

Учебник

Ю.Я. Харитонов

Аналитическая ХИМИЯ

Аналитика 1

Общие теоретические основы
Качественный анализ



ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»

Ю.Я. Харитонов

Аналитическая ХИМИЯ Аналитика 1

Общие теоретические основы
Качественный анализ

Учебник

6-е издание, исправленное и дополненное

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный
медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве учебника
для студентов учреждений высшего профессионального образования,
обучающихся по специальности 060301.65 «Фармация»
по дисциплине «Аналитическая химия»

Регистрационный номер рецензии 455 от 21 ноября 2013 г.
ФГАУ «Федеральный институт развития образования»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2014

УДК 543
ББК 24.4
Х20

Автор:

д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии фармацевтического факультета Первого МГМУ им. И.М. Сеченова **Ю.Я. Харитонов**

Харитонов Ю. Я.

Х20 Аналитическая химия. Аналитика 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учебник / Ю. Я. Харитонов. — 6-е изд., испр. и доп. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 688 с. : ил.
ISBN 978-5-9704-2934-1 (аналитика 1)
ISBN 978-5-9704-2920-4 (общ.)

Учебник подготовлен в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом третьего поколения. В книге изложены общие теоретические основы аналитической химии и качественный анализ. Рассмотрены гетерогенные, протолитические, окислительно-восстановительные равновесия, процессы комплексообразования, применение органических реагентов в аналитической химии, методы разделения и концентрирования, экстракция, некоторые хроматографические методы, качественный химический анализ катионов и анионов, использование физических и физико-химических методов в качественном анализе. Охарактеризованы методики аналитических реакций катионов и анионов, их идентификация по инфракрасным спектрам поглощения. Приведены примеры и задачи.

Предназначен студентам высших учебных заведений, обучающимся по фармацевтическим, химическим и другим специальностям, предусматривающим освоение курса аналитической химии.

УДК 543
ББК 24.4

Права на данное издание принадлежат ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа». Воспроизведение и распространение в каком бы то ни было виде части или целого издания не могут быть осуществлены без письменного разрешения ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа».

ISBN 978-5-9704-2934-1 (аналитика 1)
ISBN 978-5-9704-2920-4 (общ.)

© Харитонов Ю.Я., 2014
© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2014
© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», оформление, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию	12
I. Введение	15
Глава 1. Аналитическая химия (аналитика) и химический анализ	15
1.1. Основные понятия аналитической химии (аналитики)	15
1.2. Аналитические признаки веществ и аналитические реакции	23
1.3. Типы аналитических реакций и реагентов	28
1.4. Характеристика чувствительности аналитических реакций	30
1.5. Подготовка образца к анализу.	33
1.5.1. Отбор средней пробы	33
1.5.2. Растворение пробы	37
1.6. Примеры и задачи к главе 1	38
1.6.1. Примеры	38
1.6.2. Задачи	40
Глава 2. Краткий исторический очерк развития аналитической химии (аналитики)	44
2.1. Введение	44
2.2. Качественный химический анализ	47
2.3. Количественный химический анализ.	50
2.4. Органический элементный анализ	54
2.5. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа.	55
2.5.1. Оптические методы анализа.	55
2.5.2. Хроматографические методы анализа	60
2.5.3. Электрохимические методы анализа	63
II. Общие теоретические основы аналитической химии (аналитики)	69
Глава 3. Некоторые положения теории растворов электролитов и закона действующих масс, применяемые в аналитической химии (аналитике)	69
3.1. Некоторые положения теории растворов электролитов, используемые в аналитической химии (в аналитике)	69

3.1.1. Сильные и слабые электролиты	69
3.1.2. Общая концентрация и активность ионов в растворе . . .	72
3.1.3. Ионная сила (ионная крепость) раствора	76
3.1.4. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов	78
3.1.5. Характеристика рН водных растворов электролитов . . .	83
3.2. Применение закона действующих масс в аналитической химии	84
3.2.1. Химическое равновесие	84
3.2.2. Константа химического равновесия	87
3.2.3. Условная константа равновесия	93
3.3. Примеры и задачи к главе 3	96
3.3.1. Примеры	97
3.3.2. Задачи	100

Глава 4. Гетерогенные равновесия в системе осадок — насыщенный раствор малорастворимого электролита и их роль в аналитической химии (в аналитике)	102
4.1. Гетерогенные равновесия в аналитической химии (в аналитике)	102
4.2. Способы выражения растворимости малорастворимых сильных электролитов	103
4.3. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита	104
4.4. Условие образования осадков малорастворимых сильных электролитов	109
4.4.1. Условие образования осадков	109
4.4.2. Дробное осаждение и дробное растворение осадков . . .	112
4.4.3. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие	114
4.5. Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых сильных электролитов	116
4.5.1. Влияние добавок электролита с одноименным ионом	116
4.5.2. Влияние добавок постороннего (индифферентного) электролита	117
4.6. Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение	119

