.

Вещества анализируют с помощью различных методов. Применяют *химические, инструментальные и биологические* методы анализа. *Химические методы* основаны на использовании химических реакций, эффект анализа наблюдается визуально. В *инструментальных методах*

применяют аналитические приборы, регистрирующие физические свойства веществ или изменение свойств. Инструментальные методы делят на две группы: физические и физико-химические. Физическими методами измеряют физические свойства веществ – вращение плоскости поляризации, преломление светового луча в растворе, оптические спектры веществ и др. При использовании физических методов химическая реакция не проводится. В физико-химических методах анализа наблюдают изменения свойств, происходящие в ходе химической реакции. *Биологические методы* применяют в анализе биологически-активных веществ. Например, антибиотики анализируют по их способности останавливать рост микроорганизмов.

Аналитические признаки веществ и аналитические реакции

При проведении качественного и количественного анализа используют *аналитические признаки веществ* и *аналитические реакции*.

Аналитические признаки – такие свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов. К аналитическим признакам относятся цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением и др.

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

По характеру химического взаимодействия в аналитической химии выделяют следующие типы химических реакций:

1. Кислотно-основные реакции, связанные с переносом иона водорода.

2. Окислительно-восстановительные реакции, связанные с переносом электрона.
3. Реакции осаждения.
4. Реакции комплексообразования, связанные с переносом электронных пар с образованием донорно-акцепторных связей.

Способы выполнения аналитических реакций

Аналитические реакции могут выполняться «сухим» и «мокрым» путем.

При выполнении реакции «сухим» путем исследуемое вещество и реагенты берут в твердом виде и обычно осуществляют реакцию, нагревая их до высокой температуры. При выполнении реакции «мокрым» путем наблюдают взаимодействие исследуемого вещества и реагентов в растворе.

К числу реакций, выполняемых «сухим» путем, относятся реакции *окрашивания пламени* солями некоторых металлов, образование *окрашенных перлов* и т. д.

Перечисленные методы называются *пирохимическими*. Иногда применяется также *метод растирания* исследуемого твердого вещества с каким-либо твердым реактивом.

Чаще в качественном анализе применяют реакции, выполняемые «мокрым» путем. К ним относятся: *пробирочные* (цветные, газовыделительные, осадочные), *микрористаллоскопические* (выполняются на предметном стекле), *капельные* (выполняются на полоске фильтровальной бумаги, часовом стекле).

Типы аналитических реакций и реагентов

Аналитические реакции и реагенты подразделяют на *специфические*, *избирательные или селективными* и *общие*.

Реакции и реагенты, дающие возможность открывать данный ион в присутствии других, называют *специфичными*.

Аналитические реагенты, взаимодействующие с ограниченным числом ионов, называются *избирательными или селективными*. Чем меньше число ионов, вступающих в реакцию с данным реагентом, тем более избирательным является этот реагент. *Групповые* реагенты и реакции (частный случай селективных) позволяют обнаруживать и отделять ионы определенной аналитической группы.

Общие реагенты взаимодействуют с очень большим количеством ионов.

Качественный химический анализ включает *дробный и систематический* анализ.

КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ ПО ГРУППАМ

Аналитическая классификация катионов по группам базируется на химических свойствах катионов и тесно связана с их электронным строением и положением соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. В основу той или иной аналитической классификации положены их сходство или различие по отношению к действию определенных аналитических реагентов и свойства образующихся продуктов аналитических реакций.

Кислотно-основная классификация катионов по группам основана на использовании в качестве групповых реагентов водных растворов кислот и оснований. По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть групп:

| Группа | Катионы | Групповой реагент |
|---------------------|--|--|
| I (растворимая) | K^+ , Na^+ , NH_4^+ | Нет |
| II (хлоридная) | Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} | 2 М раствор HCl |
| III (сульфатная) | Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} | 1 М раствор H_2SO_4 |
| IV (амфолитная) | Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{III} , As^V , Sn^{2+} , Sn^{IV} | 2 М раствор NaOH в присутствии H_2O_2 |
| V (гидроксидная) | Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^V | 2 М раствор NaOH или 25 % раствор аммиака |
| VI (аммиакатная) | Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} | 25 % раствор аммиака |

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Предмет и задачи аналитической химии. Основные понятия аналитической химии.
2. Принципы и методы качественного анализа. Классификация методов анализа.
3. Что понимают под аналитическими признаками веществ?
4. Какие реакции называют аналитическими? Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Какого типа реакции используют в качественном анализе?
5. Способы выполнения аналитических реакций.
6. Типы аналитических реакций и реагентов. Что такое групповой реагент?
7. Понятие дробного анализа и систематического хода анализа. В чем отличие дробного анализа от систематического?

