ББК 24.4
П 34
УДК 543

Федеральная программа книгоиздания России

Рецензенты:

Л. А. Борисенко, Т. Г. Выгорницкая (Харьковский химико-механический техникум) и И. А. Осипова (Московский политехникум им. В. И. Ленина).

Пискарева С. К. и др.

П34 Аналитическая химия: Учеб. для сред. спец. учеб. заведений/С. К. Пискарева, К. М. Барашков, К. М. Ольшанова.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Высш. шк., 1994.— 384 с.: ил.

ISBN 5-06-002179-3

В учебнике на современном уровне изложены теоретические основы качественного и количественного анализа, а также наиболее распространенные физико-химические методы. Приведены схемы хода анализа аналитических групп ионов и их смесей. Даны примеры расчетов.

Во 2-м издании (1-е—1980 г.) отражены достижения аналитической химии, используемые обозначения величин даны в СИ, а названия соединений—по современной номенклатуре.

П $\frac{1707000000-088}{001(01)-94}$ 126—94

ББК 24.4

543

ISBN 5-06-002179-3

© С. К. Пискарева, К. М. Барашкова, К. М. Ольшанова, 1994

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник по аналитической химии является естественным продолжением и расширением курса общей химии и служит основой для изучения таких предметов, как технический анализ ряда химических специальностей.

Излагаемый материал дан в соответствии с действующей программой. Некоторое увеличение материала предусмотрено для проведения внеклассной работы.

В книге значительное внимание уделено общетеоретическим вопросам, т. е. основным понятиям и законам химии, строению атомов, типам химических связей, растворам, смещению химического равновесия, теории электролитической диссоциации, гидролизу, окислительно-восстановительным реакциям, произведению растворимости, водородному показателю. Кроме этого, дано представление об историческом пути развития химического анализа и становлении аналитической химии и ее современных задачах.

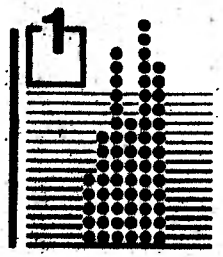
Предлагаемый объем сведений позволит учащимся развить химическую грамотность, понять основы, необходимые для дальнейшего более глубокого понимания аналитических процессов и изучения химических и физико-химических методов анализа.

Усвоение основ анализа не может быть завершенным без умения делать расчеты, поэтому в учебнике приведены примеры решения различных задач и схемы расчета результатов анализа.

Используемые обозначения различных величин даны в Международной системе единиц (СИ), а названия соединений—по современной номенклатуре.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. А. Борисенко, Т. Г. Выгорницкой и И. А. Осиповой за ценные советы и замечания, сделанные при рецензировании рукописи.

Авторы



Вступление в аналитическую химию

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Любое вещество состоит из одного или нескольких химических элементов. Например, алмаз состоит из углерода, вода и пероксид водорода — из водорода и кислорода, а аммиак и гидразин — из азота и водорода.

Установить состав вещества — значит определить, какие химические элементы образуют это вещество. Такая задача решается методами химического анализа. Однако эти методы дают возможность установить не только какие элементы входят в состав любого вещества, но и в каких количественных соотношениях.

В настоящее время задачи анализа значительно усложняются. Возникла необходимость определять не только химические элементы, но и их изотопы. Расширилось само понятие — состав вещества. Оно включает определение химических элементов, функциональных групп, ионов, молекул, изотопов.

Аналитическая химия — это наука о методах анализа вещества. Предметом этой науки является теория и практика анализа. Химический анализ — это получение опытным путем данных о химическом составе вещества методами, которые рекомендует аналитическая химия.

§ 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

В зависимости от задач и методов различают качественный и количественный анализ. Цель *качественного анализа* — определение элементного или изотопного состава вещества. При анализе органических соединений находят непосредственно отдельные химические элементы, например углерод, серу, фосфор, азот или функциональные группы. При анализе неорганических соединений определяют, какие ионы, молекулы, группы атомов, химические элементы составляют анализируемое вещество.

Цель *количественного анализа* — установление количественного соотношения составных частей вещества. По результатам количественного анализа можно определить константы равновесия, произведения растворимости, молекулярные и атомные массы. Количественному анализу обычно предшествует качественный анализ.

§ 3. ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Анализ веществ проводят с помощью химических, физических или физико-химических методов. *Химические методы* основаны на химических реакциях. Для анализа используют только такие реакции, которые сопровождаются наглядным внешним эффектом, например изменением окраски раствора, выделением газов, выпадением или растворением осадков и т. п. Эти внешние эффекты и будут в данном случае аналитическими сигналами. Происходящие химические изменения называют *аналитическими реакциями*, а вещества, вызывающие эти реакции, — *химическими реагентами*. Если реакцию проводят в растворе, то такой способ выполнения называют «мокрым путем». Способ выполнения анализа с твердыми веществами без использования растворителей называют «сухим путем». Это пирохимический анализ и анализ методом растирания. При пирохимическом анализе исследуемое вещество нагревают в пламени газовой горелки. При этом летучие соли (хлориды, нитраты, карбонаты) ряда металлов придают пламени определенную окраску. Например, соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в фиолетовый, бария — в желто-зеленый, стронция — в карминово-красный. Другой прием пиротехнического анализа — получение окрашенных перлов (стекол). Для получения перлов соли и оксиды металлов сплавляют с тетраборатом натрия ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) или гидрофосфатом натрия-аммония ($NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$) и наблюдают окраску образующихся стекол (перлов). Хром дает изумрудно-зеленые перлы, кобальт — интенсивно-синие, железо — желто-бурые.

Метод растирания предложил в 1898 г. Ф. М. Флавицкий. Твердое исследуемое вещество растирают с твердым реагентом и наблюдают внешний эффект. Например, соли кобальта с тиоцианатом аммония дают синее окрашивание.

При анализе *физическими методами* не прибегают к химическим реакциям, а изучают физические свойства вещества с помощью приборов. К физическим методам относят спектральный анализ, люминесцентный, рентгеноструктурный и другие способы анализов.

С помощью физико-химических методов изучают физические явления, которые происходят при химических реакциях. Например, в колориметрическом методе измеряют интенсивность окраски в зависимости от концентрации вещества, в кондуктометрическом анализе измеряют изменение электрической проводимости растворов и т. д.

§ 4. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

С глубокой древности люди пользовались химическими превращениями: добывали металлы из руд, получали сплавы (например, бронзу), варили стекло, извлекали красители, лекарственные и душистые вещества. Первым химическим производствам сопутствовало возникновение и развитие отдельных приемов и методов анализа. Это так называемое пробирное искусство, т. е. совокупность приемов для определения главным образом благородных металлов. Оно существовало в Древнем Египте, а в Киевской Руси было известно в IX—X вв. Подробное описание пробирного искусства было дано немецким врачом Г. Агриколой (1494—1555). Но знание отдельных приемов еще не составляло науку.

Аналитическая химия как научная дисциплина начинает развиваться с середины XVII в. Основателем качественного анализа является английский ученый Роберт Бойль (1627—1691). Бойль ввел термин «химический анализ», определил понятие «элемент» как простое тело, которое входит в состав смешанных тел. Однако Бойль не назвал ни одного конкретного элемента, так как для этого еще не было убедительных доводов и экспериментальных данных. Но в дальнейшем поиски новых химических элементов стали одной из главных задач химиков во всем мире. Бойль применял различные реактивы при проведении качественного анализа: известковые соли для определения серной кислоты, нитрат серебра для установления хлороводородной кислоты, соли меди определял по добавлению избытка аммиака, соли железа — по добавлению настоя дубовой коры. Для установления кислот и щелочей он использовал настойки лакмуса, фиалок и васильков. Р. Бойль открыл фосфорную кислоту и фосфористый водород.

В России анализ руд выполняла первая аптека, созданная в Москве в 1581 г. по инициативе Ивана Грозного. Приемами «пробирного искусства» владел Петр I, по его инициативе была создана в 1720 г. русская химическая лаборатория.

М. В. Ломоносов (1711—1765) является основателем химической науки в нашей стране. Трудно полностью охарактеризовать вклад в развитие науки этого гениального ученого-энциклопедиста, который далеко опередил свое время. В 1748 г. он основал первую в России химическую научно-исследовательскую лабораторию. В этой лаборатории он выполнил много химических анализов руд и других материалов и экспериментально подтвердил закон сохранения массы вещества. Точность, с которой М. В. Ломоносов проводил взвешивания, была очень высокой и достигала 0,0003 г. Основные принципы и приемы качественного и количественного анализов, например осаждение, прокаливание, взвешивание осадков, М. В. Ломоносов применял раньше

Т. Бергмана и Л. Тенара, считающихся на Западе основателями аналитической химии. Работая в период господства теории флогистона, Ломоносов не был ее слепым последователем и за флогистон принимал конкретное вещество — «горючий воздух», впоследствии названный водородом.

Химические операции, применяемые в анализе, М. В. Ломоносов описал в руководстве по металлургии, в соответствии с традициями своего времени, а в 1744 г. впервые применил микроскоп для изучения химических процессов. Эти работы М. В. Ломоносова были продолжены русским акад. Т. Е. Ловицем (1757—1804). По инициативе и проекту М. В. Ломоносова в 1755 г. был основан Московский университет — первый университет России, сыгравший огромную роль в развитии науки и образования в нашей стране, в том числе и в развитии аналитической химии.

Значительные химико-аналитические исследования провел акад. В. С. Севергин (1765—1826) — последователь М. В. Ломоносова. Им опубликованы руководства по химическому анализу минералов, руд, минеральных вод, лекарственных препаратов, например «Способ испытывать минеральные воды» (1800), «Пробирное искусство» (1801). В. С. Севергин предложил колориметрический метод анализа.

Основы систематического анализа катионов металлов разработал шведский химик Т. У. Бергман (1735—1784). При анализе «сухим путем» он широко применял паяльную трубку.

Для развития химии много сделал французский ученый А. Л. Лавуазье (1743—1794). Он исследовал кислород, создал кислородную теорию горения и установил состав диоксида углерода, оксида фосфора (фосфорного ангидрида). В 1783 г. он с Менье анализом определил состав воды и подтвердил его синтезом. Работы А. Л. Лавуазье привели к крушению теории флогистона, задерживающей развитие химии. Он участвовал в создании первой химической номенклатуры.

Особое место в истории развития аналитической химии занимает XIX в. Кардинальное значение как для химии, так и для химического анализа приобрела атомная теория Д. Дальтона (1766—1844). Впервые он ее изложил в 1803 г. в статье, которая содержит первую таблицу относительных атомных масс. При определении относительных атомных масс за единицу он принял массу атома водорода.

В дальнейшем были получены весьма точные значения известных в то время относительных атомных масс элементов.

Особенно заметную работу в этой области провел шведский химик И. Я. Берцелиус (1779—1848). На протяжении 20 лет он изучил более 2000 соединений известных тогда 43 элементов, чтобы определить их относительные атомные массы. По шкале Берцелиуса относительная атомная масса кислорода была принята

за 100. И. Я. Берцелиус открыл ряд новых элементов: селен, кремний, цирконий, торий, а совместно с учениками — литий, ванадий, титан и церий.

В аналитическую практику он ввел методы анализа платиновых руд и химически стойких оксидов сплавлением их с гидросульфатом калия.

В самом начале XIX в. были выполнены русским ученым В. В. Петровым (1761—1834) и английским ученым Г. Деви (1778—1829) первые работы по электролизу химических соединений. Применение этого метода позволило Г. Деви открыть калий, натрий, барий, кальций, стронций и магний, а также доказать элементную природу хлора, который считали сложным веществом. Он создал водородную теорию кислот.

В 1805 г. французский ученый Гей-Люссак установил формулу воды H_2O. Вместе с А. Тенаром открыли бор.

В 1844 г. в Казани профессор К. К. Клаус (1796—1864), разрабатывая метод анализа платиновых руд, открыл элемент — рутений.

Спектральный анализ, как чувствительный метод для распознавания химических элементов, разработали немецкие ученые Р. В. Бунзен (1811—1899) и Г. Кирхгоф (1824—1887) в 1859 г. При помощи спектрального анализа они открыли цезий (1860) и рубидий (1861). Этот метод дал возможность установить химический состав небесных тел и был заслуженно назван «языком Вселенной».

Фундаментальное руководство по качественному и количественному анализам публикует немецкий химик К. Фрезениус (1818—1897), в значительной степени опираясь на работы Т. Бергмана (1735—1784) и А. Тенара (1777—1857). Именно ими был создан классический гравиметрический анализ. Используя сероводород, предложенный в качестве группового реагента английским ученым Р. Кирваном (1733—1812), К. Фрезениус разработал способы определения большого числа веществ.

Немецкий ученый Ю. Либих (1803—1873) предложил классический метод элементного анализа органических соединений, применяемый и в настоящее время, а также метод определения кислорода в газах с помощью пирогаллола.

Успехи в области химического анализа в значительной степени подготовили открытие Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона и создание периодической системы элементов. Это положило начало новому этапу в развитии аналитической химии, которая получила прочную теоретическую основу.

Во второй половине прошлого века большой вклад в теорию аналитической химии внесли норвежские ученые К. М. Гудьдберг (1836—1902) и П. Вааге (1833—1900), открывшие в 1867 г. закон действующих масс, и шведский ученый С. Аррениус (1859—1927), предложивший теорию электролитической диссоциации в 1887 г.

Основателем русской школы химиков-аналитиков является Н. А. Меншуткин (1842—1907). Он разработал методику преподавания аналитической химии, создал классическое руководство по изучению аналитической химии. Первое издание руководства Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия» появилось в 1871 г. Эта книга выдержала 15 изданий в нашей стране (последнее издание вышло в 1931 г.) и было переведено на немецкий, английский, шведский, французский и другие языки, оказав влияние на преподавание аналитической химии во всем мире.

В 1893 г. швейцарский химик А. Вернер (1866—1919) создал координационную теорию, имеющую весьма важное значение для развития аналитической химии.

В самом конце XIX в. Мария и Пьер Кюри разработали особый способ анализа радиоактивных веществ и, пользуясь им, в 1898 г. открыли радий и полоний.

§ 5. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Для аналитической химии XX в. характерны исключительные темпы развития. Преимущественное развитие получают физико-химические и физические методы анализа, которые называют *инструментальными методами анализа*. Этими методами измеряют плотность, вязкость, поверхностное натяжение, помутнение, показатель преломления, вращение плоскости поляризации, диэлектрическую проницаемость, электрическую проводимость, радиоактивность и другие свойства. Все шире используют методы, затрагивающие самые глубинные области атома, вплоть до ядра (нейтроно-активационный, радиоактивационный и др.). В анализах применяют ядерные реакции при действии нейтронов, заряженных частиц и γ-излучения, а также оптические квантовые генераторы света (лазеры).

К числу крупных открытий XX в. относится хроматография, предложенная русским ученым М. С. Цветом (1872—1919). Этот метод получил широкое применение и утвердился в 30—40-е годы.

Я. Гейровский, изучая электролиз с ртутным капельным электродом, в 1922 г. предложил один из весьма распространенных методов — полярографию. В 1959 г. ему присудили Нобелевскую премию за развитие метода.

В 1955 г. австралийский физик Алан Уолш указал на потенциальные возможности атомно-абсорбционного метода в спектральном анализе. К 1970 г. уже было более 10 тыс. серийных приборов для атомно-абсорбционного анализа. Метод атомно-абсорбционного анализа открыл новую страницу в развитии элементного анализа вещества. Его применяют в самых разнообразных областях науки и техники.

В современной аналитической химии широко используют неводные растворители. Раньше основным растворителем в анализе была вода. Воду как растворитель применяют и в настоящее время, но одновременно используют и разнообразные неводные растворители, как, например, безводную уксусную кислоту, уксусный ангидрид, гликоли, жидкий аммиак, пиридин, диоксан, хлороформ, ацетон, метилэтилкетон и многие другие. Методы неводного титрования приобрели и приобретают все большее значение. Впервые эти методы стал разрабатывать Н. А. Меншуткин в конце прошлого века. В 1946 г. индийский ученый Шанти Р. Палит с сотрудниками предложили метод титрования в гликолевой среде. Большая заслуга в развитии метода неводного титрования принадлежит А. П. Крешкову и Н. А. Измайлову.

В современном анализе широкое применение получили синтетические органические реактивы. Начало этому направлению положили М. А. Ильинский (1885), предложивший α-нитрозо-β-нафтол, и Л. А. Чугаев (1905), предложивший демитилглиоксим. Очень быстро вошел в практикум реагент арсеназо III, примененный С. Б. Саввиным (1966).

В процессе развития химического анализа для отдельного определения требовалась все меньшая масса исследуемого вещества. В 1900 г. немецкий ученый В. Нернст и его сотрудники работали с навесками 1 мг и менее. В 1915—1920 гг. была основана австрийская школа микроаналитиков, которые работали с 1—5 мг вещества. Так начал развиваться микроанализ. Деятельное участие в развитии микроанализа принимали Н. А. Тананаев, В. М. Комаровский, Н. С. Полуэктов, Ф. Файгль.

В 1920—1922 гг. Н. А. Тананаев (1878—1959) разработал капельный метод анализа, получивший широкое распространение. На основе капельного метода создается «бесстружковый» метод анализа металлов и сплавов.

В середине XX в. стали развиваться ультрамикрометоды анализа. Для исследования необходимы чрезвычайно малые массы вещества (10^{-6}—10^{-12} г), работа с которыми требует специальной техники. Техника эксперимента в ультрамикроанализе была разработана П. Кирком и И. М. Коренманом. Дальнейшему развитию этой техники посвящены работы И. П. Алимарина и М. Н. Петриковой. И. П. Алимарин предложил методы анализа минерального сырья, разработал микрохимические методы исследования состава минералов и руд. Им написано пособие «Качественный полумикроанализ». Он впервые ввел в практику преподавания качественного анализа неорганических веществ полумикрометод.

В современном анализе все чаще прибегают к экстремальным условиям, т. е. условиям, резко отличающимся от обычных. Это могут быть очень высокие или, наоборот, очень низкие температуры, очень высокие давления или космический вакуум.

В настоящее время все в большей степени возрастает роль математических методов.

Например, антигелий был открыт только благодаря обработке огромного экспериментального материала на ЭВМ.

Математические методы используются при планировании экспериментов, для статистической обработки полученных результатов, для расчета ионных равновесий, а также для создания комплексных устройств: анализатор—ЭВМ. Примером такой системы может быть газовый хроматограф—масс-спектрометр—ЭВМ.

ЭВМ все больше входит в аналитическую практику и используется аналитиками для расшифровки молекулярных структур сложных соединений, для определения эквивалентной точки при потенциометрическом титровании и других целей.

§ 6. ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Аналитическая химия имеет не только научное, но и практическое значение. Успехи химии, а также многих других наук (физики, геологии, биологии, биохимии, геохимии, минералогии, археологии) в значительной степени определяются развитием химического анализа.

Осиовные законы химии подкреплены результатами точных аналитических исследований. По ним определяют атомные массы химических элементов, химические эквиваленты, устанавливают различные константы, формулы отдельных соединений. На основе анализов было доказано, что Земля, Солнце, звезды, кометы, метеориты и другие небесные тела состоят из одних и тех же химических элементов, что подтверждает идею о единстве Вселенной. В земной коре было обнаружено 88 химических элементов. Из них на долю кислорода приходится приблизительно 50%, кремния—около 25%, алюминия, железа, калия, натрия, кальция и магния, вместе взятых, 23%. Следовательно, на долю 8 названных элементов приходится 98% массы всей земной коры, а на долю оставшихся 80 элементов— около 2%. Из этих 2% половину занимает водород. Химический анализ показал, что в природе нет химически чистых и однородных тел. Постоянными составными частями нашей атмосферы являются азот, кислород, аргон, углекислый газ, неон, гелий, метан, криптон, водород, оксиды азота и ксенон. В стратосфере на высоте 20 км был обнаружен сульфатный аэрозольный слой, состоящий из капель концентрированного раствора серной кислоты. Установлено также существование озонового слоя, который защищает жизнь на Земле от избыточного ультрафиолетового излучения.

В настоящее время особенно остро встал вопрос об экологии, так как загрязнения атмосферы, воды и почвы приняли во

многих странах угрожающий характер. Уже сейчас во многих городах уровень загрязнения воздуха в 10 раз и более превышает предельно допустимые нормы. Большую опасность для окружающей среды представляют соединения мышьяка, ртути, свинца, асбестовая пыль и т. п.

Промышленные отходы оказывают также негативное воздействие на окружающую среду. Катастрофическим оказывается для живой природы и человека бесконтрольное использование пестицидов, вызывающих у миллионов людей аллергические реакции. Неоправданно завышенное внесение в почву нитратов приводит к тому, что многие овощи и фрукты стали источником различных заболеваний. Поэтому в нашей стране разработаны законы по охране атмосферы, вод и почвы от загрязнений.

Без деятельности аналитиков невозможно решение таких проблем, как получение атомной и ядерной энергии, осуществление космических полетов, создание полупроводниковой и лазерной техники, искусственной пищи, охраны окружающей среды и многих других. Велика роль анализа при поисках полезных ископаемых, исследовании Мирового океана и атмосферы. Так, на дне океанов были обнаружены конкреции, т. е. образования размером с картофелину, содержащие железо, медь, кобальт, никель и другие металлы. Запасы конкреций исключительно велики. Например, они могли бы обеспечить потребности всей планеты в алюминии на 20 тыс. лет. Также совершенно неожиданно в морях и океанах были открыты высококонцентрированные рассолы с повышенными концентрациями железа, меди, хрома, серебра, золота и других металлов.

В институте геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского был исследован лунный грунт, доставленный нашими лунниками («Луна-16», «Луна-20», «Луна-24») и «Аполлонами». По химическому составу лунные породы в основном похожи на земные базальты. Уникальные данные о составе атмосферы и грунта планет солнечной системы получены советскими автоматическими станциями серии «Венера» и «Марс» и американскими космическими аппаратами.

На основе анализа спектров звезд исследован их химический состав. Как правило, они состоят из водородной и гелиевой плазмы (т. е. ионизированного газа). Остальные элементы присутствуют как бы в виде примесей.

Без современных методов анализа невозможен синтез огромного числа химических соединений. Велика их роль в физиологии, микробиологии, медицине, агрохимии, сельском хозяйстве (анализ почв, удобрений, кормов, продуктов сельского хозяйства). Без химического анализа нельзя себе представить многие производства, например металлургию, нефтехимию, предприятия основной химии (получение кислот, щелочей, удобрений), производство органических продуктов и красителей, пластических масс, искусственного и синтетического волокна, цемента и других строительных материалов, взрывчатых веществ, поверхностно-активных веществ (ПАВ), переработку жиров, производство лекарственных препаратов, бытовой химии, парфюмерии.

В условиях производства с помощью химического контроля проводят: 1) определение качества сырья; 2) контроль процесса производства; 3) определение качества выпускаемой продукции; 4) анализ отходов производства с целью их утилизации; 5) охрану окружающей среды. Именно химический контроль во многих случаях обеспечивает предотвращение аварий, наибольшую рентабельность производства, высокое качество выпускаемой продукции. Важную роль играет анализ пищевых продуктов, судебный анализ и анализ произведений искусства (например, при определении подлинности того или иного произведения), а также археологических находок.

§ 7. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К АНАЛИЗУ

Проанализировать вещество — значит опытным путем получить данные о химическом составе вещества. Для этого используют часть анализируемого материала, химический состав которого аналогичен составу всего вещества, называемую *пробой*. Независимо от используемых методов к анализу предъявляют следующие требования.

1. Правильность результатов анализа — получение результатов, близких к действительным.

2. Воспроизводимость анализа — получение одинаковых или близких результатов при повторных определениях.

3. Экспрессность — быстрота выполнения анализа. Чем меньше времени затрачено на анализ, тем выше экспрессность.

4. Реактив не должен вступать в реакцию с другими присутствующими в смеси веществами. Посторонние вещества не должны искажать результаты анализа.

5. Реактивы должны обнаруживать малые количества определяемой составной части, т. е. обладать высокой чувствительностью.

6. Анализ на расстоянии (например, анализ атмосферы Венеры, Марса, Солнца, других небесных тел, в глубинах Океана, магмы в жерле вулкана и т. п.).

Кроме того, к некоторым методам могут предъявляться и другие требования: анализ без разрушения образца (например, бесстружковый анализ непосредственно на образце металла); автоматизация и непрерывность.

При прочих равных условиях предпочтительнее тот метод анализа, который более экономичен.

ГЛАВА 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Атом — наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Каждому химическому элементу соответствует определенный вид атомов. Атомы могут существовать как в свободном состоянии, так и в соединении с атомами того же элемента или других элементов, образуя молекулы. Все огромное разнообразие химических соединений обусловлено различными сочетаниями атомов в молекулах.

Молекула — наименьшая частица данного вещества, обладающая его основными химическими свойствами, способная к самостоятельному существованию и состоящая из одинаковых или различных атомов, соединенных в одно целое химическими связями.

Химический элемент — фундаментальное понятие химии. С установлением строения атомов основным признаком элемента стал заряд ядра атома. Поэтому краткое определение этого понятия можно сформулировать так. Элементы — совокупность атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра. Они образуют все многообразие простых и сложных тел.

Простое и сложное вещество. Всякое простое вещество состоит только из одного химического элемента. Один и тот же элемент может образовать несколько простых веществ. Например, кислород существует в виде обычного кислорода O_2 и озона O_3, углерод — в виде алмаза и графита, фосфор — в виде желтого и красного и т. д. Разные простые вещества, образованные одним и тем же элементом, называют аллотропными видоизменениями. Понятие «простое вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Например, вода состоит не из простых веществ — водорода и кислорода, а из элементов — водорода и кислорода.

Сложные вещества построены из молекул, в состав которых входят атомы различных элементов. Например, молекула поваренной соли состоит из атома натрия и атома хлора, а молекула метана — из атома углерода и четырех атомов водорода.

