

*Среднее профессиональное образование*

---

**О.Е. Саенко**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Учебник для средних специальных  
учебных заведений**

Рекомендовано Международной академией науки  
и практики организации производства  
в качестве учебника для студентов  
среднего профессионального образования

*Издание третье,  
дополненное и переработанное*

Ростов-на-Дону  
«Феникс»  
2013

[www.phoenixbooks.ru](http://www.phoenixbooks.ru)

УДК 546(075.32)  
ББК 24.4я723  
КТК 155  
С14

**Саенко О.Е.**

С14 Аналитическая химия : учебник для средних специальных учебных заведений / О.Е. Саенко. — Изд. 3-е., доп. и перераб. — Ростов н/Д : Феникс, 2013. — 287 с. — (Среднее профессиональное образование).

**ISBN 978-5-222-20239-5**

Настоящий учебник составлен в соответствии с программой по аналитической химии для среднего профессионального образования и охватывает разделы качественного и количественного анализа. Качественный анализ катионов в книге дан в соответствии с кислотно-основной системой анализа. Классификация анионов дана по классической схеме деления в соответствии с растворимостью солей соответствующих кислот.

Учебник содержит изложение теоретических основ данной науки с учетом современных тенденций развития. Лабораторному практикуму по обнаружению индивидуальных ионов и анализу смеси ионов предшествует теоретическое введение, содержащее минимум знаний, который должен получить студент, так как аналитические определения основаны на знании закономерностей протекания химических процессов в растворе. В конце каждой главы учебника приведены вопросы и задачи, решение которых должно способствовать более глубокому изучению материала и организации самостоятельной работы студентов. Таблицы, необходимые для решения задач, даны в Приложении.

Теоретические разделы, содержащиеся в настоящем пособии, могут быть также рекомендованы для студентов при изучении общей и неорганической химии.

**ISBN 978-5-222-20239-5**

УДК 546(075.32)  
ББК 24.4я723

© Саенко О.Е., 2011  
© Оформление, ООО «Феникс», 2013

[www.phoenixbooks.ru](http://www.phoenixbooks.ru)

## Введение

Аналитическая химия занимается разработкой методов анализа и исследования различных объектов, изучением качественного и количественного состава вещества. Объектами исследования аналитической химии могут быть вещества как различной структурной сложности (атомы, молекулы, ионы, сложные вещества и др.), так и различной химической природы (органические, неорганические). Аналитические исследования находят в данное время применение в различных областях естественных наук и промышленности. Без современных методов анализа был бы невозможен синтез новых химических соединений. Ни один технологический процесс, основанный на применении химических веществ или их превращениях, ни один эксперимент в смежных областях науки (биохимии, экологии, геологии и др.) не обходится без применения методов аналитической химии, поэтому количество таких методов очень велико.

Все методы по природе изучаемых параметров химической системы подразделяются на химические, физические и физико-химические. Последние носят название инструментальных методов. Химический анализ является неотъемлемой частью химической науки, поэтому историю его развития следует соотносить с периодизацией последних. Можно выделить следующие периоды накопления химических знаний: предалхимический (с начала развития цивилизации до IV в. н. э.), алхимический (с IV по XVI вв. н. э.), период объединения химии (XVI–XVIII вв. н. э.), период количественных законов (первые 60 лет XIX в.) и современный период.

В древности химический анализ применялся для исследования руд, сплавов, изделий из драгоценных металлов.

Основным инструментом анализа в древние времена служили весы; первыми использование равноплечных коромысловых весов начали проводить египтяне и греки. Арабские и среднеазиатские алхимики значительно усовершенствовали весы, арабы взвешивали вещества с точностью до 5 мг. В книгах Сабит Ибн-Корра «Книга о Карастуне» и Абд ар-Рахмана Хазини «Весы мудрости» (1121 г.) дано подробное описание различных конструкций весов (в том числе гидростатических) и методов взвешивания. Впервые один из способов физико-химического анализа, а именно измерение плотности системы золото-серебро, был использован знаменитым греческим ученым Архимедом (287–212 гг. до н. э.). Он решил в 240 г. до н. э. задачу, заданную ему сиракузским царем Гиероном Младшим, о количестве серебра в царской короне, предположив, что при введении более легкого металла — серебра — в золото плотность последнего должна измениться. В период алхимии и ятрохимии получает развитие пробирный анализ сухим и мокрым путем.