4.7. Примеры и задачи к главе 4	121
4.7.1. Примеры	121
4.7.2. Задачи	127
Глава 5. Кислотно-основные равновесия и их роль в аналитической химии (в аналитике).	129
5.1. Протолитические равновесия. Понятие о протолитической теории кислот и оснований	129
5.2. Протолитические равновесия в воде	134
5.3. Характеристика силы слабых кислот и оснований. Константы кислотности, основности и их показатели	136
5.3.1. Константа кислотности и рН растворов слабых кислот	137
5.3.2. Константа основности и рН растворов слабых оснований.	141
5.4. Гидролиз. Константа и степень гидролиза. Вычисление значений рН растворов солей, подвергающихся гидролизу	147
5.4.1. Гидролиз аниона слабой кислоты	151
5.4.2. Гидролиз катиона слабого основания	152
5.4.3. Гидролиз соли, содержащей катион слабого основания и анион слабой кислоты	155
5.5. Буферные системы (растворы). Значения рН буферных растворов	157
5.5.1. Буферная система, содержащая слабую кислоту и ее соль	158
5.5.2. Буферная система, содержащая слабое основание и его соль	160
5.5.3. Буферная емкость. Использование буферных систем в анализе.	162
5.6. Примеры и задачи к главе 5	163
5.6.1. Примеры	163
5.6.2. Задачи	167
Глава 6. Окислительно-восстановительные равновесия и их роль в аналитической химии (в аналитике).	169
6.1. Окислительно-восстановительные системы	169
6.2. Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар (редокс-потенциалы, электродные окислительно-восстановительные потенциалы)	170

6.3. Потенциал реакции (электродвижущая сила реакции). Направление протекания окислительно-восстановительной реакции	178
6.3.1. Потенциал (электродвижущая сила) реакции	178
6.3.2. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции	183
6.4. Влияние различных факторов на значения окислительно-восстановительных потенциалов и направление протекания окислительно-восстановительных реакций	186
6.5. Глубина протекания окислительно-восстановительных реакций	189
6.6. Использование окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе	192
6.6.1. Окислительно-восстановительные реакции в качественном анализе	192
6.6.2. Окислительно-восстановительные реакции в количественном анализе	195
6.7. Примеры и задачи к главе 6	196
6.7.1. Примеры	197
6.7.2. Задачи	201
Глава 7. Равновесия комплексообразования и их роль в аналитической химии (в аналитике).	204
7.1. Введение	204
7.2. Общая характеристика комплексных (координационных) соединений металлов	205
7.3. Равновесия в растворах комплексных соединений. Константы устойчивости и нестойкости комплексов	216
7.4. Условные константы устойчивости комплексов	221
7.5. Влияние различных факторов на процессы комплексообразования в растворах	225
7.6. Типы комплексных соединений, применяемых в аналитике	226
7.7. Применение комплексных соединений в химическом анализе	234
7.8. Примеры и задачи к главе 7	239
7.8.1. Примеры	239
7.8.2. Задачи	247
7.9. Номенклатура комплексных соединений	249

Глава 8. Применение органических реагентов в аналитической химии (в аналитике)	254
8.1. Введение	254
8.2. Реакции, основанные на образовании комплексных соединений металлов	255
8.3. Реакции без участия комплексных соединений металлов	260
8.3.1. Образование окрашенных соединений с открываемыми веществами	260
8.3.2. Образование органических соединений, обладающих специфическими свойствами	263
8.3.3. Использование органических соединений в качестве индикаторов в титриметрических методах количественного анализа	263
Глава 9. Методы разделения и концентрирования веществ в аналитической химии (в аналитике)	264
9.1. Некоторые основные понятия	264
9.2. Классификация методов разделения и концентрирования	265
9.3. Осаждение и соосаждение	269
9.4. Применение экстракции в аналитической химии (в аналитике)	272
9.4.1. Принцип метода жидкостной экстракции	272
9.4.2. Некоторые основные понятия жидкостной экстракции	274
9.4.3. Экстракционное равновесие	276
9.4.4. Влияние различных факторов на процессы экстракции	284
9.4.5. Классификация экстракционных систем	290
9.4.6. Использование процессов экстракции в фармацевтическом анализе	292
9.5. Примеры и задачи к главе 9	294
9.5.1. Примеры	294
9.5.2. Задачи	296
Глава 10. Некоторые хроматографические методы анализа	299
10.1. Хроматография, сущность метода	299
10.2. Классификация хроматографических методов анализа	300
10.3. Адсорбционная хроматография. Тонкослойная хроматография	305