Химическое соединение и смесь. Химическое соединение состоит из молекул. К ним относят все вещества, в которых атомы одного или различных элементов соединены между собой тем или иным видом химической связи. С этой точки зрения к химическим соединениям относят сложные и простые вещества, например азот N_2, озон O_3 и т. д. Важный признак химических соединений — их однородность. Химические соединения отличаются от механических смесей. Механические смеси веществ обладают вполне определенными свойствами, но их свойства меняются в зависимости от соотношения чистых веществ, находящихся в смеси. Примерами смесей являются нефть, воздух. Состав химических соединений может быть строго определенным. В этом случае они подчиняются закону постоянства состава и закону кратных отношений. Такие соединения называют дальтонидами. Кроме них существуют неопределенные соединения с переменным составом. Их называют бертолидами. Примером такого соединения служит диоксид титана.

Ионы — заряженные частицы. Это атомы или группа химически связанных атомов с избытком или недостатком электронов. Ионы образуются путем отрыва от атомов или молекул или же присоединения к атомам или молекулам электронов, протонов или других ионов.

Ионы являются химически активными частицами и вступают в разнообразные химические процессы. Они могут существовать в веществах, которые находятся в любых агрегатных состояниях. В растворах они образуются в результате электролитической диссоциации. Электролитическая диссоциация представляет собой самопроизвольный процесс распада электролита в растворах с образованием катионов и анионов. *Катионы* — это положительно заряженные ионы, например Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+} и т. п. *Анионы* — отрицательно заряженные ионы, например Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-} и т. п.

Изотопы — разновидности атомов химического элемента. Они имеют одинаковое число протонов, но различное число нейтронов в ядрах атомов, а также одинаковое число электронов в атомной оболочке и занимают одно и то же место в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Например, магний состоит из трех изотопов с массовыми числами 24, 25, 26; углерод — из смеси двух устойчивых изотопов: ^{12}C (98,9%) и ^{13}C (1,1%).

Атомная и молекулярная масса. Относительной атомной массой элемента называют массу его атома, выраженную в атомных единицах массы (а. е. м.). С 1961 г. такой единицей является $^1/_{12}$ массы атома изотопа углерода ^{12}C. Масса атомной единицы массы составляет приблизительно $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ г.

Относительной молекулярной массой простого или сложного вещества называют массу его молекулы, выраженную в атомных единицах массы. Молекулярная масса равна сумме атомных масс всех атомов, которые входят в данную молекулу. Например, чтобы получить молекулярную массу воды, нужно суммировать удвоенную атомную массу водорода с атомной массой кислорода: $2 \cdot 1{,}0079 + 15{,}9994 = 18{,}0152$.

Моль — единица количества вещества. Она введена в Международную систему (СИ) в качестве 7-й основной единицы в 1971 г.

Моль — количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C.

Когда пользуемся термином «моль», необходимо указывать, если это не очевидно, какие структурные единицы имеются в виду. Например, выделяют моль атомов водорода H, моль молекул водорода H_2 или моль ионов водорода H^+. Число структурных единиц в одном моле соответствует числу Авогадро ($6{,}02 \cdot 10^{23}$).

Массу одного моля данного вещества называют *молярной массой*. Молярная масса вещества, выраженная в граммах, численно равна молекулярной массе. Например, молярная масса атомного водорода H равна 1,0079 г/моль. Она численно совпадает с атомной массой водорода. Молярная масса молекулярного водорода H_2 равна 2,0158 г/моль. Она совпадает численно с молекулярной массой H_2. Молярная масса молекул хлора 71 г/моль. Молекулярная масса хлора Cl_2 71.

Условное обозначение молярной массы M, относительной молекулярной массы M_r, относительной атомной массы A_r.

Валентность — способность атомов соединяться с другими атомами в определенных соотношениях.

Впервые это понятие высказал английский химик Франкланд (1825—1899) в 1852 г. За единицу валентности была принята валентность атома водорода. Например, в ряду соединений водорода HCl, H_2O, NH_3, CH_4 валентность по водороду для хлора — 1, для кислорода — 2, для азота — 3, для углерода — 4. Можно определить валентность и по кислороду. Например, в ряду соединений кислорода N_2O, CaO, SiO_2, SO_3 валентность по кислороду для азота — 1, для кальция — 2, для кремния — 4, для серы — 6. У большинства элементов валентность по кислороду и водороду различна. Например, у серы по водороду — 2, по кислороду — 6 (H_2S и SO_3). Охарактеризовать валентность одним числом, как правило, нельзя.

Молярная масса атомов элементов, молярная масса эквивалентов элементов и валентность связаны простым соотношением:

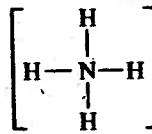
$$\text{Валентность} = \frac{\text{Молярная масса атомов}}{\text{Молярная масса эквивалентов}}.$$

(Понятие о молярной массе эквивалента дано в гл. 10, § 4.)

Валентность, определяемую этим соотношением, называют стехиометрической. Пользуясь ею, можно определить атомную массу элемента. В дальнейшем получило распространение правило, по которому у элементов главных подгрупп сумма валентностей элементов по водороду и кислороду равна 8.

Понятие о валентности разделяется на ряд представлений: 1) стехиометрическая валентность; 2) степень окисления, 3) координационное число. Эти понятия связаны с реакционной способностью веществ. Для понимания окислительно-восстано-

вительных реакций большое значение имеет степень окисления. Степень окисления выражают числом полностью или частично смещенных электронов от одного элемента к другому в химическом соединении. В простых веществах она равна нулю, так как отсутствует смещение электронов. Например, в молекуле N_2 ($N \equiv N$) степень окисления азота равна нулю, а стехиометрическая валентность равна 3. В NH_4^+-ионах



валентность азота равна 4, а степень окисления −3. В аммиаке NH_3 валентность азота равна 3, степень окисления −3, в оксиде азота (III) N_2O_3 валентность азота равна 3, степень окисления +3. Степень окисления водорода +1 (исключая гидриды, где она −1). Степень окисления кислорода −2, но в H_2O_2 она равна −1. Одинаковая степень окисления хрома в K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$. В обоих соединениях она равна +6.

В настоящее время валентность связывают с перераспределением электронов, т. е. с основными типами химической связи. И под валентностью понимают способность атомов, вступая в химическое соединение, отдавать или принимать определенное число электронов (электровалентность) или объединять их для образования электронных пар, общих для двух атомов (ковалентность). Валентность представляет собой число электронов атома элемента, участвующих в образовании соединения.

В ионных соединениях заряд иона равен валентности. При этом элементы, приобретающие электроны, имеют отрицательную валентность, а элементы, теряющие их, — положительную валентность. В ковалентных соединениях валентность равна числу электронных пар, которые атом делит с другими атомами. Например, в молекуле C_2H_2 одна пара электронов образует связь C—H, а три остальные используют для углерод-углеродной связи $C \equiv C$. В целом $H—C \equiv C—H$.

Огромное количество разнообразных химических превращений, которые происходят в анализе, подчиняется очень небольшому числу основных законов: 1) сохранения материи; 2) постоянства состава; 3) простых кратных отношений; 4) эквивалентов; 5) действующих масс; 6) периодическому закону Д. И. Менделеева. Два последних будут рассмотрены позже.

Закон сохранения материи. Этот закон был открыт М. В. Ломоносовым в 1748 г. и им же подтвержден экспериментально в 1756 г. на примере обжига металлов в запаянных сосудах и получил широкое признание благодаря трудам А. Л. Лавуазье в 1789 г.

Только через 41 год после М. В. Ломоносова А. Л. Лавуазье в своем экспериментальном курсе химии изложил закон сохранения массы:

масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе всех продуктов реакции или в каждой химической реакции масса веществ остается постоянной.

Закон постоянства состава. Он был открыт французским ученым Л. Ж. Прустом в 1799 г. В химии он закрепился в результате длительного спора (1801—1808 гг.) с К. Л. Бертолле, считавшим, что состав химических соединений (растворы, смеси, сплавы) является переменным. Л. Ж. Пруст ссылался на постоянные химические соединения, для которых и был установлен данный закон.

Каждое определенное химическое соединение независимо от способа получения состоит из одних и тех же элементов, массовые отношения между которыми всегда постоянны.

Из этого вытекает, что элементы и соединения взаимодействуют всегда в определенных неизменных отношениях их масс.

Если взять образцы чистой воды в самых различных точках Земли, то результаты анализа всех образцов покажут одни и те же данные о ее составе. Поэтому закон постоянства состава можно сформулировать так:

всякое чистое вещество имеет постоянный состав независимо от места его нахождения и способов получения.

Закон простых кратных отношений. Данный закон, установленный Д. Дальтоном в 1803 г., можно вывести из атомно-молекулярного учения. Очень часто два элемента образуют друг с другом несколько соединений. Например, водород и кислород дают H_2O и H_2O_2, углерод и кислород — CO и CO_2. Число единиц массы кислорода на одну единицу массы водорода в пероксиде водорода в 2 раза больше, чем в воде. Такое же соотношение числа единиц массы кислорода на единицу массы углерода наблюдается и во второй паре соединений. Аналогичных примеров можно привести множество. Для подобных случаев справедлив закон простых кратных отношений.

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то число единиц массы одного из элементов, приходящееся в этих соединениях на одно и то же число единиц массы другого, относятся между собой, как небольшие целые числа.

Закон эквивалентов. Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, называемый законом эквивалентов. Закон впервые сформулировал немецкий ученый И. В. Рихтер (1762—1807) в 1802 г. Им же был предложен термин «стехиометрия».

Стехиометрией называют раздел химии, рассматривающий количественный состав веществ и количественные соотношения (массовые, объемные) между реагирующими веществами. В основе стехиометрических расчетов лежат законы: сохранения массы, постоянства состава, эквивалентов, простых объемных отношений

и закон Авогадро. Эти законы называют основными законами стехиометрии.

Современное определение понятия «эквивалент» и закон эквивалентов излагаются в гл. 10, § 4.

§ 2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ТИПЫ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Подлинной революцией в учении о природе вещества явилось установление сложной структуры атома. Электрон — одна из основных частиц атома. Электроны определяют оптические, электрические и химические свойства атомов и молекул.

Квантовые числа. Возможные состояния электронов в атоме характеризуются набором четырех квантовых чисел. Первое из них называют *главным квантовым числом* и обозначают символом *n*. Оно принимает значения целых чисел 1, 2, 3, 4 и т. д. Состояние атома с наименьшим количеством энергии называют основным или невозбужденным. Для атома водорода состояние электрона в этом случае характеризуется значением главного квантового числа, равным 1. Если такой атом поглощает энергию, то главное квантовое число увеличивается и атом переходит в возбужденное состояние со значением главного квантового числа 2, 3, 4 и т. д. Главное квантовое число характеризует запас энергии электронов, т. е. энергетический уровень, или их положение относительно ядра (рис. 1). Энергетические уровни со значениями главного квантового числа, равного, соответственно, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и т. д., обозначают также буквами *K*, *L*, *M*, *N*, O, *P*, *Q* и т. д. В многоэлектронных атомах энергия электронов определяется также вторым квантовым числом. Его называют *орбитальным* или *азимутальным* квантовым числом и обозначают буквой *l*. Орбитальное квантовое число может принимать значения 0, 1, 2, 3 ... $(n-1)$, т. е. любые целочисленные значения от 0 до $(n-1)$.

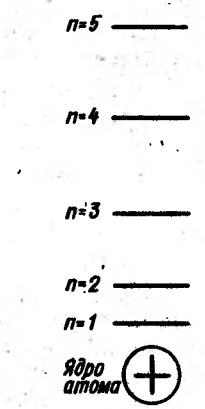


Рис. 1. Энергетические уровни электрона

Кроме цифрового способа обозначения принят также и буквенный. Соотношение между ними можно выразить следующим образом:

Числовое обозначение	0	1	2	3	4	5
Буквенное обозначение	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

В зависимости от значения второго квантового числа энергетические уровни подразделяются на подуровни, отличающиеся друг от друга энергией связи с ядром. Их число равно значению главного квантового числа. Первый уровень имеет один под-

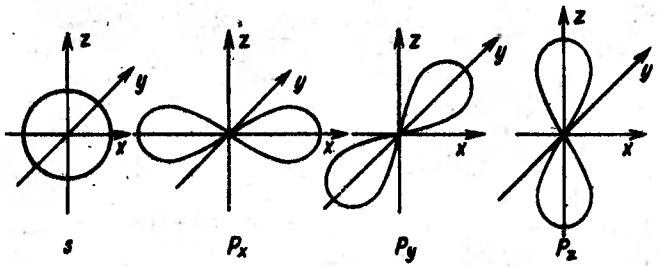


Рис. 2. *s*- и *p*-Орбитали

уровень, второй — два подуровня, третий — три, четвертый — четыре подуровня. Подуровни обозначают латинскими буквами: первый подуровень *s*; он является по расположению самым близким к ядру подуровнем, второй подуровень *p*, третий подуровень *d*, четвертый подуровень *f*.

Пространство, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют *орбиталью*. Число и форма орбиталей, соответствующих данному энергетическому подуровню, зависят от значения второго квантового числа. Первому подуровню ($l=0$) соответствует одна *s*-орбиталь, второму ($l=1$) — три *p*-орбитали, третьему ($l=2$) — 5*d*-орбиталей, четвертому ($l=3$) — 7*f*-орбиталей.

s-Орбитали имеют сферическую форму, т. е. любая *s*-орбиталь обладает шаровой симметрией. С ростом значения орбитального квантового числа формы орбиталей усложняются (рис. 2). Обычно форма *p*-орбитали изображается в виде объемной восьмерки (гантели). Еще более сложной является форма *d*-орбиталей (рис. 3).

Третье квантовое число *m* называют *магнитным*. Оно определяет направление, в котором ориентирована орбиталь. Магнитное квантовое число *m* может принимать любые целочисленные значения от $+l$ до $-l$, включая 0. Например, если $l=0$, то *m* имеет только одно значение $=0$, если $l=1$, то *m* может иметь значения, равные $-1, 0$ и $+1$. Число значений *m* зависит от *l*, т. е. от орбитального квантового числа, а число значений *l* зависит от *n*, т. е. главного квантового числа.

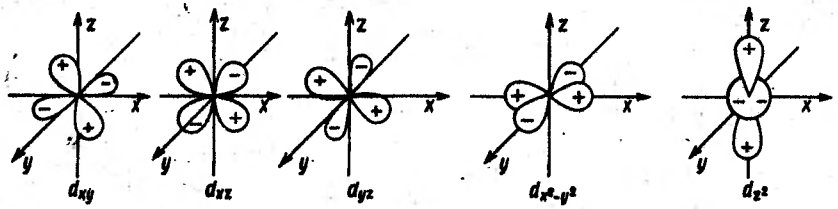


Рис. 3. *d*-Орбитали

У многоэлектронных атомов орбитали электронов проникают одна в другую. Следствием этого является изменение характера взаимодействия электрона с ядром. Самые близкие к ядру *s*-электроны экранируют *p*-электроны от притяжения их ядром. Поэтому *p*-электроны имеют более высокую энергию, чем *s*-электроны. В свою очередь, *p*-электроны имеют несколько более низкую энергию, чем *d*-электроны.

Четвертое квантовое число называют *спиновым*. Его обозначают символом *s*. Раньше его связывали с вращением электрона вокруг собственной оси. Вокруг собственной оси возможны только два направления движения; по часовой стрелке и против нее. Одно из этих направлений имеет значение $+{}^1/_2$, другое $-{}^1/_2$. Спин представляет собой собственный момент количества движения электрона в отличие от орбитального момента количества движения.

Принцип Паули. В 1925 г. швейцарский ученый Паули выдвинул принцип, в соответствии с которым в атоме не может быть двух или более электронов с одинаковым значением всех квантовых чисел. Так как четвертое квантовое число *s* имеет только два значения, то на орбитали, для которой каждое из трех квантовых чисел *n*, *l*, *m* имеет определенное значение, могут находиться не более двух электронов. С учетом принципа Паули можно рассчитать число электронов на каждой орбитали, которой соответствует любая возможность комбинации трех квантовых чисел, а также и во всей электронной оболочке атома, т. е. можно представить электронную структуру любого атома.

Для многоэлектронных атомов каждое состояние, определяемое главным квантовым числом, расщепляется на несколько подуровней (подслоев), а каждому главному квантовому числу отвечает определенный уровень (слой) электронов. Число уровней (слоев) соответствует значению главного квантового числа. При этом в первом слое, определяемом главным квантовым числом $n=1$, имеется только один уровень, т. е. понятие уровень и подуровень здесь совпадают. На втором уровне уже два подуровня, на третьем — три и т. д. Число подуровней соответствует значению главного квантового числа. Расположение уровней и подуровней представлено на рис. 4.

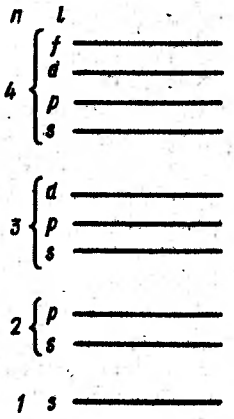


Рис. 4. Расположение уровней и подуровней

Электроны одного и того же подуровня могут располагаться на разных орбиталях. Число орбиталей всегда нечетное. При этом на *s*-подуровне имеется только одна орбиталь, на *p*-подуровне — 3, на *d*-подуровне — 5, на *f*-подуровне — 7. Орбиталь условно изображают

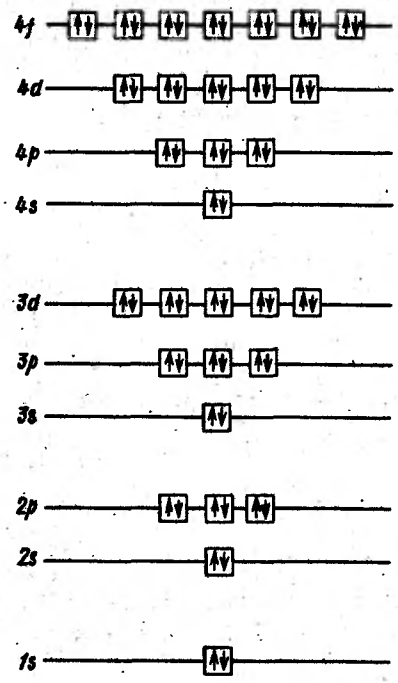


Рис. 5. Распределение электронов по уровням и подуровням

квадратом, а электрон — стрелкой. На каждой орбитали может быть максимум два электрона. Схематически это изображено на рис. 5.

По схеме можно определить число электронов на каждом уровне и подуровне. При этом те состояния электрона, которые характеризуются одинаковой энергией, называют *вырожденными*, а число таких состояний — *кратностью вырождения*. Из рис. 5 видно, что p-орбитали имеют трехкратное вырождение, d-орбитали — пятикратное, а f-орбитали — семикратное вырождение. Максимальное число электронов на различных подуровнях равно: на s-подуровне — 2, на p-подуровне — 6, на d-подуровне — 10, на f-подуровне — 14.

В многоэлектронном атоме энергетические уровни атомных орбиталей располагаются в такой последовательности (в порядке возрастания энергии): $1s<2s<2p<3s<3p<4s<3d<4p<5s<4d<5p<6s<5d<4f<6p<7s<6d<5f$. Эта последовательность отвечает правилу, предложенному В. М. Клечковским.

Правило Клечковского. Из двух данных состояний электрона меньшей энергии соответствует состояние, которое характеризуется меньшей суммой главного и орбитального квантовых чисел. Например, идеальная последовательность состояний электронов записывается так: $<3s<3p<3d<4s$, а фактическая $<3s<3p<3d<4s$; так как сумма $n+1$ для состояния $4s=4+0=4$, а для состояния $3d$ она равна $3+2=5$, последовательность «заселения» электронами сложного атома отступает от строгой идеальной последовательности. Энергия электрона выше тогда, когда больше сумма главного и орбитального квантовых чисел. Правило Клечковского позволяет судить об электронных структурах сложных атомов.

Формулы электронного состояния атомов. В формулах электронного состояния цифра обозначает главное квантовое число, а латинская буква за ней — орбитальное число. Индекс над буквой указывает число электронов. В атоме водорода единственный электрон занимает одно из двух возможных состояний и его электронная формула: $1s^1$.

В атоме гелия оба электрона занимают $1s$-орбиталь, а его электронная формула имеет вид $1s^2$. В атоме Li начинается заполнение второго уровня: $1s^2 2s^1$. Электронную оболочку атома каждого следующего элемента можно представить как оболочку атома предшествующего элемента, к которой нужно добавить еще один электрон. Атом лития включает электронную формулу гелия $1s^2$ с добавлением еще одного s-электрона, что и дает формулу $1s^2 2s^1$. Для атомов Be будем иметь формулу $1s^2 2s^2$.

s-Орбиталь может иметь только 2 электрона, поэтому в атоме бора пятый электрон будет находиться на p-орбитали: $1s^2 2s^2 2p^1$. p-Подуровень может удерживать 6 электронов, поэтому в электронных формулах от углерода до неона идет заполнение этого подуровня:

C — $1s^2 2s^2 2p^2$ F — $1s^2 2s^2 2p^5$
N — $1s^2 2s^2 2p^3$ Ne — $1s^2 2s^2 2p^6$
O — $1s^2 2s^2 2p^4$

Начиная с натрия, заполняется третий уровень; Na и Mg являются s-элементами и их электронные формулы имеют вид:

Na — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ Mg — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Следующие за Mg шесть элементов являются p-элементами и их электронные формулы имеют вид:

Al — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ S — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Si — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ Cl — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
P — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ Ar — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Восемь электронов атома Ar находятся на третьем уровне. Максимальное число свободных мест на каждом уровне определяется формулой $2n^2$, поэтому на третьем уровне может находиться $2 \cdot 3^2 = 18$ электронов.

Типы химической связи

При взаимодействии атомов между ними может возникать *химическая связь*. Химическая связь осуществляется валентными электронами. Например, у s- и p-элементов внешними электронами. По современным представлениям химическая связь имеет электрическую природу и возникает благодаря взаимодействию электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов. Она осуществляется по-разному. Различают основные типы химической связи: ковалентную, ионную, донорно-акцепторную, водородную и металлическую.

Ковалентная связь. В 1916 г. американский физико-химик Г. Н. Льюис высказал предположение, что химическая связь возникает в результате образования электронной пары,

одновременно принадлежащей двум атомам. Это послужило основой для разработки современной теории ковалентной связи.

Особенность ковалентной связи состоит в том, что электронные пары, сформированные из неспаренных электронов свободных атомов, обобществляются атомными ядрами одинаковых или различных атомов. Ковалентная связь характерна для большинства химических соединений и прежде всего для многих простых веществ. Одной из простых молекул с ковалентной связью является молекула водорода. При образовании молекулы электроны, ранее принадлежавшие двум разным ядрам, «обобществляются», образуя единое электронное облако. Ковалентную связь условно обозначают черточкой, например H—H (H_2), N≡N (N_2). Каждой черточке соответствует электронная пара. Число электронных пар определяет валентность. По Льюису, внешние электроны обозначают точками: H·, He:, :F·, :Ne:. У гелия и неона все электроны спаренные, поэтому атомы этих элементов не взаимодействуют друг с другом.

Атомы фтора, как и атомы водорода, стремятся реагировать между собой:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{:}H \qquad :\!\underset{\cdot\cdot}{F}\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{F}\!: \longrightarrow :\!\underset{\cdot\cdot}{F}{:}\underset{\cdot\cdot}{F}\!:$$

Пара электронов, поделенная атомами водорода и фтора, достраивает их внешние орбитали до конфигурации благородного газа.

Полярная связь. Отдельные атомы в молекуле могут быть не только одинаковыми, как в H_2, N_2, Cl_2, F_2, O_2, но и различными, например HCl, H_2O, NH_3, CO_2, CH_4 и др. Молекулы, состоящие из разнородных атомов, могут быть полярными, т. е. обладать электрическим дипольным моментом. Диполи можно рассматривать как системы из двух зарядов, равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку и находящихся на определенном расстоянии друг от друга. Это означает, что общая электронная пара смещена в сторону одного из них. В результате возникает асимметрия в распределении заряда. В этом случае связь называют полярной или гетерополярной в отличие от неполярной, или гомеополярной, как у молекул H_2, F_2, N_2, Cl_2 и т. п. Молекула тем более полярна, чем больше смещена общая электронная пара к одному из атомов.

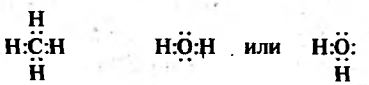
Многоатомные молекулы могут быть и неполярными, если у них симметрично расположены заряды. Например, молекула CO_2 неполярна, а молекула SO_2 — полярна. Молекула CO_2 имеет линейное строение, а молекула SO_2 угловое:



Вещества, образованные полярными молекулами, имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем вещества, образованные неполярными молекулами.

Гибридизация атомных орбиталей. При образовании молекулы вместо исходных *s*-, *p*- и *d*-орбиталей атомов образуются смешанные или гибридные деформированные молекулярные орбитали, что приводит к образованию более прочной химической связи. Вместо исходных *s*- и *p*-орбиталей образуются две равноценные гибридные орбитали (*sp*-орбитали). Это явление называется *sp-гибридизацией*. При гибридизации одной *s*- и двух *p*-орбиталей образуется три sp^2-орбитали (*sp^2-гибридизация*). В этом случае гибридные орбитали лежат в одной плоскости и ориентированы под углом 120°. Примером может служить молекула BF_3. Если в гибридизации участвуют одна *s*- и три *p*-орбитали (*sp^3-гибридизация*), то в результате образуются четыре гибридные sp^3-орбитали, вытянутые в направлениях к вершинам тетраэдра, т. е. ориентированные под углом 109°28′ друг к другу. Такая гибридизация характерна для молекул метана CH_4.