В 1637 г. в Стокгольме была создана «Королевская химическая лаборатория», в которой шведский ученый химик и металлург Урбан Иерне проводил анализ минералов и сплавов. В XVIII в. быстрое развитие промышленности вызвало необходимость исследования состава новых источников сырья — руд, минералов, солей и разработку новых методов исследования. Вследствие этого практически все исследователи этого периода занимались химическим анализом (Г. Бургаве, А. Маргграф, Т. Бергман, К. Шееле, Я. Берцелиус, М.Г. Клапрот, Л.Н. Воклен, Т.Е. Ловиц). Им известны были чувствительные индивидуальные и групповые реактивы для обнаружения тех или иных веществ, обладающих определенными характерными свойствами. Использование групповых реактивов — кислот, щелочей, сероводорода и др. — дало возможность разработать систематический ход анализа сложных смесей. В этот период экспериментальный метод исследования обогащается новыми средствами — усовершенствованными весами, термометром, микроскопом и ареометром —

для изучения состава и свойств веществ. Применение физических приборов в практике химического анализа позволило устанавливать характерные физические константы и специфические свойства различных веществ, на основе которых можно было отличать одно соединение от другого. При этом особенно широко использовали значения плотностей металлов, солей, кислот и т. д.

XVIII в. дал много классических образцов качественного и количественного анализа. Определение количественного состава различных химических соединений, участвующих в реакциях, приобрело решающее значение, так как позволяло составить материальный баланс химических реакций. К 1784 г. Ф.К. Ахард изготовил первый платиновый тигель, что позволило проводить анализ труднорастворимых минералов. С 1795 г. в практику аналитических исследований внедряется метод объемного анализа, основы которого были разработаны французским химиком Ф. Декрузилем. В 1806 г. он изобрел измерительный инструмент, названный им алкалиметром, который начали применять при кислотно-основном титровании. В учебнике К.Р. Фрезениуса (1846 г.) был подробно описан гравиметрический (весовой) анализ. Метод основывался на количественном выделении нужного вещества в осадок, высушивании, прокаливании и взвешивании.

В современный период появилось большое количество физических и физико-химических методов анализа — хроматография, масс-спектральный, рентгеновские, ядерно-физические, атомно-адсорбционный, фотометрические и др. Созданы методы локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; повысилась точность и экспрессность исследования.

Аналитическая химия традиционно делится на два раздела: качественный и количественный анализ. Качественный анализ определяет элементарный состав вещества, химическую формулу и наличие в веществе примесей. Количественный анализ определяет количественное соотношение между элементами, входящими в состав молекулы анализируемого вещества, содержание примесей, влаж-

ность и т. д. В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества различают следующие методы анализа (табл. 1).

Таблица 1

Старое название	Новое название*	Количество анализируемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1–10	10–100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05–0,5	1–10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	$0,001–10^{-6}$	$0,1–10^{-4}$
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	$10^{-6}–10^{-9}$	$10^{-4}–10^{-6}$
Субмикроанализ	Нанограмм-метод	$10^{-9}–10^{-12}$	$10^{-7}–10^{-10}$

\* Приняты секцией аналитической химии IUPAC в 1955 г.

## Глава 1

# КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

---

## Раздел 1

### *Теоретические основы качественного анализа*

#### § 1. Краткая характеристика методов качественного анализа

**Химическая идентификация** (обнаружение) — это установление вида и состояния фаз молекул, атомов, ионов и других составных частей вещества на основе сопоставления экспериментальных и соответствующих справочных данных для известных веществ. Идентификация является целью качественного анализа. В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают элементный, молекулярный, изотопный и фазовый анализ. При идентификации обычно определяется комплекс свойств веществ: цвет; фазовое состояние; плотность; вязкость; температуры плавления, кипения и фазового перехода; растворимость в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях; образование кристаллов определенной формы и др. Чаще всего обнаружение элементов основано на фиксировании внешних изменений, происшедших в результате химической реакции анализируемого вещества с каким-либо другим веществом. Вещество, используемое для химической идентификации, называется **реагентом**, а реакция, в результате которой происходит химическая идентификация, **аналитической реакцией**. Химический анализ вещества

проводят двумя способами: «сухим путем» или «мокрым путем».

Анализ «сухим путем» подразделяется на *пирохимический анализ* и *анализ методом растирания*. К пирохимическому методу относятся получение окрашенных перлов и реакции окрашивания пламени.