8. Характеристика чувствительности аналитических реакций (предельное разбавление, предельная концентрация, минимальный объем предельно разбавленного раствора, предел обнаружения (открываемый минимум).
9. Различные аналитические классификации катионов по группам.
10. Кислотно-основная классификация катионов по группам (на чем основана, какие вещества применяются в качестве групповых реагентов).
11. Дайте общую характеристику катионов I аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+). Раскройте связь аналитических свойств катионов с электронным строением и положением в периодической системе Д. И. Менделеева соответствующих элементов. Что объединяет катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ в одну аналитическую группу? Почему на катионы I аналитической группы нет группового реагента?
12. Качественные реакции обнаружения катионов I аналитической группы и условия их проведения (см. п. 6).

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Предельная концентрация ионов Hg^{2+} в растворе равна 1:25000.

Минимальный объем исследуемого раствора, необходимый для открытия ртути(II) в виде тетратиоцианомеркурата(II) кобальта $Co[Hg(SCN)_4]$, равен 0,001 мл. Вычислите открываемый минимум.

Задача 2. При определении микропримесей ионов никеля Ni^{2+} в водных растворах экстракционно-фотометрическим методом предельное разбавление раствора по ионам никеля равно $6,25 \cdot 10^6$ мл/г. Определите предельную концентрацию и молярную концентрацию предельно разбавленного раствора.

Задача 3. Вычислите предельные концентрации ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} , если предельное отношение ионов $Zn^{2+}:Fe^{3+}$ равно 1:200, а открываемый минимум ионов цинка равен 0,1 мкг. Реакция протекает с каплей исследуемого раствора объемом 0,05 мл при добавлении к ней тетрацио-цианомеркурата(II) аммония.

Литература:

1. Алексеев В. Н. Качественный анализ. – М. : Химия, 1972. – С. 9-32, 39-58, 121-131, 140-147.
2. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа: Пер. с нем. – М. : Мир, 1997. – С. 14-20.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2002. – С. 4-24.
5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М. : Высшая школа, 1982. – С. 5-20, 149-166, 183-185.
6. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М. : Высшая школа, 2001. – С. 6-22, 288-291, 320-326, 344-353.

Характерные реакции катионов I аналитической группы

Реакции K^+ -ионов

1. *Реакция с гидротартратом натрия или винной кислотой*
2. *Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия*
3. *Реакция с гексанитрокупратом(II) свинца и натрия (микрористаллоскопическая)*

4. Реакция окрашивания пламени

Реакции Na^+ -ионов

- 1. Реакция с цинкуранилацетатом (микрористаллоскопическая)***
- 2. Реакция с гексагидроксоантимонатом(V) калия***
- 3. Реакция с метоксифенилуксусной кислотой***
- 4. Реакция окрашивания пламени***

Реакции NH_4^+ -ионов

- 1. Реакция с гидроксидами щелочных металлов***
- 2. Реакция с реактивом Несслера***
- 3. Удаление NH_4^+ -ионов***

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы;

– тесты.

НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сильные и слабые электролиты

Электролиты – это вещества, способные распадаться (диссоциировать) на ионы в растворах вследствие взаимодействия с молекулами растворителя (теория Сванте Августа Аррениуса, 1883-1887 г.).

Количественной оценкой процесса диссоциации является *степень диссоциации* α , которая представляет собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы к общему числу молекул вещества, введенных в раствор:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс.}}}{n_{\text{исх.}}} \cdot 100\%$$

По способности к диссоциации электролиты делятся на *сильные и слабые*.

Состояние сильных электролитов в растворах. Активность.

Коэффициент активности

Согласно теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля сильные электролиты ионизированы в растворе полностью, в связи с этим они *не подчиняются закону действующих масс и не имеют констант ионизации*.

Для оценки влияния межйонных сил на реакционную способность сильных электролитов в растворах введен термин *активность*.

Активность иона (a) равна произведению его концентрации на соответствующий коэффициент активности и измеряется в тех же единицах, что и концентрация, в моль/л:

$$a = f \cdot C_M,$$

где f – *коэффициент активности*, характеризующий степень отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов.

Ионная сила (I) является мерой электростатического взаимодействия между всеми ионами в растворе и равна полусумме произведений молярных концентраций отдельных ионов (C_M) на квадраты их зарядов (Z):

$$I = 0,5 \sum C_M \cdot Z^2$$

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ОСАДОК – НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР МАЛОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям, так и к гетерогенным равновесиям.

Под **растворимостью (P)** обычно подразумевают концентрацию насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре.

Произведение растворимости (ПР) малорастворимого электролита – это величина, равная произведению активностей ионов данного труднорастворимого электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. ПР есть величина постоянная при постоянной температуре.

Если растворимость малорастворимого электролита очень мала, то концентрации ионов в его насыщенном растворе очень малы и коэффициенты активности близки к единице. Поэтому часто пользуются *концентрационным произведением растворимости*:

$$\text{ПР} = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m$$

Между произведением растворимости и молярной растворимостью сильного электролита существует связь, которая позволяет по значению

одной величины найти другую (численные значения PP приведены в справочниках).