При образовании молекул воды также имеет место sp^3-гибридизация атомных орбиталей кислорода, но валентный угол отличается от тетраэдрического (104,5° вместо тетраэдрического 109,5°). Это связано с неравноценностью состояния электронов, окружающих атом кислорода в молекуле воды. Изобразим формулы метана и воды по Льюису:

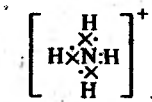


Атомы водорода симметрично расположены вокруг углерода в молекуле метана. В молекуле воды две электронные пары остаются неподеленными, т. е. принадлежат атому кислорода. Это приводит к асимметрии в распределении электронного заряда и к отклонению угла связи O—H от тетраэдрического угла 109,5°.

Донорно-акцепторная связь. Ковалентная связь может возникать за счет обобществления двумя ядрами пары электронов, которые принадлежат одному из атомов. Для понимания этого вида ковалентной связи рассмотрим формулу NH_3, в которой электроны, принадлежащие азоту, обозначим точками, а электроны, принадлежащие водороду, крестиками:



Из восьми внешних электронов шесть образуют три ковалентные связи и являются общими для H и N. Два электрона принадлежат только атому азота. Они составляют неподеленную электронную пару. Такая пара электронов может вступать в связь с атомом, у которого есть во внешнем слое свободная орбиталь, как, например, у иона водорода. Поэтому при взаимодействии NH_3 с ионом водорода образуется NH_4^+-ион:



Атом азота как бы дает электронную пару для образования связи и является поэтому донором электронной пары, а ион водорода принимает эту пару и является акцептором электронной пары. Поэтому данный вид ковалентной связи называют донорно-акцепторной связью. Все четыре связи в ионе аммония равноценны. Донорно-акцепторную связь называют также координационной ковалентной связью.

Ионная связь. В 1916 г. В. Коссель предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них может отдавать электроны, а другой — принимать их. Атом, отдавший электрон, приобретает положительный заряд и становится катионом, а атом, принявший электрон, приобретает отрицательный заряд и становится анионом. Электрическое взаимодействие положительного и отрицательного ионов приводит к образованию нового соединения. Эти идеи легли в основу учения о ионной связи.

Ионная связь характерна прежде всего для галогенидов, гидроксидов, типичных металлов, например KOH, NaOH, RbOH, многих солей кислородсодержащих кислот. Но даже в типичных ионных соединениях нет полного разделения отрицательного и положительного зарядов. Учитывая это, ионную связь рассматривают иногда не как особый вид связи, а как предельный случай полярной ковалентной связи.

В ионной связи отсутствует направленность; расположение ионов зависит только от заряда и размеров иона, но не от химической природы. Отсутствие направленности связано с тем, что электрическое поле иона имеет сферическую симметрию и ослабляется одинаково в любом направлении.

У ионной связи есть еще одна особенность — отсутствие насыщенности. К данному иону может присоединяться различное число ионов другого знака. При высоких температурах в газообразном состоянии кинетическая энергия движения молекул высока и молекулы ионных соединений могут существовать самостоятельно или образуют ассоциации из нескольких молекул (димеры, тримеры). Только при высоких температурах в парообразном состоянии существуют двухионные молекулы у таких веществ, как хлорид натрия, хлорид калия, хлорид цезия и др.

В жидком состоянии ассоциация ионных соединений проявляется весьма значительно. В твердом состоянии эти соединения состоят не из молекул, а из ионов, которые образуют правильную кристаллическую решетку. В этой решетке каждый ион окружен некоторым числом ионов противоположного знака.

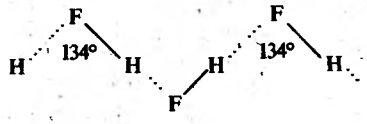
Число частиц, образующих самый ближайший слой вокруг иона, называют координационным числом.

Например, у иона Cl^- в поваренной соли координационное число 6, а в хлориде цезия — 8.

Понятие о валентности для ионных соединений условно, так как связи данного иона с соседними равноценны. Весь кристалл можно рассматривать как одну огромную «молекулу».

Металлическая связь. Особая природа химической связи характерна для металлов. Число орбиталей в металлах значительно больше числа электронов и они свободно переходят из одной орбитали на другие. Поэтому металлы рассматривают как плотно упакованную структуру, состоящую из катионов, среди которых относительно свободно перемещаются электроны, образуя электронный газ. Этим хорошо объясняются высокая электрическая проводимость и теплопроводность металлов.

Водородная связь. Ион водорода в отличие от других ионов не имеет электронов. Размеры иона водорода значительно меньше размеров других ионов, и он может ближе подходить к тем частицам, с которыми связан. Эти особенности позволяют атому водорода связывать два атома, которые входят в состав различных молекул или одной и той же молекулы. Такой вид связи называют водородной связью. Эта связь значительно слабее, чем ковалентная или ионная, но она достаточна для того, чтобы вызвать заметную ассоциацию молекул. Водородная связь наиболее характерна для водородных соединений фтора, кислорода и азота. Например, фтороводород в жидком и парообразном состоянии образует полимерные цепочки, в которых угол H—F—H составляет 134°. Схематически их можно представить так:



Водородную связь условно обозначают точками. Даже вблизи температуры кипения средний состав фтороводорода отвечает формуле $(HF)_4$, а при более низких температурах средний состав соответствует формуле $(HF)_6$.

Наличие водородной связи объясняет особенности ряда веществ. К этим особенностям относят ассоциацию молекул у спиртов, воды, кислот, что приводит к аномально высоким температурам плавления и кипения. С водородной связью связано наличие димера состава H_2F_2 и образование кислых солей типа KHF_2, $NaHF_2$. Из-за наличия водородных связей фтороводородная кислота в отличие от хлороводородной, бромоводородной и иодоводородной является слабой. Возникновением водородных связей объясняются такие свойства воды, как аномально высокие температуры плавления и кипения, большая диэлектрическая проницаемость, большие теплоемкости и теплоты испарения.

Водородная связь играет большую роль в свойствах многих органических соединений и биологически важных веществ, например таких, как белки и нуклеиновые кислоты.

§ 3. РАСТВОРЫ. ВОДА КАК РАСТВОРИТЕЛЬ

В практической деятельности очень часто приходится сталкиваться с процессом растворения и растворами. В XVII—XVIII вв. химию определяли как «искусство растворять» природные тела, т. е. химия сводилась к учению о растворах. Образование растворов имеет место во всех агрегатных состояниях. Наша атмосфера — пример газообразного раствора. Сплавы металлов являются твердыми растворами, лабораторная практика широко опирается на жидкие растворы кислот, оснований и солей.

Всякий раствор должен включать минимум два компонента. Но число их может быть значительно большим. Один из компонентов будет считаться растворителем. Чаще всего это тот, который преобладает в данном растворе. Это положение иногда не распространяется на электролиты. Например, серная кислота в воде рассматривается как растворенное вещество независимо от ее количества. В анализе наиболее важную роль играют жидкие растворы, в частности водные растворы, хотя в настоящее время все шире применяют разнообразные неводные растворители, например гликоли, безводную уксусную кислоту, уксусный ангидрид, ацетон и многие другие.

Какие особенности характеризуют растворы? Как и химические соединения, растворы однородны. Но в отличие от химических соединений растворы, как и механические смеси, не подчиняются закону постоянства состава и закону простых кратных отношений. Растворы представляют собой гомогенные системы, состоящие минимум из двух независимых компонентов, а также продуктов их взаимодействия, соотношения между которыми могут изменяться в определенных пределах.

Кратко растворы можно определить как многокомпонентные однофазные системы переменного состава.

В растворах проявляют себя так называемые ван-дер-ваальсовы силы или, иначе, силы межмолекулярного взаимодействия. Эти силы много слабее валентных сил. На больших расстояниях между молекулами преобладают силы притяжения, а при малых расстояниях — силы отталкивания. В растворах проявляют себя и водородные связи. Растворенные вещества могут образовывать с растворителями устойчивые комплексы, которые называют *сольватами*. Если растворителем является вода, то такие комплексы называют *гидратами*, следовательно, в растворах возможно и химическое взаимодействие компонентов. Д. И. Менделеев считал, что все взаимодействия в растворах носят динамический характер. При этом между взаимодействующими частицами

A и B и продуктом их взаимодействия AB устанавливается динамическое равновесие. Продукт взаимодействия находится в состоянии непрерывного образования и распада, т. е.

$$A + B \rightleftarrows AB$$

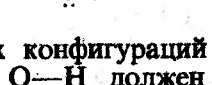
в свою очередь,

$$AB \rightleftarrows A + B$$

Так как в процессе растворения приходится сталкиваться с комплексом разнообразных факторов, их трудно выразить простыми количественными соотношениями и формулами. Но если в известной степени упростить картину и предположить отсутствие взаимодействий между частицами, то это уже будет «идеальный» раствор. Практически раствор будет идеальным, если концентрация растворенных веществ мала. Наблюдение за отклонениями от идеальных законов при изучении растворов показало, что реальные растворы могут сильно отличаться от идеального прототипа. Но чтобы пользоваться формулами идеальных растворов, вводят коэффициент активности. Метод активностей оказался очень эффективным.

В целом, растворы следует рассматривать с двух сторон: физической и химической. В процессе растворения имеет место энергетический эффект. Он может быть как положительным, т. е. сопровождаться выделением теплоты, так и отрицательным, т. е. сопровождаться поглощением теплоты. При выделении теплоты происходит взаимодействие между частицами растворенного вещества и растворителя. Поглощение теплоты связано с нарушением связей между молекулами, атомами и ионами в растворяемом веществе. Наблюдаются также изменения объема, а в некоторых случаях изменение окраски.

Рассмотрим воду как растворитель. Формула воды, по Льюису, может быть изображена двояко:



На основании этих конфигураций можно предположить, что угол между связями O—H должен быть равен 180 или 90°. Однако это не так. Эти формулы нельзя использовать при определении формы молекулы. Орбитальная диаграмма молекулы воды имеет вид, изображенный на рис. 6, и позволяет сделать вывод, что связь находится под углом, большим 90°. В действительности этот угол составляет 104°31′. Оба атома водорода примыкают к кислороду с одной и той же стороны. Увеличение угла связи является результатом действия сил отталкивания между атомами водорода и явления гибридизации. Если исходить из того, что образование связи в молекуле H_2O основано только на sp^3-гибридизации (рис. 7), то угол связи H—O должен быть 109°28′. Угол связи в молекуле воды хорошо известен, а точное

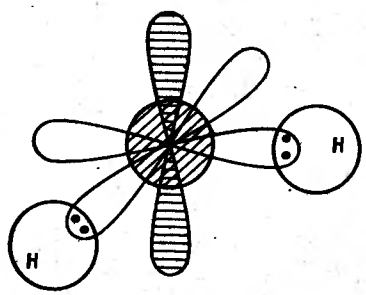


Рис. 6. Орбитальная диаграмма молекулы воды

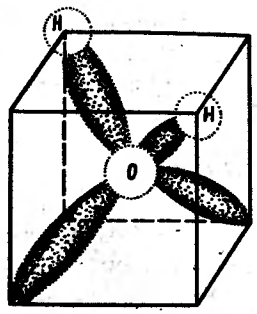


Рис. 7. Образование связи в молекуле H_2O за счет sp^3-гибридизации

распределение заряда не вполне определено. Электронные орбитали молекулы воды даны на рис. 8. В молекуле воды имеются две отрицательно заряженные ветви электронного облака. Если бы не было этих ветвей и значительного электрического дипольного момента, то вода была бы не жидкой, а газообразной при обычных земных условиях. Это означает, что не существовали бы океаны, моря и реки, не было бы и жизни.

Если атом водорода одной молекулы воды сблизится с атомом кислорода другой молекулы, то возникает водородная связь. Структурные особенности молекул воды с водородными связями показаны на рис. 9. Хотя водородная связь значительно слабее химической, роль их огромна. Связь H···O носит электростатический характер в отличие от связи O—H, которая является преимущественно ковалентной. Многие удивительные свойства воды объясняются водородными связями. В частности, они лежат в основе практически всех явлений жизнедеятельности.

Молекулы воды — дипольны. Вследствие этого вода является хорошим растворителем соединений с ионной связью. Та энергия, которая требуется для разрушения кристаллической решетки ионных соединений, компенсируется энергией образования ион-

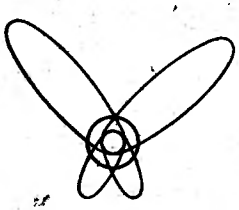


Рис. 8. Электронные орбитали молекулы воды

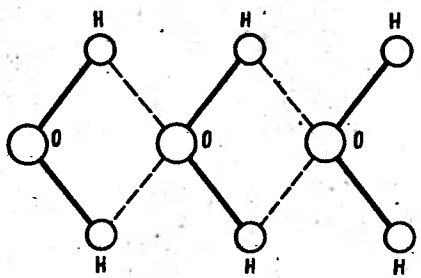


Рис. 9. Водородные связи между молекулами воды

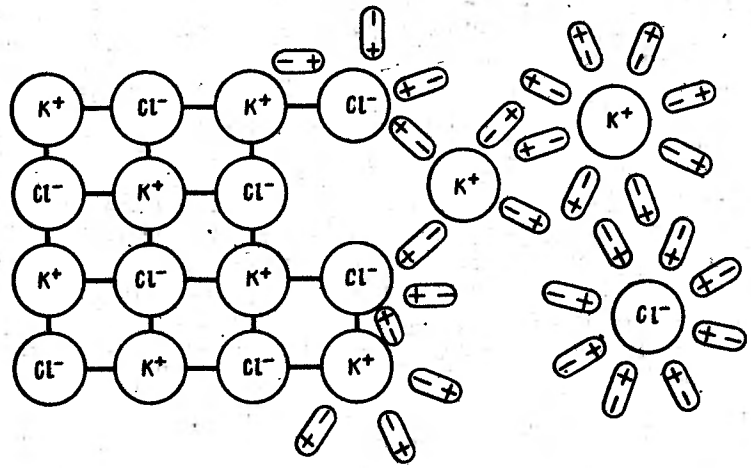


Рис. 10. Схема растворения соли

дипольных связей, в результате чего образуются гидратированные ионы. Схема растворения соли представлена на рис. 10. Полярные молекулы воды группируются у поверхностных ионов соли. К ионам калия молекулы воды притягиваются отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам — положительными полюсами. Результатом ион-дипольного взаимодействия является переход соли в раствор.

Если же вода взаимодействует с полярными молекулами, то в этом случае отрицательно заряженные участки молекул воды группируются у положительно заряженного конца дипольной молекулы, и наоборот — положительно заряженные участки молекул воды группируются у отрицательно заряженного конца дипольной молекулы. Результатом этого диполь-дипольного взаимодействия является переход полярной молекулы в ионное состояние. Затем образовавшиеся ионы гидратируются и переходят в раствор (рис. 11). По такой схеме идет, например, растворение хлороводорода в воде. Этот процесс можно представить уравнением

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Молекула HCl ионизируется: общая пара электронов переходит к атому хлора, атом хлора становится хлорид-ионом Cl^-, протон

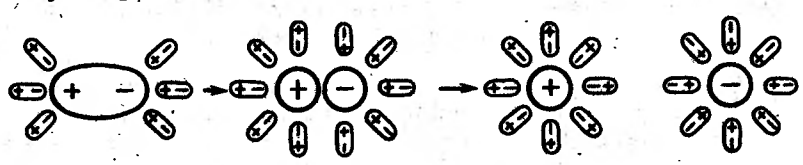


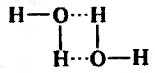
Рис. 11. Растворение хлороводорода в воде

же внедряется в электронную оболочку кислорода и превращается в ион гидроксония H_3O^+.

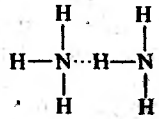
Например, в азотной кислоте процесс идет по уравнению

$$H_2O + HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$$

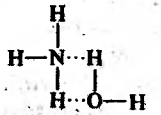
Вода является хорошим растворителем полярных соединений еще и потому, что с рядом веществ, например с NH_3, C_2H_5OH, происходит обмен водородными связями. Вместо водородной связи между молекулами воды и молекулами аммиака возникает водородная связь между молекулой воды и молекулой аммиака. Представим это схематически. В воде водородные связи наблюдаются между атомами кислорода и водорода:



В аммиаке водородная связь возникает между атомом азота и водорода:



Место молекулы аммиака может занять молекула воды. Появляется связь растворителя и растворенного вещества через водородную связь:



При этом в новом образовании между молекулой аммиака и молекулой воды возникает водородная связь между азотом и водородом и кислородом и водородом.

Уникальные свойства воды как растворителя объясняются сочетанием в ее молекуле трех свойств: высокой полярностью, водородными связями с растворимыми веществами и донорными свойствами. Она часто является лигандом в комплексных соединениях и кристаллогидратах.

§ 4. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

Важной характеристикой любого раствора служит содержание в нем растворенного вещества. Существуют разные способы численного выражения содержания растворенного вещества в любом растворе. Один из них — массовая доля растворенного вещества.

Массовая доля растворенного вещества — это отношение массы данного вещества в растворе к общей массе раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m},$$

где $\omega(X)$ — массовая доля вещества X; $m(X)$ — масса вещества X; m — общая масса раствора.

Массовая доля — безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы, в процентах или промилле. Например, водный раствор серной кислоты с массовой долей 10% содержит 10 единиц массы H_2SO_4 в 100 единицах массы раствора. Следовательно, в 100 единицах массы раствора содержится 10 единиц массы растворенного вещества (в данном случае H_2SO_4) и 90 единиц массы растворителя (в данном случае воды).

Содержание растворенного вещества можно выразить размерными величинами — концентрациями. Наиболее широко в анализе пользуются молярной концентрацией.

Молярная концентрация — это отношение количества растворенного вещества в молях к объему раствора:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V}, \qquad (1)$$

где $c(X)$ — молярная концентрация частиц X; $n(X)$ — количество вещества частиц X, содержащихся в растворе; V — объем раствора.

Количество вещества $n(X)$ определяется численностью содержащихся в нем частиц X. Последние могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами, атомными группами, эквивалентами. Единица количества — *моль*. Например, количество атомов кислорода $n(O) = 1$ моль, количество ионов водорода $n(H^+) = 4$ моль, количество молекул серной кислоты $n(H_2SO_4) = 2$ моль.

Для определения количества вещества X нужно массу вещества m разделить на молярную массу вещества, состоящую из частиц X:

$$n(X) = \frac{m}{M(X)}. \qquad (2)$$

Подставив значение $n(X)$ в формулу (1), будем иметь

$$c(X) = \frac{m}{M(X)V}.$$

Молярная концентрация равна массе, деленной на произведение молярной массы и объема раствора.

Например, если в колбе объемом 2 л будет 80 г NaOH, то его молярная концентрация определится отношением

$$c(\text{NaOH}) = \frac{80}{40 \cdot 2} = 1 \text{ моль/л}.$$

Применение термина «молярность» не рекомендуется.

Единицей СИ молярной концентрации является моль на кубический метр (моль/м^3). В анализе обычно применяют кратные единицы: моль на литр (моль/л) или моль на кубический дециметр (моль/дм^3).

§ 5. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Растворы являются средой для проведения реакций. Подавляющее большинство реакций, которые используют в анализе, осуществляют в растворах.

В зависимости от степени насыщения растворенным веществом различают насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы.

Насыщенный раствор содержит максимальное количество вещества, которое может растворяться в данном количестве растворителя при определенных условиях. Насыщенный раствор находится в равновесии с избытком растворяемого вещества. При этом данное равновесие является динамическим: в единицу времени столько частиц выпадает в осадок, сколько их переходит в раствор.

Концентрация насыщенного раствора того или иного вещества при неизменных условиях есть величина постоянная. Если в насыщенный раствор внести какое-то новое количество растворяемого вещества, то ровно столько, сколько внесли, выпадает в осадок. Концентрация насыщенного раствора является мерой растворимости вещества при данных условиях. Очень часто растворимость выражают числом граммов растворенного вещества, которое содержится в 100 г раствора или же в 100 г растворителя. Для насыщенного раствора при постоянной температуре $m_р = \text{const}$, $m_{р.в} = \text{макс}$ ($m_р$ — масса раствора, $m_{р.в}$ — масса растворенного вещества).

Если при данных условиях не достигнута концентрация насыщенного раствора, то такой раствор называют *ненасыщенным*. Ненасыщенный раствор всегда содержит меньшее количество вещества, чем насыщенный. Если в него вносят новые количества растворяемого вещества, то растворение продолжается. Для ненасыщенного раствора при постоянной температуре $m_р = \text{const}$, $m_{р.в} < \text{макс}$.

Иногда, например при медленном охлаждении, в растворе можно получить большую концентрацию, чем та, которая отвечает насыщенному раствору. Такие растворы называют *пересыщенными*. Для них характерна неустойчивость. Они не могут существовать при наличии даже одного кристалла растворенного вещества, а иногда просто при встряхивании пересыщенные растворы переходят в насыщенные. Для пересыщенного раствора при постоянной температуре $m_р = \text{const}$, $m_{р.в} > \text{макс}$. Примерами веществ, которые образуют пересыщенные растворы, могут служить $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мирабилит или глауберова соль), $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахар).

При характеристике раствора часто используют термины *концентрированный раствор* и *разбавленный раствор*. Концентрированный раствор содержит значительные количества растворенного вещества в отличие от растворов с малым количеством растворенного вещества, называемых разбавленными. Концентрация разбавленных растворов сильно отличается от растворимости данного вещества.

При классификации растворителей прежде всего выделяют характер их участия в процессе кислотно-основного взаимодействия. По этому признаку выделяют две большие группы растворителей: апротонные и протолитические.

Апротонные растворители представляют собой химические соединения инертного характера. Их молекулы не ионизированы. Они практически не отдают и не присоединяют протоны. Кислотно-основное равновесие в этих растворителях осуществляется почти полностью без их участия. К ним относятся углеводороды, например гексан, бензол и их галогенопроизводные, например хлороформ, тетрахлорид углерода и др.

К *протолитическим растворителям* относятся такие, молекулы которых способны отдавать или присоединять протоны. Эти растворители принимают участие в кислотно-основном взаимодействии. Среди них выделяют три группы: протогенные (кислые), протофильные (основные) и амфипротные.

Протогенные растворители способны к отдаче протона. Сюда относятся жидкие галогеноводороды (HCl, HBr), серная кислота, безводная муравьиная, уксусная и др. В этих растворителях уменьшается число веществ, проявляющих кислые свойства. Например, в серной кислоте многие кислоты (как бензойная и др.) проявляют основные свойства. В уксусной кислоте карбоновые кислоты не проявляют кислых свойств.

Протофильные растворители способны принимать протоны. К ним относятся жидкий аммиак, пиридин, гидразин и др. В этих растворителях увеличивается число веществ, проявляющих кислые свойства. Например, гуанидин является основанием в водной среде, а в жидком аммиаке ведет себя как кислота.

Амфипротные растворители способны как отдавать, так и присоединять протоны. К ним относятся вода, спирты, кетоны, нитрилы и др.

Изучение растворов показало, что свойства растворенного вещества в значительной степени определяются свойствами растворителей. Растворители могут изменять силу кислот, оснований и солей. Например, в безводной уксусной кислоте такие сильные

кислоты, как HCl, HNO_3, H_2SO_4, становятся слабыми, а слабое основание анилин проявляет свойства сильного основания. В свою очередь, слабая уксусная кислота в среде жидкого аммиака ведет себя как сильная кислота.

§ 6. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для характеристики химических превращений используют химические уравнения (молекулярные или ионные). В левой части химического уравнения указывают исходные вещества, в правой — конечные, т. е. те, которые получаются. Допустим, что из веществ A и B получаются новые вещества D и E. Это можно выразить уравнением

$$A+B=D+E$$

В ходе химических реакций разрываются прежние химические связи и образуются новые. Одни соединения образуются, другие исчезают. Это происходит при столкновении молекул, атомов или ионов в результате их упорядоченного движения. Для таких процессов требуются время и энергия. Допустим, что за промежуток времени Δt, равный разности t_2-t_1, концентрация изменилась на Δc, равную c_2-c_1. Тогда скорость реакции $\bar{v}=-\Delta c/\Delta t$. Черта над символом скорости указывает на среднюю скорость реакции в интервале времени t_2-t_1. Минус перед отношением появляется потому, что разность Δc — величина отрицательная, так как концентрация веществ, вступающих в реакцию, уменьшается.

Если же ввести бесконечно малые приращения dc, и dt, то получим истинную скорость. Истинная скорость v равна:

$$v=-dc/dt.$$

Истинная (т. е. мгновенная) скорость представляет собой производную концентрации по времени. Скорость реакции можно охарактеризовать изменением концентрации любого из исходных или конечных продуктов, поэтому скорость реакции показывает как уменьшение концентрации реагирующих веществ, так и увеличение концентрации продуктов реакции в единицу времени. Скорость химических реакций зависит прежде всего от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализатора, природы растворителя.

§ 7. ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Под системой понимают рассматриваемые вещества или совокупность веществ.

Системы бывают гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные (однородные) системы не имеют поверхностей раздела. Физические и химические свойства во всех участках

таких систем одинаковы. К гомогенным системам относят газовые смеси, растворы (без осадков), смеси растворимых друг в друге жидкостей, смешанные кристаллы. Реакции протекают во всем объеме этой системы.

В *гетерогенных* (неоднородных) системах можно выделить отдельные части, разделенные поверхностью раздела. Отдельные части системы, ограниченные поверхностью раздела, различаются своими свойствами. Примерами гетерогенных систем могут служить насыщенные растворы с осадком, вода со льдом, уголь в среде кислорода.

Реакция может проходить только на поверхности раздела отдельных частей системы. Скорость реакций в гетерогенных системах зависит от интенсивности движения жидкости или газа около поверхности, где протекают реакции.

§ 8. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Скорость реакции является функцией концентрации реагирующих веществ, она увеличивается при увеличении концентрации реагирующих веществ.