Получение окрашенных перлов основано на способности ряда солей и оксидов металлов при растворении в расплавленной фосфорной соли  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или буре  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  образовывать стекла (перлы), окрашенные в определенный цвет. По окраске стекла возможно определение элемента, входящего в состав исследуемого вещества. Например, присутствие соединений хрома приводит к окрашиванию перла в изумрудно-зеленый цвет, кобальта — интенсивно-синий цвет и т. д. Для получения перлов берут платиновую проволочку, один конец которой согнут в ушко, а второй впаян в стеклянную трубочку, накаливают в пламени газовой горелки и погружают в горячем состоянии в любую из вышеописанных солей. Часть соли расплавляется около горячей проволочки и остается на ушке. Приставшую соль осторожно, при постепенном нагревании, сплавляют в бесцветный перл. Затем, не давая остыть, прикасаются к исследуемому веществу. После этого повторно накаливают перл в пламени горелки до полного растворения взятого вещества и отмечают цвет перла в горячем и холодном состоянии.

*Реакции окрашивания пламени* основаны на термическом разложении солей при внесении их в пламя горелки: при высокой температуре образующиеся ионы восстанавливаются в атомы металлов, пары которых и окрашивают пламя. Например, соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в розово-фиолетовый, кальция — в оранжево-красный, меди — в зеленый и т. д. Данный метод в первую очередь дает хорошие результаты с летучими солями (хлоридами, карбонатами и нитратами). Нелетучие соли также могут быть исследованы этим методом, но при предварительной обработке концентрированной соляной кислотой для перевода их в летучие хлориды. Для проведения

испытания платиновую или нихромовую проволоку, впаянную в стеклянную палочку, предварительно нагревают в пламени горелки. Затем на проволочку помещают анализируемое вещество, которое вносят в пламя горелки и следят за появлением окраски пламени. К недостаткам этого метода относится то, что при одновременном присутствии нескольких ионов, способных окрашивать пламя, окраска одного из ионов способна маскировать окраску соединений других элементов. Например, если исследуемая смесь веществ содержит соединения стронция, бария, кальция, причем соли стронция содержатся в большем количестве, то малиновая окраска пламени от соединений стронция некоторое время будет подавлять окраску, вызываемую солями бария и кальция. Но, так как соединения стронция обладают большей летучестью, в дальнейшем зеленая окраска пламени от солей бария и оранжево-красная от солей кальция становятся уже различимыми. Данный метод быстрый, чувствительный, но вследствие вышеуказанного недостатка его применяют при предварительных испытаниях или в качестве дополнительной реакции.

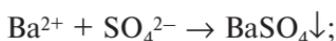
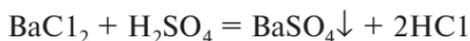
*Метод растирания* применяется в первую очередь для анализа руд и минералов в полевых условиях. Согласно методике анализа, исследуемое твердое вещество помещают в фарфоровую ступку и растирают с примерно равным количеством твердого реагента, по окраске полученного вещества судят о наличии определяемого иона. Например, для открытия иона кобальта несколько кристалликов  $\text{CoCl}_2$  растирают с кристалликами роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . При этом смесь синее вследствие образования комплексной соли:



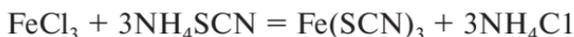
Анализ «мокрым способом» — это химические реакции, протекающие в растворах электролитов. Анализируемое вещество предварительно растворяют в воде или других растворителях, при этом молекулы этих веществ подвергаются диссоциации. Поэтому анализ сводится к определе-

нию ионов (катионов и анионов). Химическая идентификация вещества базируется в основном на реакциях осаждения, комплексообразования, окисления и восстановления, нейтрализации, при которых происходит выпадение белого или окрашенного осадка, изменение цвета раствора или выделение газообразных веществ с характерным запахом или цветом. Например:

*выпадение осадка:*



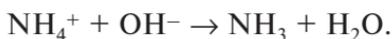
*изменение цвета раствора:*



раствор кроваво-красного цвета



*выделение газа:*



Проведение анализа «мокрым путем» возможно *миллиграмм-методом*. По способу выполнения данный метод делится на микрокристаллоскопический и капельный анализы.