Условие образования осадков

О возможности образования, выпадения и растворения осадка можно судить, сравнивая значения ионного произведения ($ИП$) труднорастворимого электролита, вычисленного в данном конкретном случае, со значением произведения растворимости. Ионное произведение рассчитывают, перемножая начальные концентрации ионов, образующих труднорастворимый электролит. При $ИП < PP$ труднорастворимый электролит не образуется и осадок не выпадает. При $ИП = PP$ труднорастворимый электролит образуется, раствор насыщенный, но осадок не выпадает. При $ИП > PP$ наблюдается выпадение из раствора осадка труднорастворимого электролита.

Ни одно осаждение не может быть совершенно полным. Осаждение считается полным, если концентрация осаждаемых ионов в растворе над осадком не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Основные положения теории сильных электролитов и применение этой теории в качественном анализе.
2. Ионная сила растворов, активность ионов, коэффициент активности, связь между ними и расчет этих характеристик.
3. Гетерогенные равновесия в системе «осадок-раствор».
4. Способы выражения растворимости малорастворимого электролита.
5. Произведение растворимости малорастворимого электролита (термодинамическое и концентрационное). Взаимосвязь между растворимостью и произведением растворимости. Как по величине PP можно судить о растворимости осадков?

6. Условие образования осадков. Факторы, влияющие на образование осадков и полноту осаждения.
7. Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых электролитов. Какое влияние оказывает на растворимость введение в раствор одноименных ионов? Что такое солевой эффект и как он объясняется на основе правила ПР?
8. Условия растворения осадков. Покажите на примерах растворения осадков в ходе анализа катионов II и III аналитических групп в результате связывания ионов осадка в малодиссоциирующее, комплексное или газообразное соединение.
9. Какие реагенты называют групповыми? Требования, предъявляемые к групповым реагентам.
10. Дайте химико-аналитическую характеристику катионов II и III аналитических групп.
11. Отвечают ли всем требованиям для групповых реагентов хлороводородная и серная кислоты? Почему II аналитическую группу катионов необходимо отделять в виде хлоридов из холодного раствора? Зачем нужно добавлять этиловый спирт при отделении катионов III аналитической группы?
12. Как на практике осуществить перевод сульфатов катионов III аналитической группы в раствор? На чем основана карбонизация сульфатов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ?
13. Как можно отличить осадки хлорида свинца от сульфата свинца?
14. Почему катион свинца нельзя полностью осадить с катионами II аналитической группы? Как его отделить от катионов III аналитической группы?
15. Какие сомнения могут возникнуть, если анализируемый на ион стронция раствор мутнеет сразу после прибавления гипсовой воды?
16. Почему при действии на соли бария дихроматом калия образуется хромат бария? Почему хромат бария растворяется в хлороводородной

кислоте и не растворяется в уксусной кислоте? Мешают ли этой реакции катионы Ca^{2+} и Sr^{2+} ?

17. Качественные реакции обнаружения катионов II и III аналитических групп и условия их проведения (см. п. 6).

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Вычислите ионную силу раствора и активность ионов в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль хлорида железа(III) и 0,01 моль нитрата бария.

Задача 2. В 0,2 л насыщенного раствора сульфида серебра содержится $1,25 \cdot 10^{-15}$ г соли. Вычислите произведение растворимости сульфида серебра.

Задача 3. Выпадет ли осадок сульфата бария при сливании равных объемов $2 \cdot 10^{-4}$ М растворов хлорида бария и сульфата натрия?

Задача 4. Вычислите, во сколько раз растворимость (в г/л) карбоната свинца в чистой воде превышает растворимость его в 0,01 М растворе карбоната натрия.

Литература:

1. Алексеев В. Н. Качественный анализ. – М. : Химия, 1972. – С. 23-32, 148-182, 191-197, 444-451.
2. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – С. 51-70.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2002. – С. 96-107.

5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М. : Высшая школа, 1982. – С. 16-20, 109-124, 167-168, 177-183, 206-215, 229-230, 232-233, 247-248.
6. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М. : Высшая школа, 2001. – С. 54-66, 84-108, 353-372.

При выполнении лабораторной работы необходимо строго соблюдать правила ТБ работы в химической лаборатории

1. Работы с концентрированными кислотами и щелочами проводить под вытяжным шкафом.
2. Помнить, что соединения ртути – ядовиты!
3. Продукты, полученные при выполнении реакций на Ag^+ , Hg_2^{2+} -ионы, сливать в предназначенные склянки, находящиеся в вытяжном шкафу.