Если реакция выражена общим уравнением

$$A+2B+3D\rightleftarrows E+F$$

то при увеличении только концентрации вещества A в 2 раза скорость реакции возрастает в 2 раза; при увеличении только концентрации вещества B в 2 раза скорость реакции возрастает в 4 раза; а при увеличении только концентрации вещества D в 2 раза скорость реакции возрастает в 8 раз. Таким образом, скорость этой реакций изменяется прямо пропорционально концентрации вещества A, пропорционально квадрату концентрации вещества B и пропорционально кубу концентрации вещества D. При изменении концентраций трех веществ скорость реакции пропорциональна произведению концентрации вещества A на квадрат концентрации вещества B и на куб концентрации вещества D. Следовательно, коэффициенты перед веществами в химическом уравнений скорости реакции становятся показателями степеней концентрации этих веществ.

Введем коэффициент пропорциональности K. Получим уравнение

$$v=K[A][B]^2[D]^3.$$

Это уравнение представляет собой математическое выражение закона *действующих масс*.

Коэффициент пропорциональности K называют *константой скорости* химической реакции. Коэффициент пропорциональности K численно равен скорости реакции при концентрации

реагирующих веществ, равных единице, например моль/л. Числовое значение коэффициента пропорциональности не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от их природы, природы растворителя (если реакция протекает в растворе), температуры.

Раньше действующими массами называли концентрации реагирующих веществ, поэтому основной закон химической кинетики называют законом действующих масс. Он формулируется так:

скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ при прочих одинаковых условиях.

Закон действующих масс был установлен скандинавскими учеными К. М. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г. Н. Н. Бекетов сформулировал его в 1864 г. для частного случая реакций вытеснения металлов водородом. Закон действующих масс занимает центральное место в химической кинетике, т. е. учении о скоростях химических процессов. Он справедлив для реакций, протекающих в гомогенных средах. Для гетерогенных реакций можно принимать, что скорость их пропорциональна только концентрации вещества, находящегося в газообразном или растворенном состоянии.

Закон действующих масс применяют в химико-аналитической и химико-технологической практике. По известной константе химического равновесия (вывод которой будет дан в дальнейшем) и начальным концентрациям можно рассчитать все равновесные концентрации. Применяя закон действующих масс для процесса диссоциации слабых электролитов, можно определить константу электролитической диссоциации и решить задачи, связанные со смещением равновесия при введении одноименного иона. Этот закон применим также для характеристики равновесия между осадком малорастворимого электролита и его раствором.

§ 9. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции отличаются степенью протекания. Одни идут практически до конца, другие же — лишь в незначительной степени. Поэтому химические реакции делят на *обратимые* и *необратимые*. Большинство химических реакций обратимо. Необратимые реакции характеризуются тем, что они протекают только в одном направлении.

Практически необратимыми являются реакции, в результате которых образуются осадки, газы или малодиссоциирующие вещества, например:

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2KCl$$

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O$$

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

Практически необратимы реакции, сопровождающиеся большим выделением энергии. В общем виде всякую обратимую реакцию между веществами A и B можно представить уравнением

$$A + B \rightleftarrows D + E$$

Эта запись означает, что при данных условиях вещества A и B образуют новые вещества D и E. В свою очередь, вещества D и E дают первоначально взятые вещества A и B. Обратимость химических процессов встречается при образовании и растворении осадков, при диссоциации молекул на ионы и образовании молекул из ионов. В ходе реакции нейтрализации обратным процессом является гидролиз, а в ходе реакции окисления обратным процессом будет реакция восстановления.

При изучении реакций было установлено, что они протекают в сторону образования малорастворимых веществ, газов, слабых электролитов или комплексных соединений. Это положение известно как правило Бертолле — Михайленко.

Малорастворимыми веществами в аналитических реакциях могут быть $NaHC_4H_4O_6$, $Mg(OH)_2$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $BaCO_3$, $BaSO_4$, BaC_2O_4, $Fe(OH)_3$, FeS, Fe_2S_3, ZnS, $PbSO_4$ и др. Например, реакция между $AgNO_3$ и NaCl пойдет в сторону образования малорастворимого вещества AgCl:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Газообразными продуктами реакции могут быть H_2, H_2S, NH_3, NO, CO_2, CO и др. Например, реакция между ZnS и HCl пойдет в сторону образования газообразного продукта реакции H_2S:

$$ZnS + 2HCl \rightarrow H_2S\uparrow + ZnCl_2$$

К слабым электролитам, образующимся в входе аналитических реакций, относятся H_2O, CH_3COOH, NH_4OH, $Fe(SCN)_3$, $HgCl_2$ и др. Например, реакция между H_2SO_4 и NaOH пойдет в сторону образования очень слабого электролита H_2O:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Комплексными соединениями в аналитических реакциях могут быть $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, $Na_3[FeF_6]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $Zn[Hg(SCN)_4]$. Например, растворение осадка AgCl в водном аммиаке идет по уравнению

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

В основном в растворах происходят обратимые реакции. Например:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$

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

§ 10. КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Пусть при некоторых условиях протекает обратимая химическая реакция:

$$A+B \rightleftarrows D+E \qquad (1)$$

В начальный момент времени концентрация веществ A и B максимальна, а концентрации веществ D и E равны нулю. Так как в ходе реакции вещества A и B расходуются на образование новых веществ, то их концентрация уменьшается, что вызывает также и уменьшение скорости реакции. Пусть взаимодействие веществ A и B будет прямой реакцией:

$$A+B \rightarrow D+E \qquad (2)$$

По закону Гульдберга и Вааге скорость прямой реакции в любой момент времени (v_1) равна:

$$v_1 = K_1[A][B], \qquad (3)$$

где K_1 — константа скорости прямой реакции; $[A]$ и $[B]$ — концентрации веществ A и B.

В результате реакции между веществами A и B образуются новые вещества D и E, концентрация которых будет возрастать по мере уменьшения скорости прямой реакции. При столкновениях молекул веществ D и E образуются первоначальные вещества A и B и скорость этого процесса будет возрастать. Пусть реакция между веществами D и E есть обратная реакция:

$$D+E \rightarrow A+B \qquad (4)$$

Скорость обратной реакции (v_2) по закону Гульдберга и Вааге равна:

$$v_2 = K_2[D][E], \qquad (5)$$

где K_2 — константа скорости обратной реакции; $[D]$ и $[E]$ — концентрации веществ D и E.

В начальный момент времени концентрации веществ D и E равнялись нулю и скорость обратной реакции также была равна нулю. Но по мере увеличения концентрации веществ D и E скорость обратной реакции возрастает.

Следовательно, в ходе обратимой реакции скорость прямой реакции (v_1) постоянно уменьшается, тогда как скорость обратной реакции (v_2) все время возрастает. В результате наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакции становятся равными, т. е.

$$v_1 = v_2. \qquad (6)$$

Если левые части равенств (3) и (5) равны, то равны и их правые части, т. е.

$$K_1[A][B] = K_2[D][E]. \qquad (7)$$

Состояние, когда $v_1 = v_2$, называют *равновесным*. В момент химического равновесия скорости прямой и обратной реакции одинаковы, реакции (2) и (4) не прекращаются, а концентрации всех веществ в момент равновесия остаются постоянными. Внешне кажется, что все процессы в системе остановились. Если не изменять внешних условий, то состояние равновесия может сохраняться сколь угодно долго.

Химическое равновесие носит динамический характер. Прямая и обратная реакции не прекращаются, но концентрации веществ остаются постоянными из-за равенства скоростей прямой и обратной реакций.

Равенство (7) можно представить так:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[D][E]}{[A][B]}. \qquad (8)$$

Отношение двух постоянных в левой части уравнения (8) есть величина постоянная. Если принять

$$K_1/K_2 = K_p,$$

то

$$\frac{[D][E]}{[A][B]} = K_p. \qquad (9)$$

Величину K_p называют *константой равновесия*. Она является характерной для данной реакции величиной, которая не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от природы взятых веществ и температуры. Уравнение (9) является следствием из закона действующих масс применительно к обратимым реакциям и может быть сформулировано так:

при установившемся химическом равновесии отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагирующих веществ есть величина постоянная для данной реакции при определенных условиях.

Если перед участвующими в реакции веществами стоят коэффициенты и уравнение имеет вид

$$mA+nB \rightleftarrows pD+qE$$

то уравнение состояния химического равновесия принимает форму

$$\frac{[D]^p[E]^q}{[A]^m[B]^n} = K_p. \qquad (10)$$

Как уравнение (9), так и уравнение (10) можно применять только к системам, находящимся в равновесии.

Зная K_p, можно рассчитать выход реакции, т. е. отношение количества вещества, полученного в результате реакции в данных условиях, к тому количеству вещества, которое получилось бы, если бы реакция дошла до конца.

Например, если для реакции, выраженной уравнением

$$A+B \rightleftarrows D+E$$

$K_p = 1$, то при начальных концентрациях веществ A и B, равных 2 моль/л, образуется 1 моль/л вещества D, т. е. выход составляет 50%. Отсюда видно, что если мы хотим как можно больше израсходовать вещества A, нужно увеличить концентрацию вещества B.

§ 11. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Как правило, химические реакции не протекают до полного завершения, так как вещества, взятые для реакции, не превращаются полностью в продукты реакции. В большинстве случаев приходится сталкиваться с обратимостью реакции и необходимостью ее регулирования.

Обратимые химические реакции самопроизвольно протекают в направлении равновесия. Если состояние равновесия достигнуто и внешние условия не изменяются, то система в таком состоянии может находиться сколь угодно долго. Но если изменить условия, например концентрацию, температуру, давление, то система выйдет из состояния равновесия и будет протекать реакция с преобладанием скорости прямого или обратного процесса. При этом процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называют *сдвигом* или *смещением равновесия*. Если увеличивается концентрация веществ правой части равенства, то равновесие сдвигается вправо. При увеличении концентраций веществ в левой части равенства происходит сдвиг равновесия влево, т. е. в направлении обратной реакции.

За сдвигом равновесия наступает состояние нового равновесия, отвечающего новым условиям. При этом всякое равновесие определяется двумя факторами. Одним из факторов является стремление химического процесса сместиться в сторону образования веществ с минимальной энергией. Другим фактором является стремление к достижению максимальной беспорядочности движения. Опираясь на эти факторы, не легко указать, куда будет смещаться равновесие. Это значительно легче сделать, руководствуясь принципом Ле Шателье. По этому принципу если на систему, находящуюся в равновесии, воздействовать извне, то в системе усиливается тот процесс, который ослабляет эффект внешнего воздействия. Например, если находится в равновесии система, охарактеризованная уравнением

$$A + B \rightleftarrows D + E$$

а мы нарушаем равновесие введением новых количеств вещества B, то в системе пойдет тот процесс, который будет уменьшать концентрацию вещества B, т. е. произойдет образование новых количеств веществ D и E. Следовательно, равновесие будет сдвигаться вправо до того момента, пока не установится новое состояние равновесия. Повышение температуры будет смещать

равновесие в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты. Понижение температуры действует в противоположном направлении.

Повышение температуры вызывает уменьшение K_p реакции, идущей с выделением теплоты, и увеличение K_p реакции, идущей с поглощением теплоты.

Если в реакции участвуют газы, то равновесие может нарушиться при изменении давления в системе.

§ 12. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Английский ученый М. Фарадей (1791—1867) ввел в науку понятие об электролитах и неэлектролитах. К первым относятся растворы и расплавы солей, кислот и щелочей, которые проводят электрический ток. Водные растворы сахара, спирта и другие не проводят электрического тока и поэтому их относят к неэлектролитам.

Поведение электролитов объясняет теория электролитической диссоциации. Она была предложена шведским ученым С. Аррениусом в 1887 г. Основные положения этой теории следующие.

Молекулы электролитов при растворении в воде в большей или меньшей степени распадаются на ионы. Каждое вещество образует два вида ионов: катионы и анионы. Число ионов при разбавлении увеличивается. В бесконечно разбавленных растворах имеются только диссоциированные молекулы, т. е. электролиты полностью распадаются на ионы. В обычных растворах процесс диссоциации не доходит до конца, т. е. на ионы распадаются не все молекулы, а только определенная часть или доля молекул.

Число, показывающее, какая часть всех растворенных молекул электролита распадается на ионы, называют степенью электролитической диссоциации. Ее принято обозначать греческой буквой α.

Степень диссоциации представляет собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. По степени диссоциации электролиты делят на две группы: сильные и слабые.

К *сильным электролитам* относят вещества, которые полностью диссоциированы и не образуют ионных пар, т. е. агрегатов из противоположно заряженных ионов, которые в целом не несут электрического заряда. В твердом состоянии сильные электролиты образуют кристаллическую решетку ионного типа. Подобных веществ сравнительно немного. К ним относятся минеральные соли щелочных и щелочно-земельных металлов, галогениды, перхлораты и нитраты некоторых переходных металлов. Минеральные кислоты и щелочи являются сильными электролитами только в достаточно разбавленных водных растворах. В концентрированных же растворах они диссоциированы не полностью.

Более многочисленны *слабые электролиты*. К ним относят большинство органических кислот и оснований и многие неорганические вещества, которые образуют многозарядные ионы. Одним из наиболее важных факторов, определяющих силу кислот и оснований, является природа используемого растворителя.

Свойства ионов могут резко отличаться от свойств нейтральных атомов или молекул. Например, ионы натрия и калия не взаимодействуют с водой так, как металлический натрий и калий. Ионы натрия и калия не могут окисляться и отличаются от соответствующих атомов по своему строению. Кроме того, ионы натрия и калия отличаются от металлических натрия и калия по физиологическому действию.

Ионы свободно перемещаются в растворе, не взаимодействуя с растворителем. При пропускании через раствор электролита электрического тока ионы перемещаются к электродам по двум прямо противоположным направлениям. Достигнув электродов, ионы теряют заряды и свои особые свойства. Существенно важно то, что распад молекул на ионы происходит не под влиянием электрического тока, но уже при растворении электролита в воде. Именно вода является хорошим растворителем для соединений с ионной и полярной связью, а водные растворы этих соединений хорошо проводят электрический ток.

Теория электролитической диссоциации хорошо объясняет особенности электролитов, такие, как: 1) способность подвергаться электролизу; 2) высокое осмотическое давление и другие свойства, связанные с числом частиц; 3) известную самостоятельность определенных групп или сочетаний атомов, которые реагируют независимо друг от друга, например NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_3^- и т. д.

На основе теории электролитической диссоциации был установлен новый ионный вид химических реакций, создана новая теория кислот и оснований, расширены представления о диссоциации воды, гидролизе, индикаторах. Курс аналитической химии был переработан на основе теории электролитической диссоциации. Но теория Аррениуса не объясняла, какие причины обусловливают появление свободных заряженных ионов в растворах. Почему положительные ионы, находясь в растворе вместе с отрицательными, не разряжаются и не образуют нейтральных частиц. Она не учитывала взаимодействия между ионами в растворе, вызываемого их электрическими зарядами. Еще в 1891 г. И. А. Каблуков, опираясь на теорию растворов Д. И. Менделеева, утверждал, что нельзя рассматривать раствор как систему, в которой отсутствует взаимодействие частиц растворителя и растворенного вещества. Взгляды Д. И. Менделеева помогли усовершенствовать теорию С. Аррениуса, хотя сам Д. И. Менделеев и не был сторонником теории электролитической диссоциации.

§ 13. КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ И СОЛИ

Понятие о кислотах и основаниях можно отнести к числу первоначальных понятий в химии. Содержание их многократно изменялось и в настоящее время для них сосуществуют различные определения.

Ионная теория кислот и оснований опирается на теорию электролитической диссоциации.

Кислотами называют соединения, при диссоциации которых в водных растворах образуются положительно заряженные ионы водорода, при этом не возникают другие положительные ионы.

К кислотам относят сложные вещества, содержащие атомы водорода, способные соединяться с гидроксидными группами оснований. Кислоты реагируют с основаниями и основными оксидами с образованием соли и воды. Они способны изменять окраску индикаторов. Многие из них реагируют с металлами, при этом водород кислоты замещается металлом. Большинство кислот являются гидроксидами. Если они содержат кислород, то их называют *кислородными* (например, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4). Существуют и *бескислородные* кислоты (например, HCl, HCN, H_2S).

Основаниями называют соединения, при диссоциации которых в водных растворах образуются отрицательно заряженные ионы гидроксида и не отщепляются какие-либо отрицательно заряженные ионы.

К основаниям относят сложные вещества, в молекулах которых содержатся атомы металлов или группы атомов, заменяющие их и связанные с гидроксидными группами. Большинство оснований нерастворимо в воде. Растворимые в воде основания называют *щелочами*. Растворы щелочей изменяют окраску индикаторов.

Основания реагируют с кислотами с образованием соли и воды. Нерастворимые основания разлагаются при нагревании на воду и основные оксиды. Примерами оснований могут служить NaOH, $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. Для объяснения электрической проводимости аммиачных растворов С. Аррениус предположил, что аммиак с водой образует NH_4OH, диссоциирующую по уравнению

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Солями называют химические соединения, которые в растворах диссоциируют на катионы (металлы или группы атомов, ведущие себя подобно металлам) и анионы, которые представляют собой кислотные остатки.

Большинство солей — твердые кристаллические вещества.

Жидкости с большими значениями диэлектрической проницаемости являются хорошими растворителями солей. К ним относят жидкий аммиак, безводный фтороводород, серную кислоту, воду.

Основной недостаток теории С. Аррениуса, на основе которой были даны приведенные определения кислот, оснований и солей, состоит в том, что эти определения подходили только для водных растворов. Некоторые свойства кислот и оснований теория С. Аррениуса не могла объяснить, поэтому в 1923 г. И. Н. Бренстед заложил основы новой теории, по которой кислоты и основания характеризуются вне зависимости от растворителя. По этой теории к кислотам относят вещества, отщепляющие протон p, т. е. доноры протона. К основаниям относят вещества, присоединяющие протон, т. е. акцепторы протона. Кислотами и основаниями могут быть в данном случае электронейтральные молекулы и ионы с различными зарядами:

Кислоты Основания

$$CH_3COOH \rightleftarrows p + CH_3COO^-$$
$$NH_4 \rightleftarrows p + NH_3$$
$$H_2CO_3 \rightleftarrows p + HCO_3^-$$
$$HSO_4^- \rightleftarrows p + SO_4^{2-}$$
$$H_3O^+ \rightleftarrows p + H_2O$$
$$H_2O \rightleftarrows p + OH^-$$

Все кислоты и основания в классическом понимании включаются в этот круг и по теории И. Н. Бренстеда. Но этот круг расширяется протонной теорией. Например, кислотой будет ион NH_4^+ в воде, если он отдаст протон, а основанием HSO_3^-, если он примет протон:

$$HSO_3^- + p \rightleftarrows H_2SO_3$$

Существенное преимущество новой теории состоит в том, что в ней нет внутренних противоречий. Понятие «кислота» и «основание» не закреплялись за конкретными веществами. Одно и то же вещество может быть как кислотой, так и основанием в зависимости от условий.

Теория Бренстеда хорошо объясняет подтверждаемый экспериментом факт широкой распространенности амфотерных свойств. В частности, получение таких соединений, как перхлорат нитрония $[H_2NO_3]^+ClO_4^-$, при образовании которого азотная кислота выполняет функцию оснований и входит в состав катиона. Но теория Бренстеда не может объяснить наличие кислотных и основных свойств у соединений, не содержащих водорода (CO_2, SO_2, CaO, BaO).

§ 14. АМФОТЕРНОСТЬ

Под амфотерностью понимают способность соединений проявлять в зависимости от условий кислотные и основные свойства.

По теории Бренстеда, амфотерные свойства имеют вещества, которые в реакциях, протекающих в растворах, присоединяют

или отдают протоны. Самое распространенное амфотерное соединение — вода, так как она может как присоединять, так и терять протон:

$$H_2O + p \rightleftarrows H_3O^+$$
$$H_2O - p \rightleftarrows OH^-$$

По теории Аррениуса амфотерные соединения реагируют как с кислотами, так и с основаниями. Это объясняется их способностью одинаково легко диссоциировать по типу кислоты и по типу основания:

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$
$$H_2ZnO_2 \rightleftarrows 2H^+ + ZnO_2^-$$

Амфотерные свойства проявляют прежде всего гидроксиды металлов, которые имеют промежуточную электроотрицательность. Она характерна для гидроксидов цинка, алюминия, хрома (III), мышьяка (III), сурьмы (III). По классическим представлениям взаимодействие гидроксида цинка с кислотой и основанием можно выразить уравнениями:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$H_2ZnO_2 + 2NaOH = \underset{\text{цинкат натрия}}{Na_2ZnO_2} + 2H_2O$$

Цинкат-ионы в водном растворе практически не существуют, а поэтому по теории Бренстеда эти уравнения имеют следующий вид:

$$[Zn(H_2O)_2](OH)_2 + 2H_3O^+ \rightleftarrows [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O$$
$$[Zn(H_2O)_2](OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-} + 2H_2O$$

Анионы, содержащие цинк, можно представить двояко: ZnO_2^{2-} или $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Эти формулы различаются только числом сольватирующих молекул воды. Установить это число в растворе вообще невозможно. Из исследований веществ в твердом состоянии вытекает, что структуру анионов правильнее отражают формулы, которые учитывают максимальную гидратацию, т. е. следует писать $[Zn(OH)_4]^{2-}$, а не ZnO_2^{2-}, т. е. уравнения, по Бренстеду, более точно описывают реакцию.

Понятие кислотности, амфотерности и основности распространяют и на сульфиды металлов. К кислотным сульфидам относят те, которые растворяются в основных растворах с образованием тиоаниона. Основные сульфиды растворяются в кислотах с образованием ионов металла. Амфотерные сульфиды проявляют оба эти свойства в зависимости от среды, в которой протекает реакция. Например, в водном растворе амфотерные свойства проявляет сульфид сурьмы (III), что можно представить уравнениями:

$$Sb_2S_3 + 6H_3O^+ \rightleftarrows 2Sb^{3+} + 3H_2S + 6H_2O$$
$$Sb_2S_3 + HS^- + OH^- \rightleftarrows 2SbS_2^- + H_2O$$
$$2Sb_2S_3 + 4OH^- \rightleftarrows 3SbS_2^- + SbO_2^- + 2H_2O$$

Между классическими уравнениями теории С. Аррениуса и уравнениями в соответствии с теорией Бренстеда существует известное различие, поэтому если говорят об амфотерности, то имеют в виду классическое понимание этого явления. Если используется теория Бренстеда, то лучше пользоваться терминами «амфипротность» и «амфипротные» вещества, или «амфолиты».

§ 15. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

В водных растворах происходит химическое взаимодействие между ионами соли и ионами воды. Такое взаимодействие ионов растворенной в воде соли с ионами H^+ и OH^- называют *гидролизом солей*. Во многих случаях под влиянием гидролиза изменяется кислотность или щелочность среды, образуются слабые основания, слабые кислоты, кислые или основные соли, трудно растворимые вещества, а также комплексные соединения.

Гидролиз является процессом, противоположным реакции нейтрализации. Реакция нейтрализации приводит к образованию соли и воды. В процессе гидролиза могут образовываться основание и кислота. Гидролизу подвергаются соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями, сильными основаниями и слабыми кислотами, слабыми основаниями и слабыми кислотами. Не гидролизуются соли сильных кислот и сильных оснований.

Различают три типа гидролиза: 1) гидролиз по катиону, 2) гидролиз по аниону, 3) комбинированный гидролиз (или гидролиз по катиону и аниону).

Гидролизу по катиону подвергаются соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием. Примером может служить гидролиз NH_4Cl. Его можно выразить уравнением в молекулярной и ионной формах:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$
$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$$
$$+$$
$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$NH_4OH$$

По теории Бренстеда данный процесс представляется следующим уравнением:

$$\underset{\text{кисл. 1}}{NH_4^+} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{осн. 1}}{NH_3} + \underset{\text{кисл. 2}}{H_3O^+}$$
$$\text{осн. 2}$$

В результате гидролиза концентрация ионов H^+, точнее H_3O^+, увеличивается, раствор приобретает кислую реакцию.

Гидролизу по аниону подвергаются соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами. Примером может служить гидролиз KCN. Выразим его в молекулярной и ионной формах, а также по теории Бренстеда:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$$
$$KCN \rightleftarrows K^+ + CN^-$$
$$+$$
$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$HCN$$
$$\underset{\text{осн. 1}}{CN^-} + \underset{\text{кисл. 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{кисл. 1}}{HCN} + \underset{\text{осн. 2}}{OH^-}$$

Как видно, равенство второе (по теории Аррениуса) и равенство третье (по теории Бренстеда) в данном случае формально совпадают.

В результате гидролиза концентрация OH^--ионов увеличивается. Раствор приобретает щелочную реакцию.

В случае солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, гидролиз протекает ступенчато. Первая ступень:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Вторая ступень:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3$$

Гидролиз Na_2CO_3 идет практически по первой ступени, т. е. по уравнению

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

В сильно разбавленных растворах гидролиз частично идет по второй ступени:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Комбинированный гидролиз характерен для солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями. Примером может служить гидролиз CH_3COONH_4, а также гидролиз широко применяемых в анализе солей: $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$.

Выразим гидролиз CH_3COONH_4 в молекулярной и ионной формах, а также по теории Бренстеда:

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$
$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$
$$CH_3COONH_4 \rightleftarrows NH_4^+ + CH_3COO^-$$
$$+ \qquad +$$
$$H_2O \rightleftarrows OH^- + \quad H^+$$
$$\downarrow\uparrow \qquad \downarrow\uparrow$$
$$NH_4OH \quad CH_3COOH$$

$$\underset{\text{кисл. 1}}{NH_4^+} + \underset{\text{осн. 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{осн. 1}}{NH_3} + \underset{\text{кисл. 2}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{осн. 1}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{кисл. 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{кисл. 1}}{CH_3COOH} + \underset{\text{осн. 2}}{OH^-}$$

Реакция гидролиза таких солей практически необратима. Например, $(NH_4)_2S$ в небольших концентрациях гидролизуются на 99,9%. Реакция среды в таких случаях близка к нейтральной, слабокислой или слабощелочной.