10.4. Распределительная хроматография. Бумажная хроматография (хроматография на бумаге)	316
10.5. Осадочная хроматография	318
10.6. Понятие о ситовой (эксклюзионной) хроматографии. Гель-хроматография	321
10.7. Примеры и задачи к главе 10.	324
10.7.1. Примеры	324
10.7.2. Задачи	325
III. Качественный химический анализ катионов и анионов	327
Глава 11. Аналитическая классификация катионов по группам.	
Сероводородный (сульфидный) анализ катионов	327
11.1. Введение	327
11.2. Различные аналитические классификации катионов по группам	328
11.3. Сероводородная (сульфидная) классификация катионов по группам. Систематический анализ катионов по сероводородному (сульфидному) методу	332
11.3.1. Сероводородная (сульфидная) классификация катионов по группам.	332
11.3.2. Систематический анализ катионов по сероводородному (сульфидному) методу	334
Глава 12. Аммиачно-фосфатная классификация катионов по группам. Систематический анализ катионов по аммиачно-фосфатному методу	341
12.1. Аммиачно-фосфатная классификация катионов по группам	341
12.2. Систематический анализ катионов по аммиачно-фосфатному методу	343
12.2.1. Анализ смеси катионов первой аналитической группы: Na^+ , K^+ , NH_4^+	344
12.2.2. Анализ смеси катионов второй аналитической группы: Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	345
12.2.3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	351
12.2.4. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы: Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	354

12.2.5. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	356
12.2.6. Анализ смеси катионов всех пяти аналитических групп	358
Глава 13. Кислотно-основная классификация катионов по группам. Систематический анализ катионов по кислотно-основному методу.	362
13.1. Кислотно-основная классификация катионов по группам	362
13.2. Систематический анализ катионов по кислотно-основному методу	366
13.2.1. Анализ смеси катионов первой аналитической группы: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	366
13.2.2. Анализ смеси катионов второй аналитической группы: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	369
13.2.3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	369
13.2.4. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+}	371
13.2.5. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы: Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	377
13.2.6. Анализ смеси катионов шестой аналитической группы: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	379
13.2.7. Анализ смеси катионов всех шести аналитических групп	379
Глава 14. Аналитические реакции катионов первой, второй и третьей аналитических групп	389
14.1. Введение	389
14.2. Аналитические реакции катионов первой аналитической группы по кислотно-основной классификации: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	390
14.3. Аналитические реакции катионов второй аналитической группы по кислотно-основной классификации: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	399
14.4. Аналитические реакции катионов третьей аналитической группы по кислотно-основной классификации: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	412

Глава 15. Аналитические реакции катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп.	422
15.1. Аналитические реакции катионов четвертой аналитической группы по кислотно-основной классификации: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+}	422
15.2. Аналитические реакции катионов пятой аналитической группы по кислотно-основной классификации: Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	434
15.3. Аналитические реакции катионов шестой аналитической группы по кислотно-основной классификации: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	455
Глава 16. Качественный анализ анионов. Аналитическая классификация анионов по группам. Аналитические реакции анионов первой аналитической группы	475
16.1. Аналитическая классификация анионов по группам	475
16.2. Аналитические реакции анионов первой аналитической группы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, $(BO_2)^-$, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	480
Глава 17. Качественный анализ анионов. Аналитические реакции анионов второй, третьей аналитических групп и некоторых органических анионов.	511
17.1. Аналитические реакции анионов второй аналитической группы: Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	511
17.2. Аналитические реакции анионов третьей аналитической группы: NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-	526
17.3. Аналитические реакции некоторых органических анионов: тартрат-, цитрат-, бензоат- и салицилат-ионов.	536
Глава 18. Методы анализа смесей анионов различных аналитических групп.	544
18.1 Введение	544
18.2. Анализ смеси анионов дробным методом.	545
18.2.1. Предварительные испытания	545
18.2.2. Дробное обнаружение анионов	548
18.3. Систематический анализ смеси анионов	563

Глава 19. Анализ смесей катионов и анионов (качественный химический анализ вещества)	568
19.1. Введение	568
19.2. Подготовка вещества к качественному химическому анализу	569
19.3. Предварительные наблюдения и испытания	570
19.4. Перевод анализируемого образца в раствор (растворение)	576
19.5. Открытие катионов	581
19.6. Открытие анионов	581
Глава 20. Применение физических и физико-химических методов в качественном анализе	584
20.1. Введение	584
20.2. Оптические методы анализа	585
20.2.1. Эмиссионный спектральный анализ	587
20.2.2. Пламенная фотометрия (фотометрия пламени)	590
20.2.3. Молекулярный абсорбционный спектральный анализ (спектрофотометрия) в ультрафиолетовой и видимой области спектра (~185–760 нм)	594
20.2.4. Инфракрасная спектроскопия	599
20.2.5. Другие оптические методы	664
20.3. Хроматографические методы анализа	670
20.4. Электрохимические методы анализа	671
Список литературы	672
Основная	672
Новая литература	672
Дополнительная	672
Общая	672
Специализированная	673
Предметный указатель	675
Именной указатель	684