Общие реакции катионов II аналитической группы

1. С хлороводородной кислотой
2. С гидроксидом натрия
3. С раствором аммиака
4. С сероводородом или сульфидами

Характерные реакции катионов II аналитической группы

Реакции Ag^+ -ионов

1. *Реакция с йодидами*
2. *Реакция с хроматами*
3. *Реакция восстановления формальдегидом*

Реакции Hg_2^{2+} -ионов

- 1. Реакции восстановления со SnCl_2 и медной пластинкой*
- 2. Реакция с йодидами*
- 3. Реакция с хроматами*

Реакции Pb^{2+} -ионов

- 1. Реакция с йодидами*
- 2. Реакция с хроматами*

Общие реакции катионов III аналитической группы

1. С серной кислотой

Характерные реакции катионов III аналитической группы

Реакции Ba^{2+} -ионов

- 1. Реакция с родизонатом натрия (капельная реакция)*
- 2. Реакция с дихроматом калия*
- 3. Проба на окрашивание пламени*

Реакции Sr^{2+} -ионов

- 1. Проба на окрашивание пламени*
- 2. Реакция с родизонатом натрия (капельная реакция)*

Реакции Ca^{2+} -ионов

- 1. Реакция с оксалатом аммония*
- 2. Реакция с гексацианоферратом(II) калия*
- 3. Проба на окрашивание пламени*

Анализ смеси катионов I-III аналитических групп.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Что положено в основу классифиции катионов на аналитические группы.
2. Преимущества и недостатки кислотно-основной классификации.
3. Химико-аналитические свойства соединений катионов I, II, III аналитических групп.
4. Какое значение имеют предварительные испытания в анализе смеси катионов?
5. На чем основан систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп по кислотно-основной классификации? В какой последовательности проводят анализ смеси катионов I-III аналитических групп? Какие катионы необходимо обнаружить в предварительных испытаниях?
6. Какие групповые реагенты и при каких условиях используют для отделения катионов II и III аналитических групп?
7. Как используют в анализе различия в растворимости хлоридов катионов II группы? Как отделить: а) PbCl_2 от AgCl и Hg_2Cl_2 ? б) AgCl от Hg_2Cl_2 ?
8. С какой целью осаждение сульфатов кальция, бария и стронция проводят в присутствии спирта или ацетона? Как отделить PbSO_4 от BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 ?

9. С какой целью и каким образом сульфаты катионов III аналитической группы переводят в карбонаты? Почему при этом необходимо сливать маточный раствор?
10. Почему Ba^{2+} -ионы отделяют от Sr^{2+} и Ca^{2+} -ионов при помощи дихромата калия в присутствии ацетатной буферной смеси?
11. Какими характерными реакциями и при каких условиях можно обнаружить катионы I-III аналитических групп в ходе анализа?
12. Какие реакции используют для обнаружения Ba^{2+} -ионов в присутствии Ca^{2+} и Sr^{2+} -ионов? Можно ли для этого использовать реакцию с сульфатами или серной кислотой?
13. Можно ли обнаружить Ca^{2+} -ионы реакцией с оксалатом аммония в присутствии Sr^{2+} и Ba^{2+} -ионов?
14. Какой реакцией можно обнаружить Ca^{2+} -ионы в присутствии Sr^{2+} -ионов без отделения последнего?

Литература:

1. Алексеев В. Н. Качественный анализ. – М. : Химия, 1972. – С. 123-134, 140-147, 191-205, 444-451.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
3. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М. : Высшая школа, 1982. – С. 20-27, 180-191, 199-215.
4. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М. : Высшая школа, 2001. – С. 320-327.

Вопросы по изученному разделу качественного анализа

I. Введение в качественный анализ

1. Предмет и задачи аналитической химии, основные понятия, принципы и методы качественного химического анализа.
2. Сущность и задачи качественного анализа. Классификация методов качественного анализа. Дробный и систематический анализ.
3. Химико-аналитические свойства соединений и их связь с положением соответствующих элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева.
4. Аналитические реакции, способы их выполнения. Характеристика чувствительности аналитических реакций и способы ее повышения. Специфические, селективные и групповые реакции и реагенты.

II. Теория растворов электролитов в аналитической химии

1. Основные положения теории сильных электролитов и применение этой теории в качественном анализе.
2. Ионная сила растворов, активность ионов, коэффициент активности, связь между ними и расчет этих характеристик.
3. Закон действующих масс и константа химического равновесия. Направление реакций и смещение химического равновесия.
4. Применение основных положений теории растворов и закона действующих масс для обоснования условий и выбора аналитических реакций обнаружения катионов I-III аналитических групп и анализа смеси этих катионов.

III. Гетерогенные равновесия в системе осадок-насыщенный раствор малорастворимого электролита

1. Применение закона действующих масс к равновесным системам осадок-насыщенный раствор малорастворимого электролита. Способы выражения растворимости малорастворимого электролита. Произведение растворимости малорастворимого электролита.
2. Образование и растворение осадков, факторы, влияющие на эти процессы. Применение процессов осаждения в химическом анализе.
3. Примеры реакций образования и растворения осадков в ходе анализа катионов I-III групп. Для каких целей и при каких условиях проводят эти реакции?

IV. Химико-аналитические свойства и анализ катионов

I-III аналитических групп

1. Аналитические классификации катионов, их достоинства и недостатки.
2. Кислотно-основная классификация. Принцип разделения катионов на аналитические группы и групповые реагенты. Дробный и систематический ход анализа.
3. Химико-аналитические свойства соединений катионов I-III аналитических групп по кислотно-основной классификации. Действие групповых реагентов, условия разделения катионов и перевод осадков в раствор. Растворимость хлоридов и сульфатов.
4. Качественные реакции катионов I аналитической группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+), II аналитической группы (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) и III аналитической группы (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) с общими реагентами: гидроксидом натрия, раствором аммиака, сероводородом и сульфидами. Реакции обнаружения катионов I-III аналитических групп. Условия выполнения этих реакций и применение в анализе.