Гидролиз $(NH_4)_2S$ можно выразить уравнениями:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_4OH$$
$$NH_4HS + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H_2S$$

§ 16. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

К окислительно-восстановительным относят реакции, в ходе которых изменяется степень окисления элементов. Эти реакции принадлежат к числу самых распространенных химических реакций. Реакции окисления — восстановления протекают при горении твердого, жидкого и газообразного топлива. Почти все металлы получаются восстановлением из руд. Коррозия металлов заключается в их окислении. Многие важные химические продукты могут быть получены посредством реакций окисления — востановления, например, азотная кислота из аммиака, серная кислота из серы и сульфидов. Вся электрохимическая промышленность (получение хлора, водорода, щелочей, хлоратов, пероксидов и т. д.) основана на реакциях окисления — восстановления. За счет этих реакций работают химические источники тока (аккумуляторы и элементы). Они лежат в основе фотографических процессов, тканевого дыхания, процессов пищеварения, брожения, фотосинтеза.

Наконец, их широко используют в химическом анализе. К наиболее употребительным в анализе окислителям можно отнести: азотную кислоту, ее соли, свободные галогены (хлор, бром, иод), пероксид водорода, «царскую водку»*, перманганат калия, дихромат калия, персульфат аммония, дисульфид аммония, диоксид свинца. В качестве восстановителей применяют: сероводород, свободные металлы (натрий, железо, цинк, олово, алюминий), хлорид олова (II), иодоводород и его соли, тиосульфат натрия, оксалат натрия, щавелевую кислоту.

При взаимодействии воды с гидридами протекает окислительно-восстановительная реакция. В этой реакции гидрид-ион H^- выступает в качестве восстановителя, а водород воды — в качестве окислителя:

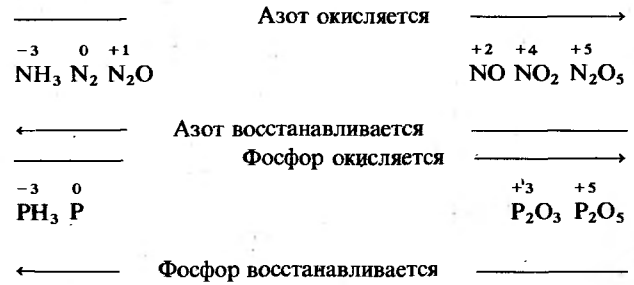
$$H^- \rightarrow H^0 + e^-$$
$$H_2O + e^- \rightarrow H^0 + OH^-$$

* «Царская водка» — смесь 1 объема азотной и 3—4 объемов концентрированной хлороводородной кислоты.

Для определения следов воды используют реакцию

$$CaH_2 + 2H_2O = 2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

По взглядам А. Л. Лавуазье, которые закрепились в химии к самому началу XIX столетия, под окислением понимали процесс соединения вещества с кислородом, а под восстановлением — процесс отнятия от вещества кислорода. Вместе с развитием химии расширились представления об окислительно-восстановительных процессах. Под *окислением* стали понимать увеличение степени окисления по кислороду и уменьшение ее по водороду, под *восстановлением* — уменьшение степени окисления по кислороду и увеличение ее по водороду. Например:



В 1913 г. Л. В. Писаржевский впервые предложил электронную теорию окислительно-восстановительных процессов. Согласно этой теории сущность любых процессов окисления — восстановления заключается в обеднении электронами одних реагирующих атомов и в обогащении ими других атомов. С точки зрения электронной теории под реакциями окисления — восстановления понимают все те химические процессы, при которых осуществляется переход электронов от одних атомов или ионов к другим, т. е. реакции окисления — восстановления — это реакции с переносом электронов. Примером такой реакции является растворение цинка в разбавленной серной кислоте:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

Каждый атом цинка отдает в этой реакции по 2 электрона ионам водорода и становится двухразрядным ионом, что можно выразить уравнением

$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$

а ионы водорода, приобретая по одному электрону, превращаются в атомы водорода, которые тотчас попарно соединяются в молекулу H_2:

$$2H^+ + 2e^- = 2H^0 = H_2$$

или

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

Атомы типичных неметаллов, включая кислород, стремятся присоединить электроны. Вещества, соединяющиеся с кислородом и типичными неметаллами, отдают им электроны. Исходя из этого, все химические процессы, при которых какие-либо атомы или ионы теряют электроны, рассматривают как окисление. Наоборот, восстановление характеризуется присоединением электронов. Например, окислением будет переход атомов цинка в ионы цинка или переход сульфид-ионов S^{2-} в атомы S:

$$S^{2-} - 2e^- \rightarrow S^0$$

Как видно из этих примеров, окисление связано с увеличением степени окисления.

В отличие от окисления при восстановлении происходит уменьшение степени окисления. Например, восстановление ионов водорода до атомов связано с уменьшением степени окисления:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

То же наблюдаем при восстановлении атомов кислорода до кислорода в степени окисления -2:

$$O + 2e^- = O^{2-}$$

Вещество, которое вызывает окисление какого-либо другого вещества, само восстанавливаясь при этом, называют окислителем.
Вещество, окисляющееся при реакции и тем самым вызывающее восстановление другого вещества, называют восстановителем.

Следовательно, роль окислителя заключается в присоединении электронов, отнимаемых у окисляющегося вещества. Наоборот, восстановитель, т. е. окисляющееся вещество, отдает их.

Таким образом, окислитель в окислительно-восстановительной реакции восстанавливается, а восстановитель — окисляется.

Кратко электронную теорию окислительно-восстановительных процессов можно изложить следующим образом:

1. Окисление — процесс отдачи атомом или ионом электронов.
2. Восстановление — процесс присоединения атомом или ионом электронов.
3. Во время реакции окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется. Окисление невозможно без одновременно протекающего процесса восстановления и наоборот.

Каждая окислительно-восстановительная реакция является единством двух противоположных процессов — окисления и восстановления, которые не могут быть оторваны друг от друга.

4. Одно и то же вещество в зависимости от другого, с которым оно реагирует, и условий может быть и окислителем, и восстановителем.

В ходе окислительно-восстановительных реакций электроны не остаются свободными. Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, полученных окислителем. Это используют для нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

При подборе коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций чаще всего используют два метода: метод электронного баланса и метод ионно-электронных уравнений.

В *методе электронного баланса* можно выделить следующие стадии.

1. Записываем схему реакции, т. е. указываем, какие вещества берут и какие образуются:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

2. Определяем степень окисления тех элементов, которые ее меняют:

$$\overset{0}{Cu} + \overset{+5}{HNO_3} \rightarrow \overset{+2}{Cu(NO_3)_2} + \overset{+2}{NO} + H_2O$$

3. Составляем схему перемещения электронов:

$$Cu^0 - 2e^- = Cu^{2+}$$

$$N^{5+} + 3e^- = N^{2+}$$

4. Окислителем здесь является HNO_3, а восстановителем — медь. Чтобы уравнять число отдаваемых и получаемых электронов, нужно первое равенство утроить $(2 \cdot 3 = 6)$, а второе удвоить $(3 \cdot 2 = 6)$:

$$\begin{array}{l} Cu^0 - 2e^- = Cu^{2+} \mid 3 \\ N^{5+} + 3e^- = N^{2+} \mid 2 \end{array}$$

5. Коэффициенты, стоящие справа, показывают, что на окислительно-восстановительный процесс необходимо 3 атома меди и 2 молекулы HNO_3, т. е. получаем уравнение

$$3Cu + 2HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

Но это уравнение еще не равенство, так как азотная кислота расходуется еще на солеобразование. На образование 3 молекул соли $Cu(NO_3)_2$ необходимо 6 молекул HNO_3. Следовательно, HNO_3 необходимо взять $2 + 6 = 8$ молекул. Если возьмем 8 молекул, следовательно, введем 8 атомов водорода. Соответственно, справа должны получить 4 молекулы воды, так как весь водород идет на образование воды. В результате получаем равенство

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Электронно-ионный метод основан на балансе зарядов ионов. Он особенно удобен тогда, когда нельзя определить степени окисления.

Расставим коэффициенты в реакции взаимодействия магнитного железняка с концентрированной HNO_3. Метод сводится к следующему. Раздельно выделяем реакцию окисления и восстановления, уравниваем число принятых и отданных электронов

и оба уравнения суммируем как обычные алгебраические равенства. Берем

$$Fe_3O_4 + HNO_3 \rightarrow$$

Все железо окисляется до Fe^{3+}, т. е. $Fe_3O_4 \rightarrow Fe^{3+}$. Уравниваем число атомов кислорода. Для этого прибавляем или отнимаем нужное число молекул воды в кислых растворах (нужное число ионов OH^- в нейтральных и щелочных растворах):

$$Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe^{3+} + 4H_2O$$

Уравниваем число атомов водорода. В кислых растворах уравниваем ионами H^+ (в нейтральных и щелочных — ионами OH^-):

$$Fe_3O_4 + 8H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + 4H_2O$$

Уравниваем заряды, помня, что вычитание электронов равносильно прибавлению соответствующего числа положительных зарядов:

$$Fe_3O_4 + 8H^+ - e^- = 3Fe^{3+} + 4H_2O$$

Переходим к восстановлению азотной кислоты. Так как HNO_3 концентрированная, то восстановление идет по схеме

$$NO_3^- \rightarrow NO_2$$

Уравниваем число атомов кислорода, как делали это раньше:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2 + H_2O$$

Уравниваем число атомов водорода введением ионов водорода:

$$NO_3 + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O$$

Уравниваем заряды:

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$$

Объединяем процесс окисления и восстановления:

$$Fe_3O_4 + 8H^+ + NO_3^- + 2H^+ - e^- + e^- \rightarrow 3Fe^{3+} + 4H_2O + NO_2 + H_2O$$

Суммируем число ионов водорода и молекул воды. Получаем:

$$Fe_3O_4 + 10H^+ + NO_3^- = 3Fe^{3+} + NO_2 + 5H_2O$$

Переходим к молекулярному уравнению:

$$Fe_3O_4 + 10HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO_2 + 5H_2O$$

Проверяем число атомов кислорода в правой и левой части. Составление уравнения закончено.

§ 17. ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Многие органические соединения нашли широкое применение в анализе неорганических веществ. Специфичность органических соединений при взаимодействии с неорганическими дает возможность

обнаруживать отдельные ионы без их предварительного разделения. Реакции отличаются высокой чувствительностью и позволяют обнаруживать ничтожные количества неорганических ионов.

Для обнаружения неорганических ионов используют органические соединения с определенными группами атомов: карбоксильной — COOH, гидроксидной — OH, сульфогруппой — SO_3H, гидросульфидной — SH, иминной — NH, оксильной — NOH и др.

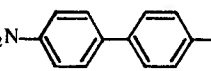
Действие органических реактивов на неорганические соединения обусловливается положением последних в периодической системе элементов, а именно, зависит от электронных структур ионов. Большую роль играет строение молекул органических веществ. В результате взаимодействия веществ образуются органические, комплексные или внутрикомплексные соединения в виде цветных осадков или растворов, которые меняют свою окраску под действием окислителей или восстановителей.

Органических реагентов в сотни раз больше, чем неорганических. Это позволяет выбрать лучшие из них. Чрезвычайно широко органические реагенты используют в методах разделения ионов, обнаружения и концентрирования. Их применяют в капельном анализе, колориметрическом, титриметрическом и гравиметрическом анализах, в бумажной и тонкослойной хроматографии и используют в качестве индикаторов. Многие органические соединения дают с ионами металлов малорастворимые осадки, ярко окрашенные и слабо ионизирующие.

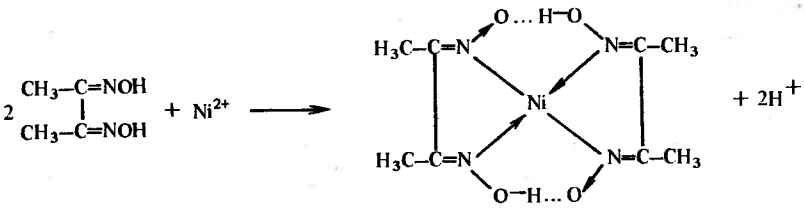
Рассмотрим наиболее широко применяемые в анализе органические реактивы.

Ализарин $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ используют для обнаружения ионов алюминия при действии на его тригидроксид с образованием малорастворимого внутрикомплексного соединения ярко-красного цвета «алюминиевого лака». Внутрикомплексное соединение $[Al(OH)_2(C_{14}H_6O_3(OH)]$ не растворяется в уксусной кислоте.

Алюминон является аммонийной солью ауринтрикарбоновой кислоты $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$. С Al^{3+}-ионами образует внутрикомплексное соединение красного цвета. С алюминоном образуют лаки Fe^{3+}-, Cr^{3+}- и Ca^{2+}-ионы, которые действием различных реагентов предварительно должны быть разрушены или удалены. Лаки, образованные хромом, разрушаются NH_4OH, кальцием — действием $(NH_4)_2CO_3$. При этом Fe^{3+}-ионы должны предварительно полностью отделены действием избытка щелочи.

Бензидин $C_{12}H_8(NH_2)_2$ или  при окислении ионами Cr (VI) или ионами Mn (IV) образует соединение синего цвета «бензидиновую синь».

Диметилглиоксим или *реактив Чугаева* дает с Ni^{2+}-ионами в аммиачной среде розово-красный осадок внутрикомплексной соли:



Реактив образует ярко окрашенный раствор с Fe^{2+}-ионами.

Дитизон, или *дифенилтиокарбазон* $C_{13}H_{12}N_4S$, или $C_6H_5N{=}N{-}CS{-}NHNHC_6H_5$, является одним из наиболее применимых реактивов на катионы III аналитической группы, а также на другие катионы, осаждаемые сероводородом (Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+} и др.).

Дифенилкарбазон $C_{13}H_{12}ON_4$ или $C_6H_5{-}NH{-}NH{-}CO{-}{-}N{=}N{-}C_6H_5$ в соединениях с магний-ионами образует соединение

$$[Mg^{2+}(-NC_6H_5-NH-CO-NH-NHC_6H_5)_2]$$

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ в присутствии NO_3^--ионов окисляется с образованием соединения интенсивно синего цвета. Также действуют и другие окислители.

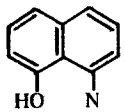
Дифенилкарбазид $C_{13}H_{14}ON_4$ или $C_6H_5{-}NH{-}NH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}{-}NH{-}C_6H_5$ образует чувствительные реакции с ионами Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ag^+, Pb^{2+}, CrO_4^{2-} с образованием внутрикомплексных соединений.

Купферон (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина)

$$C_6H_9O_2N_3 \text{ или } C_6H_5{-}N{<}\begin{matrix}NO\\O{-}NH_4\end{matrix}$$

образует окрашенные осадки внутрикомплексных соединений с Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+} и другими ионами.

α-Нитрозо- β-нафтол $C_{10}H_6(NO)OH$, *реактив Ильинского*, дает с Co^{2+}-ионами пурпурно-красный осадок комплексного соединения $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$. Осадок не растворяется в хлороводородной и азотной кислотах.

8-*Оксихинолин* C_9H_7ON или  является реактивом на многие ионы. Оксихинолин с Mg^{2+}-ионами в аммиачной среде образует зеленовато-желтый кристаллический осадок $Mg(C_9H_6NO)_2$. Оксихинолин осаждает ионы Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+} и др. При осаждении ионов атомом водорода оксигруппа вытесняется одним

эквивалентом металла, а азот соединяется с металлом координационной связью (свободная электронная пара). Различные катионы осаждаются оксихинолином при разных значениях pH, что позволяет их разделить на группы.

Рубеановодородная кислота $(NHCSH)_2$ дает внутрикомплексные соли: с Cu^{2+}-ионами — зелено-черный, с Ni^{2+}-ионами — темно-фиолетовый, с Co^{2+}-ионами — желто-бурый осадок.

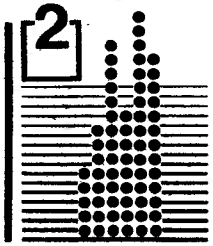
Тиокарбамид $S{=}C{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ гидролизуется с образованием сероводорода:

$$S{=}C{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}+2H_2O \rightleftarrows 2NH_3\uparrow+CO_2\uparrow+H_2S\uparrow$$

Тиокарбамид осаждает катионы металлов сероводородной группы. С Bi^{3+}-ионами дает внутрикомплексную соль желтой окраски.

Тиогликолевая кислота $HS{-}CH_2{-}C{\swarrow}\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ образует комплексные соединения с Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Bi^{3+} и др.

Известны и многие другие органические реагенты, например арсеназо III, стильбазо, феназо, бериллон IV и др. Аналитическое действие многих органических реагентов основано на комплексообразовании. Они могут осаждать элементы в виде комплексных солей определенного состава. Например, оксихинолинат магния $Mg(C_9H_6NO)_2$. Чтобы предотвратить осаждение нежелательных элементов, применяют маскирующие комплексообразователи. В качестве маскирующих комплексообразователей используют винную кислоту $H_2C_4H_4O_6$, лимонную кислоту $H_3C_6H_5O_7$, сульфосалициловую кислоту $H_6C_7O_6S$, ЭДТА $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$. Растворы некоторых органических реагентов используют в качестве стандартных растворов, например ЭДТА. Большинство индикаторов, используемых в анализе, являются органическими реактивами.



Качественный анализ

ГЛАВА 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Изображая формулу любого вещества, указывают в определенной последовательности те химические элементы, которые входят в его состав. На первый взгляд может показаться, что для установления состава вещества необходимо выделить в чистом виде те элементы, которые его образуют. Например, для определения состава $(NH_4)_2SO_4$ нужно выделить азот, водород, серу и кислород, для определения состава KNO_3 — калий, азот и кислород. На самом деле практическое решение этой задачи чрезвычайно затруднительно. В химическом анализе используют те реакции, которые характерны для отдельных ионов. Для осуществления реакций анализируемое вещество переводят в водный раствор. Водные растворы веществ наиболее широко распространенных классов соединений, т. е. кислот, оснований и солей, представляют собой электролиты. Их поведение определяется теорией электролитической диссоциации (см. гл. 1, § 12).

Каждый отдельный электролит в той или иной степени диссоциирует, отщепляя ионы двух, трех видов:

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

$$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$$

$$MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$$

$$Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2CH_3COO^-$$

Если известно, какие ионы находятся в данном растворе, то можно определить, какое вещество переведено в раствор. Зная левую часть уравнения, можно судить о ее правой части. Например, если известно, что в растворе обнаружены ионы NH_4^+ и SO_4^{2-}, значит взятое вещество представляет собой сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. В результате автоматически отпадает необходимость выделять азот, водород, серу и кислород для определения сульфата аммония.

Ионы в растворе существуют раздельно, обладают известной независимостью и имеют свои характерные реакции, которые будут рассмотрены в дальнейшем.

Во многих случаях определить вещество — значит установить, какие ионы входят в его состав. Зная ионный состав, можно установить формулу вещества без необходимости прибегать к количественному анализу. Например, $FeCl_2$ и $FeCl_3$ имеют одинаковый элементный состав, но различаются по ионному составу. Первая соль отщепляет Fe^{2+}-ион, а вторая — Fe^{3+}-ион. У каждого из этих ионов есть свои характерные реакции, позволяющие отличить их в растворе. Если бы эти соли не давали ионов, то для установления формул нужно было бы провести качественный и количественный анализ.

Следовательно, благодаря электролитической диссоциации и известной независимости ионов, а также наличию у них своих отличительных реакций, значительно облегчается анализ соединений, являющихся электролитами. Зная реакции десятков ионов, можно установить состав многих сотен соединений.

§ 2. ТРЕБОВАНИЯ К АНАЛИТИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ И РЕАКТИВАМ

Те вещества, которые используют для проведения аналитических реакций, называют *реактивами* или *реагентами*. Например, SO_4^{2-}-ионы можно обнаружить в растворе, используя соли бария. Любая растворимая соль бария является реактивом на SO_4^{2-}-ионы. Используемые реактивы должны быть правильно приготовлены и правильно храниться. Нельзя использовать загрязненные реактивы. По степени чистоты выделяют следующие категории реактивов: 1) особой чистоты (оч), 2) химически чистые (хч), 3) чистые для анализа (чда), 4) чистые (ч), 5) очищенные (очищ), 6) технические (техн). Чистота реактивов определяется ГОСТами и техническими условиями. Для целей анализа обычно используют реактивы с марками чда и хч. В зависимости от состава принято выделять неорганические и органические реактивы.

Наиболее широко в качественном анализе применяют реакции, проходящие в растворах, т. е. выполняемые мокрым путем. Из большего числа реакций, в которые вступают ионы, для аналитических целей служат только некоторые, удовлетворяющие следующим требованиям.

1. Наличие легко наблюдаемого внешнего эффекта:

а) изменение окраски раствора, например Fe^{3+}-ионы образуют с тиоцианатом соединение кроваво-красного цвета;

б) образование осадка, например Ba^{2+}-ионы образуют с дихроматом калия желтый осадок хромата бария;

в) растворение осадка, например гидротартрат калия растворим в горячей воде, сильных кислотах и щелочах;

г) выделение газа, например сульфиты под действием минеральных кислот выделяют SO_2, имеющий запах горящей серы.

2. Реакция должна протекать достаточно быстро.

3. Реакция должна быть практически необратимой.

4. Для открытия ионов наиболее желательны те реакции, которые не дают другие ионы, присутствующие в растворе.

5. Для отделения одних групп ионов от других желательны те реакции, при которых происходит четкое разделение групп.

6. Реакции должны обладать достаточной чувствительностью. Чувствительность реакции может быть охарактеризована количественно, вне зависимости от того, каким внешним эффектом она сопровождается. Чувствительность аналитических реакций характеризуют открываемый минимум, минимальная (предельная) концентрация и предельное разбавление.

Открываемый минимум указывает на наименьшую массу вещества, которая может быть открыта с помощью данного реактива при определенных условиях. Открываемый минимум выражают числом микрограммов (1 мкг $= 10^{-6}$ г). Но так как в этом случае имеет значение и концентрация вещества, то одновременно указывают предельное разбавление $1 : m$, где m — число единиц массы растворителя, приходящееся на единицу массы открываемого вещества. Например, открываемый минимум кальция в виде оксалата составляет 1 мкг при предельном разбавлении $1:5 \cdot 10^4$. Минимальная предельная концентрация показывает, при какой минимальной концентрации вещества в растворе с помощью данной реакции еще можно открыть данное вещество в определенном объеме (например, одна капля).

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум и предельная концентрация и чем больше предельное разбавление. В качественном анализе главным образом используют реакции при предельном разбавлении 1 г вещества в объеме $10^3 - 5 \cdot 10^7$ мл.

§ 3. ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РЕАКТИВОВ

Если реакции обнаружения иона проводят в растворе его чистой соли, то их называют *индивидуальными реакциями*. Число обычно изучаемых индивидуальных реакций колеблется от 3 до 12. В свою очередь, индивидуальные реакции делят на общие и характерные. К общим реакциям относят те, в которых участвуют реактивы, взаимодействующие со многими ионами. Например, реакции взаимодействия со щелочами, растворами аммиака, растворимыми карбонатами, сульфидами, фосфатами. К характерным реакциям относят те, в которых участвуют реактивы, взаимодействующие с небольшим числом ионов или даже с одним ионом. Например, характерной реакцией Ca^{2+}-иона

является реакция с оксалатом аммония. Многие характерные реакции дают органические реактивы.

Строгой границы между общими и характерными реакциями не существует. Например, многие сульфиды металлов имеют черную окраску. Однако сульфид цинка окрашен в белый цвет, а сульфид кадмия — в желтый цвет. Поэтому для цинка и кадмия общая реакция совпадает с характерной.

Реактивы, дающие общие реакции, могут быть *групповыми* и служить для отделения одной группы ионов от другой. Групповыми реактивами являются карбонат аммония, сульфид аммония, сероводород. Групповой реактив должен удовлетворять трем требованиям: 1) практически осаждать все катионы данной группы; 2) полученный осадок должен легко растворяться в кислотах для продолжения анализа, 3) избыток добавленного реактива не должен мешать дальнейшему анализу.

Селективными реактивами являются такие реактивы, которые взаимодействуют с небольшим числом ионов.

Специфическими реактивами являются такие реактивы, которые взаимодействуют с одним ионом. Такие реактивы позволяют обнаружить искомый ион в присутствии любых других ионов. Специфических реактивов очень немного. Примером может служить щелочь, применяемая для обнаружения ионов аммония, а также крахмал, позволяющий открывать иод. К специфическим можно отнести и реактив Грисса — Илосвая для обнаружения нитрит-иона.

§ 4. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Качественный анализ характеризуется большим разнообразием методов. Некоторые из них разрабатывали в течение длительного времени, другие только появляются.

В зависимости от применяемых реактивов различают: 1) сероводородный метод; 2) бессероводородные методы.

Сероводородный метод основан на широком использовании в качестве реактива как сероводорода, так и сульфидов. Для него характерны большая четкость разделения и высокая чувствительность используемых реакций. Недостаток этого метода состоит в том, что H_2S сильно ядовит и имеет неприятный запах. Этот метод неоднократно пытались усовершенствовать, используя заменители сероводорода, например тиоацетамид.

Предложены методы, исключающие использование H_2S и его солей. Из них наиболее известны аммиачно-фосфатный и кислотно-основной. *Аммиачно-фосфатный метод* основан на использовании различной растворимости фосфатов в воде, кислотах, щелочах и водном растворе аммиака. В *кислотно-основном методе* в основу разделения катионов на отдельные группы положено отношение их к важнейшим минеральным кислотам и щелочам.

Предложено значительное число методик, основанных на использовании методов *бумажной* и *тонкослойной хроматографии*. Например, разработана простая методика качественного анализа обычных катионов на основе радиальной хроматографии. В этом случае использовались бумажные фильтры с белой лентой диаметром 11 см. Предложены схемы качественного анализа катионов с использованием *ионообменников*. При этом в ряде случаев применялись обычные реактивы.