*Микрокристаллоскопическое исследование* проводится с помощью микроскопа. На предметном стекле проводится реакция взаимодействия капли исследуемого вещества с каплей реагента; в результате реакции образуются кристаллы, по их форме и окраске судят о наличии того или иного иона. Например, для определения ионов кальция каплю исследуемого раствора приводят во взаимодействие с каплей серной кислоты, образование характерных игольчатых кристаллов гипса  $\text{CaSO}_4$  подтверждает наличие иона кальция. Однако кристаллы того или иного вещества принимают характерную для них форму только при определенных условиях кристаллизации. В первую очередь к ним

# Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Качественный анализ .....</b>	<b>7</b>
<i>Раздел 1. Теоретические основы</i>	
качественного анализа .....	7
§ 1. Краткая характеристика методов качественного анализа .....	7
§ 2. Чувствительность аналитических реакций .....	12
§ 3. Условия проведения аналитических реакций .....	14
§ 4. Специфичность и избирательность аналитических реакций .....	17
§ 5. Аналитическая классификация ионов .....	18
§ 6. Закон действия масс как основа качественного анализа .....	24
§ 7. Основные положения теории электролитической диссоциации .....	27
§ 8. Теория сильных электролитов .....	30
§ 9. Кислотно-основные свойства веществ .....	35
§ 10. Водородный показатель среды .....	38
§ 11. Буферные растворы .....	46
§ 12. Равновесие в гетерогенных системах .....	51
§ 13. Гидролиз солей .....	61
§ 14. Амфотерность гидроксидов .....	75
§ 15. Окислительно-восстановительные реакции .....	80
§ 16. Комплексные соединения .....	93
<i>Раздел 2. Обнаружение индивидуальных ионов и анализ смесей ионов .....</i>	<i>99</i>
§ 1. Частные реакции катионов I аналитической группы .....	99
§ 2. Ход анализа смеси катионов I группы .....	102
§ 3. Частные реакции катионов II группы .....	102
§ 4. Анализ смеси катионов II группы .....	107

§ 5. Частные реакции катионов III группы .....	108
§ 6. Анализ смеси катионов III аналитической группы .....	111
§ 7. Анализ смеси катионов I–III аналитических групп катионов .....	111
§ 8. Частные реакции катионов IV группы .....	115
§ 9. Анализ смеси катионов IV группы .....	121
§ 10. Частные реакции катионов V группы .....	122
§ 11. Анализ смеси катионов V группы .....	129
§ 12. Частные реакции катионов VI группы .....	130
§ 13. Анализ смеси катионов VI группы .....	134
§ 14. Анализ смеси катионов IV, V и VI групп .....	135
§ 15. Анализ смеси катионов всех шести групп .....	137
§ 16. Реакции анионов I аналитической группы .....	140
§ 17. Реакции анионов II аналитической группы .....	145
§ 18. Реакции анионов III аналитической группы ....	148
§ 19. Анализ смеси анионов всех аналитических групп .....	151
§ 20. Анализ твердого вещества .....	154
<b>Глава 2. Количественный анализ .....</b>	<b>163</b>
<i>Раздел 1. Гравиметрический анализ .....</i>	<i>166</i>
§ 1. Сущность гравиметрического анализа .....	166
§ 2. Техника выполнения гравиметрического анализа .....	171
§ 3. Основные операции гравиметрического анализа .....	173
§ 4. Лабораторные работы гравиметрического анализа .....	179
<i>Раздел 2. Объемный анализ .....</i>	<i>187</i>
§ 1. Сущность титриметрического анализа .....	187
§ 2. Химические индикаторы для установления точки эквивалентности .....	193
§ 3. Расчеты в титриметрическом анализе .....	197
§ 4. Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование) .....	203
§ 5. Лабораторные работы метода нейтрализации ....	208

---

§ 6. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия) .....	221
§ 7. Осадительное титрование .....	240
§ 8. Лабораторные работы осадительного титрования .....	244
§ 9. Комплексометрия .....	249
§ 10. Лабораторные работы комплексометрического титрования .....	252
<b>Глава 3. Физико-химические (инструментальные) методы анализа .....</b>	<b>256</b>
§ 1. Оптические методы анализа .....	257
§ 2. Лабораторные работы фотометрического анализа .....	266
§ 3. Электрохимические методы анализа .....	270
§ 4. Хроматографические методы анализа .....	275
<b>Приложения .....</b>	<b>279</b>
Приложение 1 .....	279
Приложение 2 .....	279
Приложение 3 .....	280
Приложение 4 .....	281
Приложение 5 .....	281
Приложение 6 .....	282
Приложение 7 .....	283

Саенко Ольга Евгеньевна

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Учебник для средних  
специальных учебных заведений*

Ответственный редактор *В. Кузнецов*  
Технический редактор *Г. Логвинова*

Подписано в печать 10.08.2012.  
Формат 84x108 1/32. Бумага тип №2.  
Гарнитура Newton. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 20,16. Тираж 2500 экз.  
Заказ №

ООО «Феникс»  
344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80.

Отпечатано с готовых диапозитивов в ЗАО «Книга»  
344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57.

[www.phoenixbooks.ru](http://www.phoenixbooks.ru)