5. Систематический ход анализа смеси катионов I-III аналитических групп по кислотно-основной классификации.

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Рассчитайте молярную концентрацию раствора хлорида бария, если ионная сила раствора равна 0,09.

Задача 2. Вычислите ионную силу 5% раствора азотной кислоты ($\rho = 1$ г/мл).

Задача 3. Вычислите, во сколько раз растворимость арсената алюминия в чистой воде меньше растворимости его в 0,025 М растворе хлорида аммония.

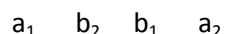
Литература:

1. Алексеев В. Н. Качественный анализ. – М. : Химия, 1972. – С. 9-61, 71-134, 140-147, 148-205, 444-451.
2. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа: Пер. с нем. – М. : Мир, 1997. – С. 14-32.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2002. – С. 96-107, 192-203.
5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М. : Высшая школа, 1982. – С. 7-37, 109-126, 149-168, 174-183, 189-193, 199-209, 211-219, 229-230, 232-237.
6. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М. : Высшая школа, 2001. – С. 6-22, 34-38, 54-82, 84-108, 288, 320-327, 344-372.

ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

В 1929 г. были сформулированы основные положения протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури, согласно которой *кислота является донором ионов водорода, а основание – акцептором ионов водорода.*

Кислоты и основания существуют как сопряженные пары:



БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферными называются растворы веществ, не изменяющие рН при разбавлении и незначительно изменяющие его при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

Буферные растворы представляют собой растворы *слабых кислот и их солей* (кислотные буферные растворы), например, ацетатный буфер ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), формиатный буфер ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$) или *слабых оснований и их солей* (основные буферные растворы), например, аммиачный буфер ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

ГИДРОЛИЗ

Процесс взаимодействия растворенного вещества с ионами, образующимися при ионизации молекул растворителя во время этого процесса называется *сольволизом*. Гидролиз – частный случай сольволиза.

Гидролиз – это взаимодействие ионов растворенной соли с ионами водорода или гидроксильными группами воды, в результате которого образуются слабые электролиты: кислоты, основания, ионы кислых или основных солей (основные соли зачастую выпадают в осадок).

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Протолитические равновесия в водных растворах электролитов. Какие протолитические равновесия имеют место в растворах следующих соединений: NH_4Cl , NaOH , AlCl_3 , CH_3COOH , CH_3COONa , NaHCO_3 ? К какому типу протолитов (молекулярные, катионные, анионные кислоты или основания, амфолиты) можно отнести эти соединения? Что такое сопряженная кислотно-основная пара?
2. Взаимосвязь между величинами констант кислотности или основности, показателями этих констант и силой кислоты или основания. Определите: а) самую сильную и самую слабую кислоту: борная, синильная, уксусная; б) самое сильное и самое слабое основание: раствор аммиака, анилин, дифениламин.
3. Расчет pH в водных растворах сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, буферных систем и солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой.
4. Буферные растворы, протолитические равновесия в них, буферная емкость. Приведите примеры буферных растворов, используемых в качественном анализе.
5. Сольволиз, гидролиз. Гидролиз с точки зрения протолитической теории кислот и оснований. Количественная характеристика гидролиза. Запишите реакции гидролиза и определите реакцию среды в растворах солей ZnCl_2 , AlCl_3 , Na_2CO_3 .
6. Значение гидролиза в качественном анализе. Что происходит при нагревании раствора, содержащего NaCrO_2 , Na_2ZnO_2 , NaAlO_2 ? Какая реакция идет при нагревании NaAlO_2 с NH_4Cl ? Как эти реакции используют в анализе катионов IV аналитической группы?
7. Охарактеризуйте аналитические свойства катионов IV аналитической группы на основании положения их элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Какие химико-

аналитические свойства катионов (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{III} , As^{V} , Sn^{2+} , Sn^{IV}) послужили основой для выделения их в IV аналитическую группу по кислотно-основному методу?

8. Обоснуйте условия отделения катионов IV аналитической группы.
9. Качественные реакции обнаружения катионов IV аналитической группы и условия их проведения (см. п. 6).
10. Можно ли дробным методом обнаружить катион хрома(III), действуя избытком NaOH в присутствии H_2O_2 ?
11. Объясните, в каких случаях определение соединений мышьяка проводят на основе реакции восстановления до арсина? Как можно обнаружить AsH_3 ?
12. Возможно ли определение катиона Al^{3+} и Zn^{2+} нитратом кобальта при их совместном присутствии?
13. В чем особенности дробного и систематического анализа катионов IV аналитической группы? Какие катионы, в какой последовательности и какими реакциями отделяют при систематическом ходе анализа?
14. Качественные реакции обнаружения катионов IV аналитической группы и условия их проведения (см.п. 6).