В зависимости от количества исследуемого вещества и техники выполнения операций среди аналитических методов были выделены макро-, микро- и полумикрометоды. В практику наших отечественных лабораторий полумикрометод был введен И. П. Алимариным в 1944 г.

В 1955 г. секция аналитической химии Международного Союза по чистой и прикладной химии приняла новую классификацию этих методов (табл. 1).

Таблица 1. **Классификация методов качественного анализа**

Старое наименование	Новое наименование	Берется исследуемого вещества	
		г	мл
Макроанализ	Грамм-метод	1—10	10—100
Полумикроанализ	Сантиграмм-метод	0,05—0,5	1—10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	10^{-3}—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}
Субультрамикроанализ	Пикограмм-метод	10^{-12}	10^{-10}

Резкой границы между этими методами нет, все они основаны на одних и тех же теоретических положениях.

В 1920—1922 гг. Н. А. Тананаев разработал *капельный метод* анализа, в котором берут несколько капель реагентов. Реакции выполняют на фильтрованной бумаге или капельной пластинке. Этот метод занимает промежуточное положение между сантиграмм- и миллиграмм-методами. Он очень удобен для полевого анализа руд и минералов, его широко применяют в техническом, биохимическом анализе и исследовательских работах из-за простоты и экспрессности.

Анализ сложных смесей ионов осуществляют систематическим или дробным методом. При *систематическом* ходе анализа соблюдают определенную последовательность выполнения аналитических операций. Каждый ион обнаруживают после того, как удалены другие ионы, мешающие своим присутствием. Реакции обнаружения отдельных ионов чередуются с реакциями отделения их друг от друга. Недостатки систематических методов заключаются в громоздкости, длительности выполнения анализа,

в потерях обнаруживаемых ионов, если они находятся в малых количествах. По настоящее время наиболее широко применяемым методом систематического анализа является сероводородный.

Дробный метод в принципе отличается от систематических методов. Он исходит из многообразия химических свойств как самих ионов, так и используемых реактивов. В дробном методе используют специфические реактивы, которые позволяют обнаружить любой ион в присутствии других ионов. Обнаружение иона дробным методом состоит из двух стадий. Сначала выполняют такие реакции, которые устраняют влияние мешающих ионов, а потом, используя характерную реакцию, обнаруживают определяемый ион. Для дробного метода характерны такие особенности: 1) искомый ион обнаруживают в любой последовательности в отдельных пробах; 2) исключаются процессы выпаривания и прокаливания; 3) исключается промывание осадка, так как обычно анализируют фильтрат. Принцип дробного метода был выдвинут Н. А. Тананаевым.

Систематический и дробный анализ взаимно дополняют друг друга. Если нельзя устранить мешающее действие ионов, то дробный анализ невозможен. В этом случае необходимо перейти к систематическому ходу анализа.

Среди современных методов анализа ионов одним из наиболее простых и эффективных является *хроматография*. В ней разделение осуществляется в результате неодинакового распределения ионов между двумя фазами — подвижной и неподвижной. Так как преимущественно используют водные растворы, то в основном наибольшее значение имеет жидкостная хроматография в виде ее таких вариантов, как колоночная ионообменная, тонкослойная распределительная и бумажная распределительная хроматография.

Была изучена возможность качественного анализа катионов с использованием неводных растворителей, в частности, в среде безводной уксусной кислоты или смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом. В этом случае многие цветные реакции и отделения происходят иначе. Например, кроме обычных для водной среды хлоридов Pb, Ag и Hg в уксусной среде добавляются еще хлориды Cu, Ni, Cd. Никель образует диметилглиоксимат и в отличие от водных растворов этой реакции не мешают Fe^{2+}-ионы.

Техника работы в микрограмм-методе, а тем более в нанограмм- и пикограмм-методах является уникальной, сложной, требующей большого напряжения, терпения и опыта. Поэтому она не получила широкого распространения. Аналитик в этом случае работает на предметном столике микроскопа, так как объект исследования подчас невидим простым глазом. Этими методами исследуют микрочастицы, мельчайшие включения, тончайшие пленки.

§ 5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

В каждом методе систематического анализа используют небольшое число групповых реактивов. Групповой реактив может перевести в осадок или выделить определенную группу ионов. Применение групповых реактивов упрощает анализ сложных многокомпонентных смесей. При отсутствии осадка под действием группового реактива делают вывод об отсутствии всей группы целиком. Наличие обильного осадка указывает на значительное количество одного или многих ионов. В классическом сероводородном методе групповыми реактивами являются $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$, H_2S и HCl.

Классификация катионов в этом методе основывается на растворимости образуемых катионами хлоридов, сульфидов, сернистых соединений, гидроксидов и карбонатов.

У катионов I группы растворимы в воде сульфиды, гидроксиды, карбонаты и хлориды. Это единственная группа, не имеющая группового реактива. Она включает катионы K^+, Na^+, NH_4^+ и Mg^{2+}. В отличие от карбонатов калия, натрия, аммония, карбонат магния растворим только в присутствии солей аммония.

У катионов II группы растворимы в воде сульфиды и хлориды, но нерастворимы карбонаты. Групповой реактив — $(NH_4)_2CO_3$. В эту группу входят катионы Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и др.

У катионов III группы сульфиды нерастворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах. Вместо сульфидов при действии группового реактива могут в осадке образоваться нерастворимые в воде гидроксиды. Групповой реактив $(NH_4)_2S$. В эту группу входят катионы Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и др.

У катионов IV группы сульфиды и сернистые соединения нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Групповой реактив H_2S в присутствии HCl. Ионы этой группы разделены на две подгруппы. Катионы первой подгруппы не образуют тиосолей при действии полисульфида аммония $(NH_4)_2S_n$. В первую подгруппу входят Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}.

Тиосоли являются солями соответствующих тиокислот, т. е. кислот, подобных кислородным кислотам тех же элементов, но с заменой атомов кислорода атомами серы. Например, H_3AsO_3 — мышьяковистая кислота, H_3AsS_3 — тиомышьяковистая кислота. От тиокислоты переходим к соли — Na_3AsS_3 тиоарсенит натрия. Тиокислоты неустойчивы и не существуют в кислых растворах. Соли их вполне устойчивы. Сернистые соединения (сульфиды) второй подгруппы растворимы в растворе $(NH_4)_2S_n$ и образуют при этом тиосоли. Во вторую подгруппу входят As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{2+}, Sn^{IV} и др. Римские цифры указывают только степень окисления. Эти элементы не образуют в водных растворах простых ионов, а входят в состав анионов. Однако при действии H_2S в кислой среде они образуют сульфиды.

У катионов V группы хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Групповой реактив HCl. К V группе относят Ag^+, $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+}.

Зная данную аналитическую классификацию, можно представить разделение всех указанных катионов по группам, т. е. общую контурную схему анализа.

1. Добавляют 2 н. раствор HCl. Осаждается V группа катионов. Отделяют осадок от раствора. В осадке будет V группа и частично основные соли Bi, Sb, Sn, в растворе — I—IV группы и частично Pb^{2+}-ионы.

2. На солянокислый раствор действуют H_2S. В осадке будут катионы IV группы. Отделив осадок от раствора, имеют в растворе I—III группы.

3. На раствор I—III групп действуют $(NH_4)_2S$ в присутствии аммонийного буферного раствора при pH≈9. В осадок перейдут катионы III группы в виде сульфидов и гидроксидов. В растворе будут катионы I—II групп.

4. На раствор I—II групп действуют $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии аммонийного буферного раствора при pH≈9. В осадке будут карбонаты катионов II группы.

5. В растворе остаются только катионы I группы. Так как в ходе анализа постоянно вводят NH_4^+-ионы, то их присутствие устанавливают дробным методом перед началом анализа.

Такова схема разделения сложной многокомпонентной смеси на группы.

Каждая аналитическая группа катионов включает в свой состав, кроме указанных выше, многие другие ионы, которые не были перечислены.

§ 6. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА КАК ОСНОВА ИЗУЧЕНИЯ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. Менделеев в 1869 г. установил главный принцип для разработки естественной системы элементов — относительные атомные массы — и сформулировал периодический закон. Свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от их атомных масс. Это означает, что если бы химические и физические свойства каждого элемента выражались числом и откладывались на ординате, а атомные массы — на абсциссе, то на графике получались бы волнообразные кривые.

В дальнейшем была установлена сложная структура атома, создана ядерная модель атома, найден физический смысл порядкового номера. Порядковый номер элемента соответствует величине заряда ядра и числу электронов в его атомах. Эти открытия позволили придать новую формулировку периодическому закону, которая отвечает современному уровню развития науки.

Свойства химических элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов их атомных ядер.

Исключением являются лишь некоторые свойства, например частота рентгеновских лучей находится в линейной зависимости от заряда ядра.

На основе периодического закона была создана периодическая система элементов. Периодическая система Д. И. Менделеева является естественной классификацией элементов по электронным структурам атомов.

Химический элемент занимает в периодической системе определенную клетку. Каждой клетке присвоен определенный номер. Это порядковый номер элемента в периодической системе. Клетки получаются за счет пересечения горизонтальных и вертикальных граф и каждая имеет свои координаты. Десять горизонтальных граф составляют десять рядов химических элементов. Эти десять рядов дают семь периодов, так как четвертый, пятый и шестой периоды состоят каждый из двух рядов. В двухрядных периодах первый ряд содержит элементы только металлического характера.

Периодом называют последовательность элементов с закономерным изменением свойств от типично металлических до типично неметаллических.

В средней части периодов находятся амфотерные элементы. Заканчивается каждый период, исключая последний, инертным элементом. Периодичность изменения химических свойств элементов зависит от периодичности расположения электронов по энергетическим уровням.

В любом периоде число электронных слоев в атоме каждого элемента соответствует номеру этого периода. Например, натрий — элемент третьего периода. Значит, в его атоме 3 электронных слоя. Золото — элемент шестого периода. В его атоме 6 электронных слоев. Единственным исключением является 46-й элемент — палладий. Это элемент пятого периода, но в его атоме 4 электронных слоя.

В периодах может содержаться различное число элементов, равное $2n^2$, где n — номер диады. Каждая диада содержит два периода. Первая диада включает нулевой период, отсутствующий в системе, и первый период. Вторая диада включает второй и третий периоды, третья диада — четвертый и пятый периоды, а четвертая — шестой и седьмой периоды. Таким образом, в первом периоде — 2 элемента, во втором и третьем — по 8 элементов, в четвертом и пятом — по 18 элементов, в шестом и седьмом — по 32 элемента. Следует учесть, что седьмой период незавершен, в настоящее время он содержит 21 элемент.

Так как первый период включает только 2 элемента, то здесь нет периодичности в изменении свойств этой пары элементов. Первый элемент — водород, совмещает разнообразные свойства, и он как бы претендует на 2 места. Поэтому его символ

можно увидеть в 2 рядах: над галогенами и над металлами (здесь, как правило, в скобках). Водород — единственный элемент, который не имеет твердо зафиксированного одного места в периодической системе.

Известны короткая и длинная формы периодической системы. Наиболее совершенной является короткая форма. В короткой форме периодической системы из основной таблицы выделены 28 элементов. Они составляют 2 ряда в нижней части системы по 14 элементов в каждом ряду. Первый ряд включает лантаноиды, сходные по свойствам с лантаном. Это элементы шестого периода, расположенные в интервале между лантаном и гафнием. В седьмом периоде непосредственно за актинием следуют 14 элементов, выделенных в последнюю строку периодической системы. Хотя их и называют актиноидами, что означает химически сходные с актинием, но на самом деле такого сходства нет.

Вертикальные графы объединяют группы элементов. Число групп равно 8 и каждая делится на 2 подгруппы. Исключением является VIII группа. Всего в системе 8 главных подгрупп и 10 побочных. Группа объединяет элементы, обладающие, как правило, одинаковой положительной валентностью в их высших оксидах. Но из этого правила есть исключения, например, Cu и Au из первой группы имеют положительную валентность 3, кислород — элемент шестой группы, но высшая положительная валентность его не 6, а 2 (в OF_2). Исключениями являются также фтор и ряд элементов VIII группы.

Свойства элементов изучают по подгруппам, так как подгруппы объединяют химически сходные элементы. Сходство это объединяется однотипностью строения электронных оболочек их атомов. Элементы каждой из подгрупп располагаются строго по вертикали. Более длинную подгруппу называют *главной*, более короткую — *побочной*.

У всех элементов главных подгрупп заполняются в I и II группах *s*-подуровни. Это будут *s*-элементы. У всех элементов главных подгрупп III—VIII групп заполняются внешние *p*-подуровни. Это будут *p-элементы*. У элементов побочных подгрупп заполняется внутренний *d*-подуровень. Это будут *d-элементы*. Они входят в состав только больших периодов и занимают десять мест между *s*- и *p*-элементами. В шестом и седьмом периодах между первым и вторым *d*-элементами вклиниваются по 14 *f-элементов*. Это лантаноиды и актиноиды. У *f*-элементов заполняется более глубокий *f*-подуровень, что и объясняет близость свойств этих элементов и их особое положение в периодической системе.

Разработка методов анализа была начата задолго до открытия периодического закона и создания периодической системы. Для катионов давно были известны групповые реактивы, например

сероводород, сульфид аммония, едкие щелочи, аммиак, а также были выделены аналитические группы ионов. Экспериментальные данные о систематическом разделении смеси катионов на отдельные группы и последующий анализ каждой выделенной группы привели к созданию систематического качественного анализа. Катионы вновь открываемых элементов в зависимости от своих свойств включались в ту или иную аналитическую группу. Создатели классического сероводородного метода не могли опираться на периодический закон и периодическую систему. Открытие периодического закона и создание периодической системы было еще делом отдаленного будущего. Разработка методов анализа велась без теоретического обоснования и без опоры на периодический закон и периодическую систему, а на основе опытных данных. При этом выработанная традиция длительно сохранилась и после открытия периодического закона и создания периодической системы. Даже выдающиеся аналитики Н. А. Меншуткин, Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голл уже после создания Д. И. Менделеевым учения о периодичности считали, что аналитическая классификация является искусственной, построенной на свойствах и реакциях некоторых химических соединений, применяемых в анализе. При этом признавалось, что периодическая система имеет весьма малое значение для разработки методов анализа. На значительное время в создании химиков укоренилось представление об отсутствии связи между аналитической классификацией и периодической системой. За основу классификации ионов в анализе принимались таблицы растворимости, а классификацию признавали условной.

Как показали дальнейшие исследования, с такими взглядами согласиться нельзя. Эти взгляды уже стали тормозом в развитии анализа.

Связь между аналитической классификацией в сероводородном методе и периодической системой легче выявляется, если обратиться к длинному варианту системы. В этом случае можно увидеть, что катионы, не имеющие группового реактива, а также осаждаемые в виде карбонатов, гидроксидов и сульфидов, как правило, в периодической системе Д. И. Менделеева расположены закономерно. Катионы I и II аналитических групп (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) находятся в главных подгруппах тех же групп периодической системы. Катионы III аналитической группы (Al^{3+}, Cr^{3+}), осаждаемые сульфидом аммония в виде гидроксидов, занимают III, VI группы периодической системы в левой части таблицы. Катионы III аналитической группы, осаждаемые $(NH_4)_2S$ в виде сульфидов (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}), расположены в основном в середине IV большого периода периодической системы. Все упомянутые выше катионы имеют законченные 2- или 8-электронные внешние соли. Ионы IV и V аналитических групп, образующие малорастворимые

сульфиды и сернистые соединения (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, As^{III} Sb^{V}, Sb^{III}, Sn^{IV}, Sn^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$), имеют законченные 18-электронные внешние слои, а также слои, составляющие переход от 8-электронных к 18-электронным слоям, а также могут содержать 18+2 электрона в двух наружных слоях. Элементы с ясно выраженным кислотным характером, расположенные в правой половине малых периодов, как S, N, Si, P и галогены, образуют только анионы.

Отнесение того или иного катиона к определенной аналитической группе связано с конкретными особенностями осаждения. Поэтому полного совпадения аналитической классификации с классификацией элементов в периодической системе быть не может. Например, магний находится во II группе периодической системы. Его карбонат подобно карбонатам кальция, стронция, бария мало растворим в воде, но растворим в растворах солей аммония. Поэтому его нельзя полностью осадить $(NH_4)_2CO_3$, используемым в анализе, и перевести целиком в осадок вместе со II аналитической группой катионов. При добавлении NH_4Cl ионы Mg^{2+} можно оставить в растворе вместе с I группой катионов, чем и пользуются в анализе. Учитывая эту тонкость осаждения, катионы Mg^{2+} относят к I аналитической группе, хотя магний находится во II группе периодической системы.

Отдельные отклонения не могут отрицать связь между аналитической классификацией катионов и периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Периодический закон и периодическая система элементов дали возможность химикам-аналитикам использовать аналогию в свойствах элементов для разработки новых методов анализа, а также для поисков новых реактивов.

Качественный химический дробный анализ основан на использовании всего многообразия химических свойств как самих элементов, так и их ионов. Поэтому периодический закон и периодическая система являются основой для изучения химико-аналитических свойств ионов. Химико-аналитические свойства ионов рассматривают по блокам *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Эти блоки ионов имеют сходное строение электронных оболочек, что оказывает большое влияние на химические свойства как самих элементов, так и образуемых ими ионов.

Ионы *s*-элементов с большинством реактивов дают хорошо растворимые бесцветные соединения. Ионы *p*-элементов часто образуют мало растворимые соединения, часть из которых окрашена. Ионы *d*-элементов образуют разнообразно окрашенные растворимые и мало растворимые соединения. Наибольшая близость в свойствах ионов характерна для *f*-элементов, что значительно затрудняет анализ смесей этих элементов.

Какие бы аналитические классификации ионов ни разрабатывались, несомненно одно, что все они будут связаны с периодической системой элементов, так как в основе ее лежит закономерное изменение химических свойств элементов.

§ 7. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

Все, кто работают в химической лаборатории, должны не только знать правила техники безопасности, но и неукоснительно их выполнять.

В лабораторной практике приходится использовать концентрированные кислоты и щелочи, вредные, ядовитые, взрыво- и огнеопасные вещества, а также нагревательные приборы, центрифуги, газовые горелки. Каждый работающий должен быть осведомлен в отношении проводимой им работы, представлять свойства тех веществ, с которыми имеет дело, и особенности используемой аппаратуры. Это крайне необходимо, так как дает возможность избежать несчастных случаев. В условиях аналитической практики необходимо обратить внимание на следующие моменты.

При разбавлении многих концентрированных кислот (олеума, серной, ледяной уксусной, азотной) наблюдается значительный тепловой эффект. В некоторых случаях разогревание так велико, что жидкость начинает кипеть. Неравномерный нагрев приводит иногда к тому, что посуда разрушается, а жидкость разбрызгивается.

Для избежания этого *необходимо концентрированную кислоту медленно и осторожно приливать в воду, но не наоборот.*

При измельчении твердой щелочи глаза защищают специальными очками. При раскалывании каустика (NaOH) кусок его накрывают прорезиненной тканью с отверстием для зубила.

Растворы концентрированных кислот, щелочей и едких жидкостей категорически запрещается, отбирая пипетками, засасывать ртом.

При работе с солями бария, меди, свинца, мышьяка, ртути необходима особая осторожность. Эти соединения не должны попадать внутрь организма, поэтому категорически запрещается прием пищи в лаборатории. По окончании работ необходимо тщательно вымыть руки.

Реакции, которые сопровождаются выделением ядовитых газов и паров, например H_2S, Cl_2, Br_2, выполняют под тягой и там же моют используемую для этих реакций посуду.

Хромовой смесью нельзя мыть посуду, которая загрязнена продуктами перегонки нефти, воском, парафином, керосином, минеральными маслами.

Многие органические жидкости (диэтиловый эфир, ацетон, гексан, бензин, спирт и др.) являются огнеопасными, а пары

их — взрывоопасными. Поэтому работу с ними нужно проводить при хорошей тяге, исключающей создание взрывоопасной концентрации паров этих жидкостей. Недопустимо работать с диэтиловым эфиром около огня, так как температура вспышки его 20° С. Нельзя хранить горючие, легковоспламеняющиеся и летучие вещества вблизи пламени и нагревательных приборов.

Пробирки с растворами реагирующих веществ, как правило, следует нагревать на водяной бане. Это предотвращает выброс реагирующих веществ. Если пробирку нагревают на голом огне, то это необходимо делать под тягой. Отверстие пробирки при этом нельзя направлять на себя или на работающих рядом. Тем более нельзя заглядывать в пробирку сверху, так как возможен мгновенный выброс содержимого пробирки.

При работе с газовыми горелками нельзя допускать проскока пламени, когда при этом газ горит внутри горелки. В этом случае происходит неполное сгорание газа и он отравляет помещение.

Ряд предосторожностей необходимо соблюдать при работе с центрифугой. В гнезда ее помещают только четное число пробирок, расположенных друг против друга. Центрифугу включают при закрытой крышке, которую нельзя открывать при работе центрифуги. Нельзя рывками осуществлять набор скорости вращения. Число оборотов следует увеличивать постепенно.

§ 8. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОПЕРАЦИЙ В САНТИГРАММ-МЕТОДЕ

В сантиграмм-методе масса исследуемого вещества составляет чаще всего 50—60 мг сухого вещества или 1—1,5 мл раствора. Этот метод полностью может опираться на систематический ход анализа, разработанный для грамм-метода, который раньше называли макро-методом. Различие будет только в массе анализируемого вещества и частично в технике эксперимента. Реактивы, используемые в качественном анализе, можно условно разделить на реактивы индивидуального и общего пользования. Первые хранят в специальном многогнездном штативе с небольшими склянками емкостью 10—15 мл (рис. 12). Поэтому главная часть всех нужных реактивов всегда должна быть под рукой. Вторые хранят на полках или в открытых шкафах лаборатории. Основная часть реактивов — растворы, и известная часть — твердые вещества. Все склянки в многогнездном штативе расположены в определенном порядке, который не следует нарушать. Жидкие реактивы отбирают капельницей, а склянки с реактивами остаются на месте. Чтобы исключить загрязнение реактивов, нельзя прикасаться кончиком пипетки к стенкам пробирки. Нельзя сливать обратно в склянку неиспользованную часть реактива. Твердые реактивы отбирают лопаточкой или ложечкой.

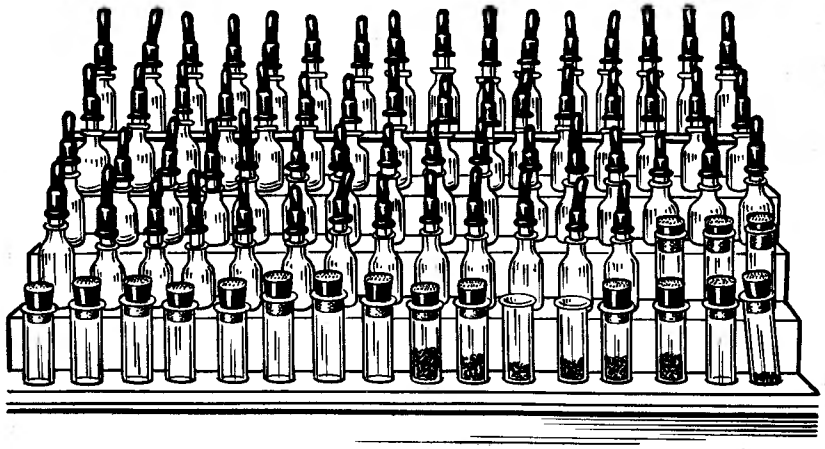


Рис. 12. Штатив с набором реактивов

Следует избегать применения большого избытка реактива, так как это вызывает нежелательные побочные явления. Реакции проводят в полумикропробирках. Они бывают цилиндрические и конические. Последние используют для центрифугирования осадков.

Качественный анализ сантиграмм-методом включает относительно небольшое число операций, правильное выполнение которых и обеспечивает успех анализа. Весьма распространенная операция — нагревание. Растворы в пробирках нагревают не на открытом огне, а на водяной бане, что исключает выброс содержимого пробирки. Если необходимо раствор прокипятить, это выполняют в химических стаканах или фарфоровых тиглях, которые ставят на асбестовую сетку. Раствор можно прокипятить и в пробирке при соблюдении соответствующих правил. Упаривание проводят в фарфоровых чашках или тиглях.

Подавляющее большинство реакций качественного анализа сопровождается образованием осадков. Для осаждения используют пробирки. Наилучшие условия осаждения создаются при медленном (по каплям) добавлении реактива и тщательном перемешивании. В ряде случаев необходимо нагревание.

При разделении ионов делают пробу на полноту осаждения. Для этого к прозрачному раствору над осадком добавляют осаждающий реактив. Если раствор остался прозрачным, то осаждение закончено. Если образуется муть, то осаждение продолжают и вновь проверяют полноту осаждения до завершения осаждения.

В грамм-методе осадок от раствора отделяют фильтрованием. В сантиграмм-методе чаще всего пользуются центрифугированием. Наиболее удобны для этой цели электрические центрифуги

(рис. 13). В центрифугу помещают симметрично четное число пробирок с одинаковым объемом растворов, располагая их в гнездах друг против друга. Процесс проводят при закрытой крышке. Через 1,5—2 мин после достижения максимальных для данного случая оборотов дают центрифуге самой остановиться. Вынимают пробирку из гнезда центрифуги и проверяют полноту осаждения. Осветленный над осадком раствор (центрифугат) переносят в другую пробирку. Это делают с помощью пипетки с резиновым колпачком. Если жидкости остается мало, то берут пипетку без резинового колпачка. Заполненный капилляр закрывают пальцем и переносят в другую пробирку. Осадок при этом не должен попадать в пипетку. Если он взмучен, то центрифугирование повторяют.