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Вычислите pH 0,1 М растворов хлороводородной кислоты и гидроксида натрия. Покажите, как он изменится при разбавлении растворов в 100 раз.

Задача 2. Вычислите pH 1 М раствора фенола.

Задача 3. Вычислите pH буферной смеси, содержащей 0,01 моль муравьиной кислоты и 0,2 моль формиата калия.

Задача 4. Вычислите константу и степень гидролиза 0,01 М раствора формиата калия, если $K(\text{НСООН}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Литература:

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 98-121, 228-272, 316-327, 339-344, 401-409, 419-432.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 117-138.
4. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 37-43, 46-63, 216-222, 230-231, 237-245.
5. Практикум по аналитической химии / Под ред. В.Д. Пономарева, Л. И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 28-32, 48-49, 54-55, 62-66.
6. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 110-145, 372-383.

Общие реакции катионов IV аналитической группы

1. С гидроксидами щелочных металлов
2. С раствором аммиака

Характерные реакции катионов IV аналитической группы

Реакции Al^{3+} -ионов

1. Реакция с нитратом кобальта (образование «тенаровой сини»)
2. Реакция с ализарином

Реакции Cr^{3+} -ионов

1. Действие окислителей (H_2O_2) в щелочной среде

а) обнаружение CrO_4^{2-} -ионов солями бария или свинца

б) обнаружение CrO_4^{2-} -ионов переводением их в надхромовую кислоту

Реакции Zn^{2+} -ионов

1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия

2. Реакция с сульфидом натрия

3. Реакция с нитратом кобальта (образование «зелени Ринмана»)

4. Реакция с дитизоном

Реакции AsO_3^{3-} (As^{III}) и AsO_4^{3-} (As^{V}) - ионов

1. Реакция с сероводородом

2. Реакция восстановления As^{III} и As^{V} до арсина действием Zn (Mg) в кислой среде и последующее обнаружение арсина бумагой, пропитанной раствором AgNO_3 или HgCl_2

3. Реакция с магнезимальной смесью (MgSO_4 , NH_3 и NH_4Cl)

4. Реакция с молибденовой жидкостью (раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и NH_4NO_3 в HNO_3)

Реакции Sn^{2+} и Sn^{IV} -ионов

1. Реакция с сероводородом

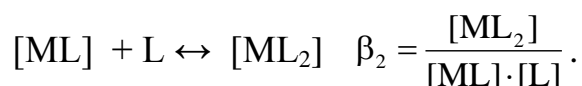
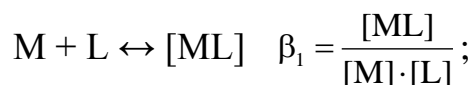
2. Реакция восстановления Sn^{IV} -ионов в Sn^{2+} -ионы под действием железных опилок

3. Реакция восстановления солей висмута или ртути

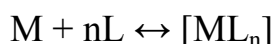
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными соединениями, по А. Вернеру, называют соединения высшего порядка, являющиеся устойчивыми в водных растворах или распадающиеся в незначительной мере.

В соответствии с законом действующих масс ступенчатое образование комплексов описывается соответствующими ступенчатыми **константами образования или устойчивости β** :



Константы соответствующих суммарных равновесий:



называют общими (полными) константами устойчивости β :

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}.$$

Полная константа устойчивости равна произведению ступенчатых констант устойчивости: $\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \dots \beta_n$.

Диссоциация комплексного иона количественно характеризуется **константой нестойкости (константой диссоциации комплекса) $K_{\text{нест.}}$** :

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

Константа нестойкости – это мера прочности комплекса: чем меньше величина $K_{\text{нест.}}$, тем более устойчивым является комплекс. Исходя из этого:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{1}{\beta}; \quad \beta = \frac{1}{K_{\text{нест.}}}$$

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Комплексные (координационные) соединения, их состав и строение.
2. Типы комплексных (координационных) соединений, наиболее широко применяемых в качественном анализе.
3. Назовите следующие комплексные соединения по международной номенклатуре: $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$; $[Fe(SCN)_3]$; $H[SbCl_6]$; $H_3[SbCl_6]$.
4. Объясните состав и строение внутрикомплексных соединений. В чем особенность органических лигандов?
5. Равновесия в растворах комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений.
6. Какими типами констант равновесия характеризуют комплексные соединения? Какой из приведенных ниже комплексных ионов более устойчив: а) $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_{нест.}=2,5 \cdot 10^{-7}$) или $[Cd(CN)_4]^{2-}$ ($K_{нест.}=1,4 \cdot 10^{-17}$); б) $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($\beta = 1,1 \cdot 10^8$) или $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ ($\beta = 9 \cdot 10^{12}$)?
7. Запишите константы образования и нестойкости следующих комплексных соединений: $[Fe(SCN)_3]$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Co(NO_2)_6]^{3-}$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.
8. В каком растворе концентрация Ni^{2+} -ионов наименьшая и в каком – наибольшая: 0,1 М раствор $NiSO_4$; 0,1 М раствор $[Ni(NH_3)_6]SO_4$; 0,1 М раствор $[Ni(NH_3)_6]SO_4$, содержащий 1 моль/л NH_3 ?
9. Общая характеристика катионов V и VI аналитических групп.
10. Использование реакций катионов V и VI аналитических групп с общими реагентами (щелочами, раствором аммиака, сульфидами) в анализе, действие групповых реагентов на катионы V и VI аналитических групп.
11. Примеры применения реакций комплексообразования в анализе катионов V и VI аналитических групп для: отделения ионов,

- обнаружения ионов, растворения осадков, маскировки мешающих ионов.
12. Как взаимодействуют с катионами металлов такие реагенты: 8-оксихинолин, диацетилдиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол, диэтилдитиокарбаминат натрия, дифенилкарбазон?
 13. Как зависит состав и окраска комплексов железа(III) с сульфосалициловой кислотой от pH среды?
 14. Как проводят реакции катионов Fe(III) и Co(II) с тиоцианатом аммония? Как обнаружить Co^{2+} -ионы этой реакцией в присутствии примеси Fe^{3+} -ионов?
 15. Какие реагенты и при каких условиях используют для обнаружения катионов Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^{V} , Mn^{2+} , Cu^{2+} на основе реакций окисления-восстановления?
 16. Качественные реакции обнаружения катионов V и VI аналитических групп и условия их проведения (см. п. 6).

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Вычислите концентрацию ионов комплексообразователя и аммиака в 0,1 М растворе сульфата тетраамминмеди(II). ($K_{\text{нест.}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 9,33 \cdot 10^{-13}$).

Задача 2. Образуется ли осадок сульфида кадмия при смешивании 0,1 М раствора аммиаката кадмия с равным объемом 0,1 М раствора сульфида натрия? ($K_{\text{нест.}}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,75 \cdot 10^{-7}$).

Задача 3. Растворится ли осадок йодида серебра в растворе цианида калия? ($K_{\text{нест.}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,41 \cdot 10^{-20}$).

Литература:

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полу-микроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 272-293, 329-337, 344-340, 409-419, 424-428.
2. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. Для вузов / Ю.А.Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – С.138-177.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – С. 54-72.
5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Ч. 1. – М: Высшая школа, 1982. – С. 30-35, 63-85, 209-211, 216-219, 222-229, 232-240, 245-247.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 179-232, 384-417.

Общие реакции катионов

V и VI аналитических групп

1. С гидроксидом натрия (эквивалентное и избыточное количество)
2. С раствором аммиака (эквивалентное и избыточное количество)
3. С сульфидом натрия

Характерные реакции катионов

V и VI аналитических групп

Реакции Mg^{2+} -ионов

1. Реакция с гидрофосфатом натрия
2. Реакция с δ -оксихинолином

Реакции Mn^{2+} -ионов

1. Реакция окисления Mn^{2+} -ионов персульфатом аммония

Реакции Fe^{2+} -ионов

1. Реакция с гексацианоферратом(III) калия
2. Реакция с диметилглиоксимом (диацетилдиоксимом)

Реакции Fe^{3+} -ионов

1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия
2. Реакция с тиоцианатом аммония
3. Реакция с сульфосалициловой кислотой

Реакции сурьмы(III) и сурьмы(V)

1. Гидролиз солей $Sb(III)$ и $Sb(V)$
2. Реакция с родамином Б
3. Реакция восстановления металлическим железом

Реакции Bi^{3+} -ионов

- 1. Реакция гидролиза*
- 2. Реакция с йодидом калия*
- 3. Реакция восстановления хлоридом олова(II)*

Реакции Cu^{2+} -ионов

- 1. Реакция с гексацианоферратом(II) калия*
- 2. Реакция с тиосульфатом натрия*
- 3. Реакция восстановления металлическим железом*
- 4. Реакция с диэтилдитиокарбаминатом натрия*
- 5. Проба на окрашивание пламени*

Реакции Hg^{2+} -ионов

- 1. Реакция с йодидом калия*
- 2. Реакция восстановления хлоридом олова(II)*
- 3. Реакция с дифенилкарбазоном*
- 4. Реакция с тиосульфатом натрия*

Реакции Co^{2+} -ионов

- 1. Реакция с тиоцианатом аммония*
- 2. Реакция с α -нитрозо- β -нафтолом*

Реакции Ni^{2+} -ионов

- 1. Реакция с диметилглиоксимом (диацетилдиоксимом)*

Реакции Cd^{2+} -ионов

1. Реакция с сероводородом или сульфидами

2. Реакция с дитизоном

7. НАГЛЯДНЫЕ ПОСОБИЯ, ТС ОБУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

7.1. Табличный фонд по теме занятия.

7.2. Учебные пособия:

– справочник по аналитической химии.