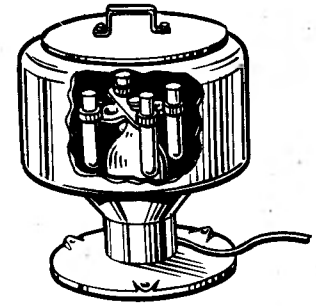


Рис. 13. Электрическая центрифуга

После отделения раствора некоторая его часть пропитывает осадок. Для удаления остатков раствора к осадку добавляют 1—1,5 мл дистиллированной воды (или другой промывной жидкости), перемешивают стеклянной палочкой и вновь центрифугируют. Новый центрифугат удаляют пипеткой и отбрасывают. В большинстве случаев достаточно такого однократного промывания.

Для концентрирования растворов, а также полного удаления воды проводят выпаривание. Безопаснее всего его проводить на водяной или песочной бане. Для ускорения можно проводить выпаривание на асбестовой сетке. Дальнейшее нагревание называют прокаливанием сухого остатка. При прокаливании многие соли разлагаются. При этом могут образовываться оксиды. Прокаленные оксиды в ряде случаев становятся нерастворимыми в кислотах. Это несомненно усложняет анализ. При прокаливании аммонийные соли разлагаются:

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

$$3(NH_4)_2SO_4 = N_2 + 4NH_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

При работе сероводородным методом важнейшей операцией является осаждение сероводородом. При этом необходимо помнить, что H_2S очень ядовит, поэтому эту операцию можно проводить только при хорошей тяге. Скорость выделения H_2S должна быть такой, чтобы пузырьки газа можно было сосчитать. Сероводород может быть получен в аппарате Киппа. Можно получить H_2S и без аппарата Киппа. При работе сантиграмм-методом не требуется значительных количеств H_2S, что

является одним из преимуществ данного метода. В этом случае берут обыкновенную пробирку и помещают туда около 1 г специальной смеси, состоящей из 5 ч. парафина, 3 ч. серы и 1 ч. волокнистого асбеста. Вставляют в пробирку газоотводную трубку, укрепляют в штативе и нагревают. Выделяющийся H_2S пропускают через раствор. После прекращения нагревания H_2S не выделяется и не отравляет атмосферу.

ГЛАВА 3

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К I аналитической группе относят катионы K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+} и др. Большинство солей катионов I группы хорошо растворимо в воде, что отличает I группу катионов от всех остальных групп. Групповые реактивы $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$, H_2S и HCl не осаждают I группу катионов, что дает возможность отделить ее от остальных групп, переводя их в осадок. Группового реактива, осаждающего все катионы I группы, нет.

Металлы калий и натрий относят к элементам I группы периодической системы Д. И. Менделеева и представляют собой активные щелочные металлы. Эти металлы разлагают воду при обыкновенной температуре, бурно выделяя свободный водород, образуя гидроксиды:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

Гидроксиды калия и натрия являются наиболее сильными основаниями. Гидроксид аммония NH_4OH представляет собой слабое основание со степенью диссоциации всего 0,4% в 1 н. растворе. K^+-, Na^+- и Mg^{2+}-ионы имеют законченные 8-электронные оболочки. Магний находится во II группе периодической системы элементов и обладает свойствами, переходными между свойствами катионов I и II аналитических групп, поэтому различные авторы рассматривают его в I и II аналитических группах. Общее со II аналитической группой заключается в том, что основной карбонат $(MgOH)_2CO_3$ трудно растворяется в воде и при отделении выпадает в осадок вместе с катионами II группы. $(MgOH)_2CO_3$ в присутствии NH_4Cl не выпадает в осадок, поэтому NH_4Cl прибавляют при отделении II группы от I группы и Mg^{2+}-ион остается в растворе I группы катионов. Изучение Mg^{2+}-ионов удобнее проводить с I группой катионов.

Катионы I аналитической группы в водных растворах бесцветны.

§ 2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ K^+

1. Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ или винная кислота $H_2C_4H_4O_6$ образует с K^+-ионами белый кристаллический осадок гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$.

В пробирку с 3—5 каплями раствора соли калия прибавляют такой же объем раствора $NaHC_4H_4O_6$. Трение стеклянной палочкой о стенку пробирки ускоряет образование осадка.

Уравнение реакции и наблюдения записывают по следующей схеме:

Катион	Реактив	Уравнение реакции	Свойства
K^+	$NaHC_4H_4O_6$	$KCl + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6\downarrow + NaCl$ $K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6\downarrow$	Белый кристаллический осадок, растворимый при нагревании, а также растворимый в кислотах и щелочах

Свойства гидротартрата калия $KHC_4H_4O_6$ определяют следующим образом. Содержимое пробирки взмучивают, разливают в пять пробирок и проверяют отношение осадка к действию разных реактивов. В первую пробирку вводят 1—2 капли раствора HCl, осадок растворяется:

$$KHC_4H_4O_6 + HCl = KCl + H_2C_4H_4O_6$$

Во вторую пробирку вводят KOH или NaOH, осадок растворяется:

$$KHC_4H_4O_6 + KOH = K_2C_4H_4O_6 + H_2O$$

$$KHC_4H_4O_6 + NaOH = KNaC_4H_4O_6 + H_2O$$

В третью пробирку вводят слабую кислоту, например CH_3COOH, осадок не растворяется.

В четвертую пробирку вводят 2—3 капли дистиллированной воды и нагревают на водяной бане, осадок растворяется.

В пятую пробирку вводят большое количество холодной воды, осадок растворяется.

Следовательно, при проведении данной реакции необходимо: иметь большую концентрацию K^+-ионов; проводить реакцию на холоду; поддерживать нейтральную или слабокислую среду.

2*. Гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ образует с K^+-ионами желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

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

Для выполнения реакции необходим свежеприготовленный раствор $Na_3[Co(NO_2)_6]$, так как при хранении реактив разлагается

* Реакции со звездочкой используются в качестве характерных при анализе смеси катионов.

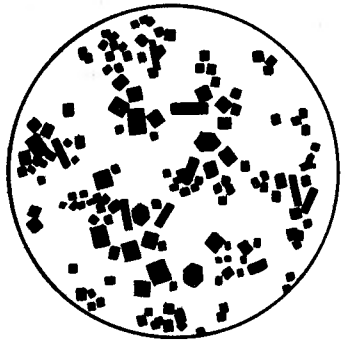


Рис. 14. Кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

с выделением Co^{2+}-ионов и приобретает розовую окраску.

К 3—5 каплям раствора соли калия прибавляют 3 капли раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$ и потирают стеклянной палочкой о стенки пробирки, ускоряя процесс выпадения осадка. Реакцию необходимо проводить в нейтральном или уксуснокислом растворе.

Реакцию нельзя проводить в щелочной среде, так как при этом $Na_3[Co(NO_2)_6]$ разлагается с образованием гидроксида кобальта $Co(OH)_3$:

$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 3NaOH = Co(OH)_3\downarrow + 6NaNO_2$$

NH_4^+-Ионы должны быть предварительно удалены прокаливанием, так как они дают реакции с реактивами на K^+- и Na^+-ионы.

3. Тройной нитрит натрия, свинца и меди $2NaNO_2 + Pb(NO_2)_2 + Cu(NO_2)_2$ или $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ образует с K^+-ионами характерные черные кубические кристаллы, имеющие состав $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (рис. 14):

$$2KCl + Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] = K_2Pb[Cu(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl$$

Для проведения микрокристаллоскопической реакции на предметное стекло помещают каплю раствора соли калия, выпаривают ее досуха на крышке водяной бани. Рядом наносят каплю раствора $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ и смешивают ее палочкой с сухим остатком. Под микроскопом рассматривают кристаллы, имеющие состав $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Реакцию проводят в нейтральной среде. Аналогичные кристаллы образуют ионы NH_4^+, которые должны быть предварительно удалены прокаливанием.

4. Тетрафенилборат натрия $Na[B(C_6H_5)_4]$ образует с K^+-ионами белый мелкокристаллический осадок $K[B(C_6H_5)_4]$:

$$Na[B(C_6H_5)_4] + KCl = K[B(C_6H_5)_4]\downarrow + 2NaCl$$

Осадок нерастворим в растворах минеральных кислот. Для проведения реакции на черную стеклянную пластинку помещают каплю раствора соли калия и каплю 2%-ного раствора тетрафенилбората натрия. Появляется муть или мелкокристаллический осадок. Аналогичные кристаллы образуют NH_4^+-ионы, которые должны быть предварительно удалены.

5. Ионы калия окрашивают пламя в характерный фиолетовый цвет. Стеклянную палочку со впаянной платиновой или нихромовой проволочкой прокаливают (проволоку) в бесцветном пламени горелки. Чистая проволока не окрашивает пламени. Если проволока окрашивает пламя, то ее следует опустить в концентрированную хлороводородную кислоту, а затем прокалить в пламени горелки. Эту операцию следует проводить до тех пор, пока пламя не перестанет окрашиваться. Прокаленную чистую проволоку опускают в раствор хлорида калия, а затем в твердую соль KCl. Проволоку снова помещают в бесцветное пламя, которое окрашивается в фиолетовый цвет.

§ 3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Na^+

1. Гексагидроксостибиат (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ образует с Na^+-ионами белый кристаллический осадок:

$$NaCl + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6]\downarrow + KCl$$

К 2—3 каплям раствора соли натрия прибавляют равный объем $K[Sb(OH)_6]$. Трение стеклянной палочкой о стенку пробирки ускоряет образование кристаллического белого осадка — гексагидроксостибиата (V) натрия. Осадок делят на 4 ч. и проверяют растворимость в холодной и горячей воде, в HCl и NaOH.

При выполнении реакции необходимо соблюдать следующие условия: значительная концентрация Na^+-ионов, нейтральная реакция раствора, проведение реакции на холоду. Обнаружению Na^+-ионов мешают NH_4^+- и Mg^{2+}-ионы и катионы II аналитической группы.

2. Диоксоуранацетат $UO_2(CH_3COO)_2$ образует с ионами Na^+ зеленовато-желтые или бесцветные тетраэдры и октаэдры натрийдиоксоуранилацетата $NaUO_2(CH_3COO)_3$ или $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$ (рис. 15):

$$Na^+ + CH_3COO^- + UO_2(CH_3COO)_2 = NaCH_3COO \cdot UO_2(CH_3COO)_2$$

Для проведения микрокристаллоскопической реакции на предметное стекло помещают каплю раствора соли натрия и выпаривают ее досуха. Рядом помещают две капли раствора диоксоуранацетата в уксусной кислоте и соединяют их стеклянной палочкой. Через несколько секунд образуются кристаллы $NaUO_2(CH_3COO)_3$, которые рассматривают под микроскопом. Эту реакцию можно проводить в присутствии K^+-, NH_4^+- и Mg^{2+}-ионов в малой концентрации. Большие

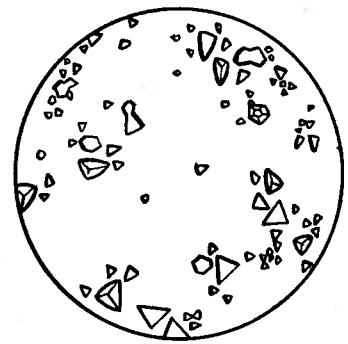


Рис. 15. Кристаллы $NaUO_2(CH_3COO)_3$

концентрации Mg^{2+}-ионов дают похожие кристаллы тройной соли $NaCH_3COO \cdot Mg(CH_3COO)_2 \cdot 3UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 9H_2O$.

3. Калиевая соль кротоновой кислоты образует красный осадок с ионами натрия. К 2—3 каплям водного раствора реагента добавляют 2—3 капли анализируемого раствора. Красный осадок свидетельствует о присутствии Na^+-ионов.

4. Ионы натрия окрашивают пламя в характерный желтый цвет. Чистую стеклянную палочку с впаянной платиновой или нихромовой проволокой опускают в раствор хлорида натрия, а затем в твердую соль NaCl. Проволоку помещают в бесцветное пламя горелки, которое окрашивается в желтый цвет.

§ 4. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ NH_4^+

1*. Гидроксиды NaOH или KOH при взаимодействии с солями аммония и нагревании вызывают выделение газообразного аммиака, который обнаруживают по характерному запаху и посинению лакмусовой бумажки, помещенной в пары аммиака:

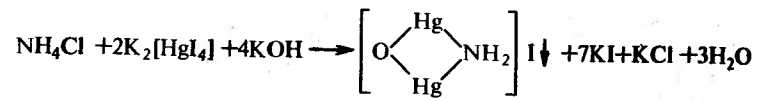
$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

К 2—3 каплям раствора NH_4Cl прибавляют 2—4 капли щелочи и нагревают. Выделяется аммиак. Полоску влажной лакмусовой или фенолфталеиновой бумажки держат в парах над пробиркой, но не касаются поверхности ее стенок. NH_3 взаимодействует с водой:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

Образующееся основание окрашивает лакмусовую бумажку в синий, а фенолфталеиновую — в розовый цвет.

2. Реактив Несслера $K_2[HgI_4] + KOH$ образует с NH_4^+-ионами желто-оранжевый осадок $[NH_2Hg_2O]I$ — иодида оксодимеркураммония:



В пробирку вносят 1—2 капли соли аммония, доливают 5—6 капель воды и прибавляют 4—5 капель реактива Несслера. Раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет. Этой реакцией, как и реакцией со щелочами, можно определять незначительные количества NH_4^+-ионов. Реакция очень чувствительна, ее используют для определения полноты удаления NH_4^+-ионов. NH_4^+-ионы мешают определению K^+- и Na^+-ионов.

3. NH_4^+-ионы с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ и гексанитрокобальтатом (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ образуют осадки, аналогичные осадкам калия:

$$NH_4Cl + NaHC_4H_4O_6 = NH_4HC_4H_4O_6\downarrow + NaCl$$

$$2NH_4Cl + Na_3[Co(NO_2)_6] = (NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl$$

4. NH_4^+-ионы с гексагидроксостибиатом (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ образуют белый аморфный осадок $HSbO_3$ метасурьмяной кислоты:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl \text{ (гидролиз)}$$

$$HCl + K[Sb(OH)_6] = H_3SbO_4 + KCl + 2H_2O$$

$$H_3SbO_4 = HSbO_3\downarrow + H_2O$$

5. Вместо реактива Несслера можно использовать нейтральный раствор $MnSO_4 - H_2O_2$ в воде. Если его обработать каплей раствора аммиака, то образуется темный осадок MnO_2. Осадок можно перенести на фильтровальную бумагу и обработать каплей раствора бензидина. При этом возникает синее окрашивание.

§ 5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Mg^{2+}

1. Гидроксиды NaOH или KOH образуют с Mg^{2+}-ионами белый аморфный осадок $Mg(OH)_2$ — дигидроксид магния:

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

Проверяют отношение осадка к действию кислот:

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$$

солей аммония:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_4OH$$

Осадок растворяется в кислотах и солях аммония.

2*. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с Mg^{2+}-ионами в присутствии NH_4OH и NH_4Cl белый кристаллический осадок фосфата магния — аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

В пробирку с 2—3 каплями раствора соли магния добавляют 3—4 капли 2 н. раствора HCl и 2—3 капли раствора Na_2HPO_4. Затем добавляют по одной капле 2 н. раствор NH_4OH при перемешивании до выпадения белого кристаллического осадка — фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Затем вводят избыток NH_4OH до слабощелочной реакции (проба с фенолфталеином):

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$$

3. Растворимые карбонаты Na_2CO_3 и K_2CO_3 образуют с Mg^{2+}-ионами белый аморфный осадок основного карбоната магния:

$$2MgSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (MgOH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

$$2Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O = (MgOH)_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow$$

Осадок растворяется в кислотах и солях аммония:

$$(MgOH)_2CO_3 + 2H_2SO_4 = 2MgSO_4 + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

$$(MgOH)_2CO_3 + 4H^+ = 2Mg^{2+} + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

$$(MgOH)_2CO_3 + 4NH_4Cl + H_2O = 2MgCl_2 + CO_2\uparrow + 4NH_4OH$$

Растворимость $(MgOH)_2CO_3$ в избытке солей аммония используют для отделения Mg^{2+}-ионов от катионов II группы, осаждаемых карбонатом аммония. Mg^{2+}-ионы остаются в растворе, поэтому и относятся к I аналитической группе.

4. *о*-Оксихинолин HC_9H_6NO образует с Mg^{2+}-ионом при добавлении раствора NH_4OH зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния $Mg(C_9H_6NO)_2$.

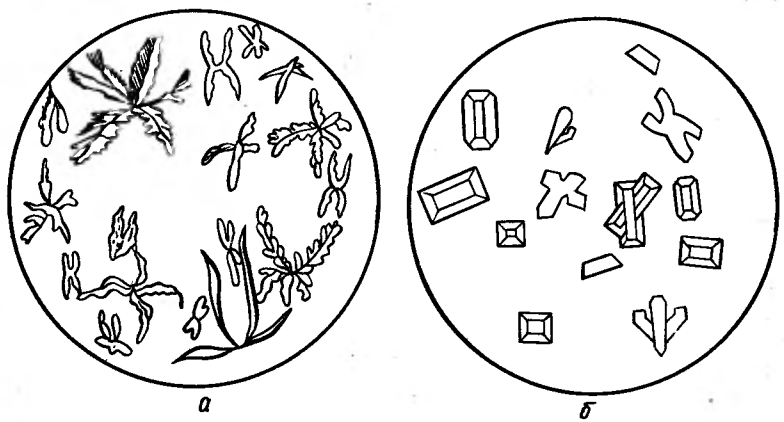
К 3—4 каплям раствора соли магния прибавляют растворы NH_4Cl, NH_4OH и 5%-ный спиртовой раствор *о*-оксихинолина:

$$2C_9H_6NOH + Mg^{2+} \rightarrow \underset{\text{оксихинолят магния}}{Mg(C_9H_6NO)_2} + 2H^+$$

5. Гидрофосфат натрия образует с Mg^{2+}-ионами белые кристаллы в виде шестилучевых звезд фосфата магния — аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (рис. 16).

На предметное стекло помещают каплю раствора соли магния, прибавляют каплю NH_4Cl и каплю концентрированного раствора NH_4OH, затем вносят кристалл гидрофосфата натрия $Na_2HPO_4 \cdot 6H_2O$. Нагревают предметное стекло на крышке водяной бани. В результате образуются белые кристаллы в виде звездочек или дендритов, которые рассматривают под микроскопом. Реакцию проводят в слабощелочной среде при pH > 7 и в отсутствие катионов II аналитической группы.

6. Ионы Mg^{2+} по-разному реагируют с реактивами на K^+- и Na^+-ионы.



а *б*

Рис. 16. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, выделяемые из концентрированных растворов (*а*) и разбавленных растворов (*б*)

7. Гидротартрат натрия $NaHC_4H_4O_6$ и гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ с ионами Mg^{2+} осадков не образуют.

8. Гексагидроксостибиат (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ с ионами Mg^{2+} образует белый кристаллический осадок $Mg[Sb(OH)_6]_2$, по внешнему виду похожий на осадок $Na[Sb(OH)_6]$:

$$MgCl_2 + 2K[Sb(OH)_6] = Mg[Sb(OH)_6]_2\downarrow + 2KCl$$

§ 6. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Приступая к анализу, следует помнить, что: 1) обнаружению ионов NH_4^+, а также Mg^{2+} (с Na_2HPO_4) другие катионы I группы не мешают, они могут быть обнаружены дробным путем из общего раствора; 2) обнаружению K^+-ионов мешают NH_4^+-ионы; 3) обнаружению Na^+-ионов с $K[Sb(OH)_6]$ мешают NH_4^+- и Mg^{2+}-ионы.

Предварительно определяют pH раствора с помощью набора индикаторов или универсальной индикаторной бумаги, после чего приступают к обнаружению катионов (табл. 2).

Таблица 2. **Реактивы для обнаружения катионов I аналитической группы**

Реактивы	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}
$NaHC_4H_4O_6$	$KHC_4H_4O_6$ белый кристаллический осадок	—	$NH_4HC_4H_4O_6$ белый кристаллический осадок	—
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ желтый кристаллический осадок	—	$(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ желтый кристаллический осадок	—
$K[Sb(OH)_6]$	—	$Na[Sb(OH)_6]$ белый кристаллический осадок	$HSbO_3$ белый аморфный осадок	$Mg[Sb(OH)_6]_2$ белый кристаллический осадок
NaOH или KOH	—	—	NH_3 запах аммиака, посинение влажной лакмусовой бумаги	$Mg(OH)_2$ белый аморфный осадок
$Na_2HPO_4 + NH_4Cl + NH_4OH$	—	—	—	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ белый кристаллический осадок
$UO_2 \cdot (CH_3COO)_2$	—	$NaUO_2 \cdot (CH_3COO)_3$ зеленовато-желтый кристаллический осадок	—	—
Окрашивание пламени	Фиолетовый цвет	Желтый цвет		—

1. Обнаружение ионов NH_4^+. К 2—3 каплям раствора смеси катионов I группы добавляют 3—4 капли 2 н. раствора NaOH и нагревают на водяной бане. Запах аммиака и посинение влажной лакмусовой бумаги указывают на присутствие в растворе NH_4^+-ионов. Их можно также обнаружить реактивом Несслера.

2. Обнаружение ионов Mg^{2+}. К 2—3 каплям раствора катионов I группы добавляют 2—3 капли 2 н. раствора HCl до кислой реакции, 2—3 капли Na_2HPO_4 и затем по каплям, при энергичном встряхивании, 2 н. раствор NH_4OH. Добавление ведут при перемешивании палочкой до получения неисчезающего осадка или до запаха аммиака, т. е. щелочной реакции (проба на лакмус). При наличии магния образуется характерный белый кристаллический осадок фосфата магния—аммония $MgNH_4PO_4$.

3. Удаление ионов NH_4^+. Переносят в фарфоровый тигель 15 капель раствора катионов I группы. Раствор упаривают, а сухой остаток прокаливают до полного прекращения выделения белого дыма. Палочкой берут крупинку сухого остатка на стеклянную пластинку, растворяют в капле воды и проверяют полноту удаления NH_4^+-ионов с реактивом Несслера. Если NH_4^+-ионы еще присутствуют, то продолжают прокаливать сухой остаток. После полного удаления NH_4^+-ионов тигель охлаждают и растворяют сухой остаток в 8—10 каплях дистиллированной воды. Если образуется нерастворимый осадок основного хлорида магния MgOHCl, то раствор переносят в коническую пробирку, центрифугируют и отбрасывают осадок. В центрифугате обнаруживают K^+- и Na^+-ионы.

4. Обнаружение ионов K^+. К 2—3 каплям раствора, полученного после удаления NH_4^+-ионов, добавляют 2—3 капли раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$. При наличии калия образуется желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

5. Удаление ионов Mg^{2+}. К 3—4 каплям раствора, полученного после удаления NH_4^+-ионов, добавляют 6—8 капель 2 н. раствора KOH (до щелочной среды) и нагревают на водяной бане. Полученный аморфный осадок $Mg(OH)_2$ отделяют от раствора центрифугированием и отбрасывают.

6. Нейтрализация раствора. Раствор, полученный после отделения осадка $Mg(OH)_2$, переносят в тигель и нейтрализуют 2 н. раствором HCl до кислой среды (проба с лакмусом).

7. Удаление избытка HCl. Полученный раствор упаривают досуха и прокаливают 2—3 мин. При этом избыток HCl испаряется. Затем тигель охлаждают, а сухой остаток растворяют в 3—4 каплях дистиллированной воды. Полученный прозрачный раствор переносят в пробирку. Если раствор мутный, то муть отделяют на центрифуге, а прозрачный раствор переносят в чистую пробирку для обнаружения ионов Na^+.

8. Обнаружение ионов Na^+. К прозрачному раствору добавляют 3—4 капли раствора $K[Sb(OH)_6]$. Пробирку охлаждают под краном при одновременном потирании стенок пробирки

стеклянной палочкой. При наличии натрия выпадает небольшой белый кристаллический осадок $Na[Sb(OH)_6]$.

С помощью диоксоуранацетата ионы Na^+ можно обнаружить, не удаляя магний.

Правильность вывода о присутствии в растворе ионов K^+ и Na^+ можно проверить по окрашиванию пламени (см. § 2, п. 5 и § 3, п. 4 данной главы).

Анализ катионов первой аналитической группы приведен на схеме 1.

Схема 1. Ход анализа смеси катионов I аналитической группы

<table>
<tr><td colspan="4">Раствор смеси катионов I группы</td></tr>
<tr><td>Обнаружение NH_4^+-ионов щелочью при нагревании или реактивом Несслера</td><td>Обнаружение Mg^{2+}-ионов действием HCl и Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH</td><td colspan="2">Удаление NH_4^+-ионов выпариванием раствора и прокаливанием до полного удаления NH_4^+.
Растворение сухого остатка в воде и концентрирование</td></tr>
<tr><td rowspan="4"></td><td rowspan="4">Осадок: следы MgOHCl, не исследуется</td><td>Раствор: ионы K^+, Na^+, Mg^{2+}</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="3">Обнаружение ионов K^+ действием $Na_3[Co(NO_2)_6]$</td><td>Удаление ионов Mg^{2+} действием избытка KOH</td></tr>
<tr><td></td></tr>
<tr><td>Нейтрализация раствором HCl</td></tr>
<tr><td colspan="3">Удаление избытка HCl выпариванием и прокаливанием</td></tr>
<tr><td colspan="3">Растворение сухого остатка</td></tr>
<tr><td colspan="3">Обнаружение ионов Na^+ действием $K[Sb(OH)_6]$</td></tr>
</table>

ГЛАВА 4

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 1. ЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В АНАЛИЗЕ

Химическое равновесие является состоянием наибольшей устойчивости. К этому состоянию стремится любая химическая система путем изменения концентраций реагирующих веществ.