7.3. ТС обучения и контроля:

– карточки для выявления исходного уровня знаний-умений;

– контрольные вопросы;

– тесты.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Могут ли одновременно находиться в растворе катионы: Sn^{2+} и Fe^{3+} , Sn^{2+} и AsO_4^{3-} , Sn^{2+} и Hg^{2+} ? Какие выводы можно сделать при обнаружении одного из этих ионов?
2. Какие изменения происходят с катионами Sn^{2+} и Fe^{2+} при стоянии раствора?
3. Какие выводы можно сделать в ходе предварительных наблюдений на основании окраски раствора?
4. Какие катионы IV-VI аналитических групп и какими реакциями можно обнаружить предварительно?
5. Почему Fe^{2+} и Fe^{3+} надо открывать предварительно?
6. На чем основано предварительное обнаружение катионов Bi^{3+} и Sb^{III} , Sb^{V} ?

7. На чем основано отделение катионов IV аналитической группы от катионов V и VI аналитических групп? В виде каких ионов они находятся после отделения?
8. Как отделяют катионы Al^{3+} и Sn^{IV} от остальных катионов IV аналитической группы?
9. Как разделяют катионы V и VI аналитических групп?
10. На чем основано отделение катионов Mg^{2+} и Mn^{2+} в ходе анализа катионов V аналитической группы? Как изменяется степень окисления марганца в процессе анализа, какое это имеет значение?
11. Почему из смеси катионов VI аналитической группы при добавлении тиосульфата натрия в кислой среде осаждаются в виде сульфидов только катионы Cu^{2+} и Hg^{2+} ?
12. В чем растворяются сульфиды меди(II) и ртути(II)? Как используют в анализе различия в их растворимости?

Литература:

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 350-352, 433-435.
2. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. - 448 с.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – С. 121-135.
4. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Ч. 1. – М: Высшая школа, 1982. – С. 189-194.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 328-343.

Вопросы по изученному разделу качественного анализа

I. Протолитические равновесия в аналитической химии

1. Протолитическая теория кислот и оснований, типы протолитов.
2. Применение закона действующих масс к кислотно-основным равновесиям и их роль в аналитической химии.
3. Протолитическое равновесие в воде. Характеристики слабых электролитов, сила кислот и оснований, константы кислотности и основности, pK_a и pK_b .
4. Расчет pH и pOH в водных растворах кислот, оснований, амфолитов. Гидролиз солей, расчет константы и степени гидролиза для гидролизующихся солей. Использование явления амфотерности и гидролиза в анализе катионов IV-VI аналитических групп.
5. Протолитическое равновесие в буферных системах и в растворах амфолитов.
6. Протолитическое равновесие в неводных растворителях, константа автопротолиза (сольволиза) и степень сольволиза.

II. Реакции комплексообразования в аналитической химии

1. Комплексные соединения, их состав, строение, типы связей. Катионы каких металлов способны к образованию комплексных соединений? Факторы, влияющие на комплексообразование.
2. Классификация комплексных соединений – по зарядности, по числу и типу лигандов.
3. Применение закона действующих масс к реакциям комплексообразования. Константа образования и константа нестойкости комплексных соединений, как они характеризуют прочность

комплексного иона и какова связь между ними. В каких случаях происходит разрушение комплексных ионов?

4. Значение комплексных соединений в аналитической химии. Примеры использования реакций комплексообразования в анализе катионов IV-VI аналитических групп для разделения, маскирования и обнаружения катионов. Условие растворения осадков при добавлении комплексообразующих реагентов.
5. Органические реагенты в аналитической химии: для каких целей применяются, какого типа соединения образуют с катионами металлов, какие функционально-активные группировки (ФАГ) и аналитико-активные группировки (ААГ) должны иметь? Дентатность лигандов, хелатный эффект. Строение внутрикомплексных соединений.
6. Запишите структуру следующих реагентов и их соединений с катионами металлов: 8-оксихинолин (оксин), дифенилкар-базон, дифенилтиокарбазон (дитизон), диацетилдиоксим (диметилглиоксим, реактив Чугаева), 1-нитрозо-2-нафтол (реактив Ильинского), диэтилдитиокарбаминат натрия. Для каких целей и при каких условиях используют в анализе названные реагенты?

III. Химико-аналитические свойства соединений катионов IV-VI аналитических групп и их анализ

1. Общая характеристика катионов IV, V и VI аналитических групп по кислотно-основной классификации.
2. Действие общих реагентов: щелочей, раствора аммиака, сероводорода или сульфидов. Использование этих реакций в анализе. Групповые реагенты и условия разделения катионов.
3. Реакции обнаружения катионов IV-VI аналитических групп, условия их выполнения.

4. Дробный и систематический ход анализа катионов IV-VI аналитических групп.

Литература:

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 98-121, 228-293, 316-349, 401-432.
2. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. Для вузов / Ю.А.Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – С.117-177.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – С. 36-45, 47-49, 54-72.
5. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Ч. 1. – М: Высшая школа, 1982. – С. 37-85, 27-35, 189-193, 216-249.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 110-145, 179-232, 372-417.