Аналитическая практика постоянно связана с химическим равновесием, с необходимостью создания условий, которые позволили бы сдвинуть установившееся равновесие в нужном направлении и довести до конца используемую реакцию. Все случаи химического равновесия подразделяют на гомогенное и гетерогенное равновесие (см. гл. 1, § 7). Качественная характеристика направления смещения равновесия объясняется принципом Ле Шателье (см. гл. 1, § 11). Количественная характеристика химического равновесия определяется константой химического равновесия (см. гл. 1, § 10). Практика неорганического анализа прежде всего связана с ионными равновесиями. Константу равновесия в этом случае называют *константой электролитической диссоциации.*

Прибавление к слабому электролиту сильного электролита с одноименным ионом нарушает равновесие. Используя уравнение константы диссоциации, можно определить изменение концентрации того или иного иона в этом случае (см. гл. 4, § 4). Большинство реакций гидролиза (см. гл. 1, § 15) являются обратимыми и также могут быть охарактеризованы константой равновесия. Константу равновесия для гидролиза солей называют *константой гидролиза.* Знание константы гидролиза позволяет управлять этим процессом.

Опираясь на обратимость процесса диссоциации воды, можно характеризовать количественно кислотность и щелочность среды. Эта величина получила название водородного показателя (см. гл. 5, § 2). Количественная характеристика кислотности или щелочности среды имеет во многих случаях решающее значение при проведении реакций. Многие аналитические реакции можно осуществить только при определенной кислотности или щелочности среды.

Большое число комплексных соединений является электролитами. В их растворах наблюдаются ионные равновесия. Для анализа важное значение имеет диссоциация комплексных ионов, которая протекает по типу диссоциации слабого электролита. Константу динамического равновесия, характеризующую прочность комплекса, называют *константой устойчивости комплексного иона.* Она является *мерой устойчивости комплекса.* Зная числовое значение этих констант, можно определить, какие комплексные реактивы подходят для определения того или иного иона (см. гл. 5, § 7).

Применяя основной закон химического равновесия — закон действующих масс — к гетерогенным системам, В. Г. Нернст в 1889 г. сформулировал правило произведения растворимости (см. гл. 4, § 6), которое используют при решении задач, связанных с осаждением ионов в виде малорастворимых соединений, а также с растворением малорастворимых осадков. Осаждение ионов и переведение их в раствор являются важнейшими операциями как качественного, так и количественного анализа.

§ 2. РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ. КОНСТАНТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Рассмотрим динамическое равновесие в водных растворах слабых электролитов на примере азотистой кислоты. Ее диссоциация (ионизация) идет по схеме:

$$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$$

Применив к этой реакции закон действующих масс, получим выражение для константы электролитической диссоциации:

$$K_{HNO_2} = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]},$$

где $[H^+]$ и $[NO_2^-]$ — равновесные молярные концентрации H^+- и NO_2^--ионов; $[HNO_2]$ — молярная равновесная концентрация HNO_2.

Константу равновесия K_{HNO_2} называют в данном случае константой электролитической диссоциации или константой диссоциации. Она характеризует состояние диссоциации. Чем больше данная величина, тем больше диссоциация данного электролита. Чем больше константа диссоциации, тем больше сила данного электролита. Константа диссоциации азотистой кислоты $K_{HNO_2} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$, соответствующая константа для уксусной кислоты $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, уксусная кислота является более слабым электролитом, чем азотистая. Указанные константы относятся к водным растворам. В водном растворе не могут существовать свободные протоны, поэтому уравнение константы характеризует не диссоциацию уксусной кислоты:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

а процесс, который учитывает наличие гидратированных протонов, т. е. H_3O^+-ионов (гидроксониевых ионов):

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

С учетом этого уравнения константа равновесия примет вид

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Величину K_a называют константой кислотной диссоциации.

§ 3. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КОНСТАНТОЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ И СТЕПЕНЬЮ ДИССОЦИАЦИИ

Слабые электролиты можно охарактеризовать константой кислотной или основной электролитической диссоциации и степенью электролитической диссоциации (см. гл. 1, § 12). Если в уравнение константы ввести степени электролитической диссоциации, то можно найти зависимость между этими величинами.

Наиболее легко ее вывести для бинарных электролитов, т. е. таких, которые при диссоциации дают два иона.

Пусть электролит KtAn диссоциирует по уравнению

$$KtAn \rightleftarrows Kt^+ + An^-$$

Молярную концентрацию электролита обозначим через c, а степень диссоциации — через α. Тогда концентрации в момент равновесия будут для ионов

$$[Kt^+] = [An^-] = c\alpha,$$

для недиссоциированных молекул

$$[KtAn] = (1-\alpha)c.$$

Напишем уравнение константы диссоциации для слабого бинарного электролита KtAn:

$$\frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]} = K.$$

Подставим в это уравнение значение концентраций ионов и недиссоциированных молекул в момент равновесия:

$$\frac{c\alpha c\alpha}{(1-\alpha)c} = K.$$

После сокращения получим

$$\frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = K.$$

Если степень диссоциации α мала, то данное равенство можно заменить более простым и удобным для расчетов $c\alpha^2 = K$. По последним двум уравнениям можно вычислить степень диссоциации по константе диссоциации для любой концентрации электролита, а также определить константу диссоциации, зная степень диссоциации и концентрацию раствора.

Пример. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Определить степень диссоциации 0,1 М раствора кислоты.

По уравнению

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}, \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} \approx 0{,}013.$$

Выразим степень диссоциации в процентах: $0{,}013 \cdot 100 = 1{,}3\%$. Это значит, что в 0,1 М растворе CH_3COOH из 1000 молекул диссоциируют только 13.

§ 4. УСЛОВИЯ СМЕЩЕНИЯ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ

Аналитические реакции неорганического анализа — это ионные реакции. Во всех случаях они протекают в сторону уменьшения числа свободных ионов. Уменьшение числа свободных ионов

происходит при образовании малорастворимых, легколетучих и малодиссоциированных соединений.

Реакция между $BaCl_2$ и H_2SO_4 пойдет в сторону образования малорастворимого соединения $BaSO_4$:

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

Реакция между FeS и HCl пойдет в сторону образования легколетучего соединения H_2S:

$$FeS + 2HCl \rightarrow H_2S\uparrow + FeCl_2$$

Реакция между NaOH и HCl пойдет в сторону образования малодиссоциированного соединения — H_2O:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Ионные равновесия можно сместить в сторону образования малодиссоциирующих комплексных ионов. Например, если к раствору с ионами Fe^{3+} добавить NaF, то концентрация ионов Fe^{3+} может быть сведена к неоткрываемому обычными способами минимуму, так как ионы Fe^{3+} связываются в комплекс $[FeF_6]^{3-}$:

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-}$$

Теперь рассмотрим систему, состоящую из молекул слабого электролита (например, CH_3COOH) и продуктов ее диссоциации:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Чем более разбавленным будет раствор, тем сильнее равновесие будет сдвинуто вправо. В 0,2 М растворе из 1000 молекул на ионы распадаются 10 молекул уксусной кислоты, а в 0,01 М растворе на ионы распадаются уже 42 молекулы из каждой тысячи.

К раствору уксусной кислоты добавим сильный электролит с одноименным ионом, например ацетат натрия CH_3COONa. О том, куда сместится равновесие, можно сделать вывод, если написать уравнение константы диссоциации для уксусной кислоты:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Ввести одноименный ион, значит увеличить числитель дроби. Для сохранения постоянного значения K остается только один путь — уменьшение концентрации ионов H^+. В результате слабая уксусная кислота становится еще более слабой. Таким образом, введение в раствор слабого электролита какого-либо сильного электролита с одноименным ионом понижает степень диссоциации слабого электролита. Если к 0,01 М раствору уксусной кислоты добавить твердую соль CH_3COONa с таким расчетом, чтобы концентрация соли стала равной 0,1 М, то на ионы будут

распадаться только 2 молекулы уксусной кислоты из 10 тыс., тогда как в самой кислоте без ее соли из 10 000 молекул в 0,01 М растворе распадаются 420 молекул. Возможен и другой путь смещения равновесия диссоциации. Он заключается не в увеличении концентрации одного из ионов, а наоборот, в ее уменьшении. Например:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

хлороводородная кислота отщепляет значительное количество H^+-ионов, которые будут связывать OH^--ионы, отщепляемые в относительно небольших количествах NH_4OH. В результате все новые и новые молекулы NH_4OH будут диссоциировать, а H^+- и OH^--ионы будут связываться в молекулы воды. Одновременно возрастает концентрация ионов NH_4^+, так как NH_4Cl является сильным электролитом, существующим в растворе в основном в виде ионов.

§ 5. РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

В процессах осаждения, отделения, растворения и промывания осадков имеет место равновесие в гетерогенных системах. Любая гомогенная система состоит из одной фазы. Гетерогенные системы состоят из нескольких фаз. *Фаза* представляет собой часть системы, отделенную от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком. Примером гомогенной системы является любой раствор: ненасыщенный или насыщенный, включающий одно или несколько растворенных веществ. Но если в растворе появляется осадок, то система становится гетерогенной. Каждое твердое вещество в осадке будет самостоятельной фазой. В гетерогенных системах реакции идут на поверхности раздела фаз.

В результате процессов растворения и осаждения между осадком и его растворенной частью наступает динамическое равновесие. Его можно представить схемой:

$$\text{Осадок} \rightleftarrows \text{Раствор}$$

При установившемся динамическом равновесии скорость растворения осадка равняется скорости его осаждения.

Все малорастворимые вещества в той или иной степени растворимы в воде. Например, практически нерастворимые соли $BaSO_4$, $AgCl$, CaC_2O_4 и другие растворяются в незначительной степени. Их молекулы, перешедшие в раствор, подвергаются электролитической диссоциации.

Насыщенные водные растворы представляют собой равновесные системы. В них происходит диссоциация электролитов, которая является обратимым процессом. К таким системам применим закон действующих масс. Момент насыщения раствора наступает при установлении равновесия между скоростью растворения и скоростью обратной кристаллизации соли. В насыщенном растворе с осадком устанавливается равновесие между твердыми веществами и молекулами этих соединений в растворе. В электролитах этот процесс протекает между кристаллами осадка и ионами, находящимися в растворе:

$$\underset{\text{осадок}}{BaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}}$$

§ 6. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ

Гетерогенная система насыщенного раствора, например сульфата бария, может быть представлена следующей схемой:

$$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

Между осадком, растворенными молекулами и ионами устанавливается динамическое равновесие, подчиняющееся закону действующих масс.

По закону действующих масс при установившемся равновесии

$$\frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]} = K_{BaSO_4}; \quad [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{BaSO_4}[BaSO_4] = \text{const}.$$

В насыщенном водном растворе величина $[BaSO_4]$ при неизменной температуре является постоянной. Поэтому произведение ее на постоянную величину также будет постоянно. Обозначим его через $ПР_{BaSO_4}$ (произведение растворимости данного электролита). Данное уравнение не учитывает коэффициент активности, т. е. меру влияния ионных сил. Из приведенной формулы следует, что как бы ни менялась равновесная концентрация отдельных ионов в насыщенном водном растворе малорастворимого электролита, произведение концентраций при неизменной температуре и давлении — величина постоянная. Так как эта постоянная величина характеризует способность данного электролита к растворению, ее называют *произведением растворимости.*

Произведение растворимости малорастворимого электролита есть произведение концентрации ионов насыщенного раствора при неизменной температуре и давлении. Она является величиной постоянной.

В общем виде для малорастворимого электролита Kt_aAn_b произведение растворимости выражают уравнением

$$ПР_{Kt_aAn_b} = [Kt]^a[An]^b,$$

где $[Kt]$ и $[An]$ — равновесные концентрации катиона и аниона, образующихся при электролитической диссоциации электролита Kt_aAn_b; a и b — стехиометрические коэффициенты в формуле у катиона и аниона.

Следующие типы солей охватывают бо́льшую часть электролитов, встречающихся в качественном анализе.

Тип 1. Соли $BaSO_4$, AgCl и другие диссоциируют по уравнениям, аналогичным

$$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

Общее выражение произведения растворимости

$$ПР_{KtAn} = [Kt][An].$$

Тип 2. Соли Ag_2S, Ag_2CO_3 и другие диссоциируют по уравнениям, аналогичным

$$Ag_2S \rightleftarrows 2Ag^+ + S^{2-}$$

Общее выражение произведения растворимости

$$ПР_{Kt_2An} = [Kt]^2[An].$$

Тип 3. Двойная соль $MgNH_4PO_4$ диссоциирует по уравнению

$$MgNH_4PO_4 = Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$$

Выражение произведения растворимости:

$$ПР_{MgNH_4PO_4} = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}].$$

Значения произведений растворимости приведены в справочниках.

Правило произведения растворимости основано на экспериментальном изучении насыщенных растворов малорастворимых электролитов. Оно непригодно для умеренно и хорошо растворимых солей, например KCl, $NaNO_3$ и многих других. В присутствии большого количества посторонних солей KNO_3, NaCl и др. произведение растворимости малорастворимых солей увеличивается. Это объясняется тем, что ионные силы в растворе возрастают, коэффициент активности солей понижается и растворимость малорастворимых солей повышается (солевой эффект). Правило произведения растворимости малорастворимых электролитов позволяет разобраться в процессах осаждения, растворения осадков, рассчитать растворимость веществ, выявить дробное осаждение и другие процессы осаждения.

§ 7. ПРОИЗВЕДЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ

При использовании правила произведения растворимости могут быть отклонения экспериментальных данных от теоретических.

Правило произведения растворимости применимо к большинству растворов малорастворимых электролитов, в которых активность химического процесса (a) равна концентрации находящихся в растворе веществ (c).

Некоторые ионы в растворе частично ассоциируют в более сложные комплексы или взаимодействуют с растворителем, образуя сольваты. Поведение их не одинаково с поведением

частиц малорастворимых соединений, находящихся в динамическом равновесии с раствором. При концентрациях растворов, больших $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, необходимо учитывать действие ионных сил раствора и коэффициента активности.

Под активностью иона a понимают эффективную, кажущуюся концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Отношение активности a к действительной концентрации иона c называют коэффициентом активности f:

$$f = \frac{a}{c}; \quad a = fc.$$

Таким образом, активность иона равна произведению его концентрации на коэффициент активности.

Согласно учению об активности в уравнение закона действующих масс должны входить не концентрации ионов, а их активности. При расчетах используют произведение активностей — ПА.

Для электролита KtAn можно написать произведение активностей:

$$ПА_{KtAn} = a_{Kt^+} a_{An^-} \quad \text{или} \quad ПР_{KtAn} = [Kt^+][An^-] f_{Kt^+} f_{An^-}.$$

Общий вид произведения активностей

$$Kt_aAn_b = a_{Kt^+}^a a_{An^-}^b = \text{const},$$

где a_{Kt} — активность катиона с зарядом a; a_{An} — активность аниона с зарядом b.

Например, произведение активностей для малорастворимого соединения Bi_2S_3 будет:

$$ПА_{Bi_2S_3} = a_{Bi^{3+}}^2 a_{S^{2-}}^3.$$

Произведение активностей ионов при данной температуре есть величина постояниая дли иасыщенных водных растворов малорастворимых электролитов.

Значение коэффициентов активности понижается с возрастанием «ионной силы» раствора, зависящей от концентрации и зарядов всех присутствующих в растворе ионов.

Ионной силой раствора μ называют величиу, являющуюся мерой напряжения электрического поля, существующего в растворе.

Если коэффициенты активности равны единице ($f = 1$), то

$$ПР_{KtAn} = ПА_{KtAn}.$$

Если для малорастворимых соединений $ПР_{KtAn} < n \cdot 10^{-7}$, то коэффициент активности можно не учитывать.

Если $ПР_{KtAn} > n \cdot 10^{-7}$, то при расчетах коэффициент активности необходимо учитывать.

§ 8. РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Вычисление произведения растворимости малорастворимых солей по их растворимости.

Пример 1. Растворимость дигидроксида магния при 25° С равна 0,031 г/л. Вычислить произведение растворимости $Mg(OH)_2$.

Вычислим молярную концентрацию $Mg(OH)_2$ (в моль/л). Молярная масса $Mg(OH)_2$ равна 58,31 г/моль, поэтому, если в 1 л раствора содержится 58,31 г $Mg(OH)_2$, это 1 М раствор.

Составим пропорцию:

$$1\ \text{М}—58{,}31\ \text{г} \qquad x=\frac{3{,}1\cdot10^{-3}}{58{,}31}=5{,}3\cdot10^{-4}\ \text{моль/л}.$$
$$x—3{,}1\cdot10^{-3}\ \text{г}$$

Напишем уравнение диссоциации $Mg(OH)_2$ и определим концентрацию ионов:

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+}+2OH^-$$

При диссоциации $Mg(OH)_2$ из каждой молекулы образуется один ион магния, следовательно, его концентрация равна:

$$[Mg^{2+}]=[Mg(OH)_2]_{общ}=5{,}3\cdot10^{-4}\ \text{моль/л}.$$

Из молекулы $Mg(OH)_2$ образуются два гидроксида, следовательно, его концентрация равна:

$$[OH^-]=2\cdot5{,}3\cdot10^{-4}=10{,}6\cdot10^{-4}\ \text{моль/л}.$$

Вычислим $ПР_{Mg(OH)_2}$:

$$ПР_{Mg(OH)_2}=[Mg^{2+}][OH^-]^2,$$
$$ПР_{Mg(OH)_2}=5{,}3\cdot10^{-4}(10{,}6\cdot10^{-4})^2=5{,}95\cdot10^{-10}.$$

Пример 2. Растворимость $CaCO_3$ при 25° С равна 0,013 г/л. Вычислить произведение растворимости $CaCO_3$.

Вычислим растворимость $CaCO_3$ (в моль/л):

$$P_{CaCO_3}=\frac{1{,}3\cdot10^{-2}}{100{,}1}1{,}3\cdot10^{-4}\ \text{моль/л},$$

где 100,1 г/моль — молярная масса $CaCO_3$.

Напишем уравнение диссоциации:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO^{2+}+CO_3^{2-}$$

Вычислим концентрацию каждого иона:

$$[Ca^{2+}]=1{,}3\cdot10^{-4}\ \text{моль/л},$$
$$[CO_3^{2-}]=1{,}3\cdot10^{-4}\ \text{моль/л}.$$

Вычислим $ПР_{CaCO_3}$. Из уравнения диссоциации следует:

$$ПР_{CaCO_3}=[Ca^{2+}][CO_3^{2-}],$$
$$ПР_{CaCO_3}=(1{,}3\cdot10^{-4})(1{,}3\cdot10^{-4})=1{,}69\cdot10^{-8}.$$

Вычисление растворимости малорастворимого электролита в воде по его произведению растворимости. Зная произведение растворимости, можно рассчитать растворимость в граммах и молях для малорастворимых электролитов, т. е. решить задачи противоположного типа.

Пример 3. Произведение растворимости AgCl при 25° С равно $1{,}78\cdot10^{-10}$. Вычислить растворимость этой соли в молях и граммах на 1 л.

Составим уравнение диссоциации AgCl:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

Обозначим через x концентрацию вещества (в моль/л): $[AgCl]=x$ моль/л, тогда $[Ag^+]=x$ моль/л, $[Cl^-]=x$ моль/л.

Напишем выражение произведения растворимости:

$$ПР_{AgCl}=[Ag^+][Cl^-].$$

Вычислим P_{AgCl} (в моль/л):

$$x\cdot x=1{,}78\cdot10^{-10};\ x^2=1{,}78\cdot10^{-10}\ \text{моль/л}.$$
$$x=\sqrt{1{,}78\cdot10^{-10}};\ x=P_{AgCl}=1{,}34\cdot10^{-5}\ \text{моль/л}.$$

Вычислим P_{AgCl} (в г/л):

$$P_{AgCl}=1{,}34\cdot10^{-5}\cdot143{,}3=1{,}91\cdot10^{-3}\ \text{г/л},$$

где 143,3 г/моль — молярная масса AgCl.

Пример 4. Произведение растворимости сульфата бария при 25° С равно $1{,}1\cdot10^{-10}$. Вычислить растворимость этой соли в молях и граммах на 1 л.

Составим уравнение диссоциации:

$$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+}+SO_4^{2-}$$

Обозначим концентрацию соли через x:

$$[BaSO_4]=x\ \text{моль/л};\ [Ba^{2+}]=x\ \text{моль/л};\ [SO_4^{2-}]=x\ \text{моль/л}.$$

Напишем выражение произведения растворимости:

$$ПР_{BaSO_4}=[Ba^{2+}][SO_4^{2-}];\ x^2=1{,}1\cdot10^{-10}.$$

Вычислим P_{BaSO_4} (в моль/л):

$$x=P_{BaSO_4}=\sqrt{1{,}1\cdot10^{-10}}=1{,}05\cdot10^{-5}\ \text{моль/л}.$$

Вычислим P_{BaSO_4} (в г/л):

$$P_{BaSO_4}=1{,}05\cdot10^{-5}\cdot233{,}4=2{,}49\cdot10^{-3}\ \text{г/л},$$

где 233,4 г/моль — молярная масса $BaSO_4$.

Необходимо иметь в виду, что о сравнительной растворимости малорастворимых соединений можно судить по их произведениям растворимости только для однотипных солей, например AgCl, $SrCO_3$, $CaCO_3$ или PbI_2, Ag_2CrO_4, Ag_2S и др.

§ 9. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ

Знание произведения растворимости дает возможности лучше ориентироваться в процессах растворения и осаждения малорастворимых электролитов. Изменяя концентрацию ионов в насыщенных растворах, можно заставить соль переходить из осадка в раствор или, наоборот, из раствора выпадать в осадок.

Влияние одноименных ионов на процесс образования осадка. В насыщенном растворе устанавливается равновесие между

кристаллизацией и растворением малорастворимой соли. Например, имеем насыщенный раствор $BaSO_4$, в котором устанавливается динамическое равновесие между осадком и ионами в растворе:

$$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}].$$

Вводя в раствор одноименный ион (Ba^{2+} или SO_4^{2-}) в виде хлорида бария или серной кислоты, можно вызывать сдвиг равновесия в ту или иную сторону. Если прибавить к этому раствору Ba^{2+}- или SO_4^{2-}-ионы, то по закону действующих масс

$$\frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]} = \text{const}$$

равновесие нарушится, увеличится числитель, следовательно, увеличится и знаменатель. Избыточные молекулы будут выпадать в осадок.

Количество ионов в насыщенном растворе при введении одноименного иона в раствор превышает свою постоянную величину, требуемую для насыщенного раствора, и он становится перенасыщенным. Избыток соли выпадает в виде осадка.

Прибавление одноименных ионов оказывает влияние на растворимость малорастворимых соединений и способствует более полному осаждению твердой фазы. Для примера возьмем насыщенный раствор сульфата бария. Зная, что концентрация диссоциируемых молекул в насыщенном растворе численно равна концентрации его ионов:

$$[BaSO_4] = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}],$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{ПР_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]}.$$

Рассчитаем растворимость Р сульфата бария в воде:

$$P_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] = \frac{ПР_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]},$$

при прибавлении избытка сульфат-ионов

$$P_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] = \frac{ПР_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}] + [SO_{4\,прибавл}^{2-}]}.$$

Величина $[SO_4^{2-}]$ в насыщенном растворе $BaSO_4$ очень мала по сравнению с прибавленным избытком сульфат-ионов и ею можно пренебречь, тогда

$$P_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] = \frac{ПР_{BaSO_4}}{[SO_{4\,прибавл}^{2-}]},$$

при прибавлении избытка Ba^{2+}-ионов в виде бариевой соли

$$P_{BaSO_4} = [SO_4^{2-}] = \frac{ПР_{BaSO_4}}{[Ba^{2+}_{прибавл}]}.$$

Таким образом, растворимость $BaSO_4$ значительно уменьшается от введения избытка одноименного иона в насыщенный раствор.

Расчеты показывают, что растворимость оксалата кальция в присутствии 0,1 М раствора оксалата аммония в 82 раза меньше, чем в чистой воде.

Процесс растворения осадков. Для растворения осадков необходимо уменьшить количество ионов в насыщенном растворе над осадком настолько, чтобы оно было меньше требуемого для насыщенного раствора. Для этого надо вывести из раствора один из ионов электролита, т. е. связать его в новое соединение — малодиссоциированное или осадок. Раствор сделается ненасыщенным, равновесие в системе нарушится, и осадок может раствориться.

В аналитической химии иногда необходимо перевести одно малорастворимое соединение в другое малорастворимое соединение, например $BaSO_4$ в $BaCO_3$ кипячением его с раствором Na_2CO_3. Если сравнить произведение растворимости этих соединений ($ПР_{BaSO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$, $ПР_{BaCO_3} = 8 \cdot 10^{-9}$), может показаться, что перевести сульфат бария в карбонат нельзя. На самом деле это не так. Осадок $BaCO_3$ образуется, когда произведение растворимости превышается произведением концентраций его ионов, т. е. когда

$$[Ba^{2+}][CO_3^{2-}] > ПР_{BaCO_3} \quad \text{или} \quad [Ba^{2+}] > \frac{ПР_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]}.$$

Концентрация Ba^{2+}-ионов будет определяться произведением растворимости $BaSO_4$:

$$[Ba^{2+}] = \frac{ПР_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]}.$$

Таким образом, переход $BaSO_4$ в $BaCO_3$ происходит, если

$$\frac{ПР_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} > \frac{ПР_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]}$$

т. е.

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{ПР_{BaCO_3}}{ПР_{BaSO_4}}.$$

Подставив в это выражение значения произведений растворимости

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{8 \cdot 10^{-9}}{1{,}1 \cdot 10^{-10}} \quad \text{или} \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > 73.$$

Следовательно, переход $BaSO_4$ в $BaCO_3$ происходит в том случае, если концентрация CO_3^{2-}-ионов превышает в 73 раза концентрацию SO_4^{2-}-ионов. Концентрация SO_4^{2-}-ионов очень мала (10^{-5} моль/л), поэтому превысить ее вполне возможно.

Однако реакция перехода $BaSO_4$ в $BaCO_3$ до конца не идет:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Как только отношение концентраций CO_3^{2-}- и SO_4^{2-}-ионов станет равным 73, установится равновесие. Чтобы добиться почти полного превращения, раствор, находящийся над осадком, надо слить и прибавить к осадку новую порцию раствора Na_2CO_3, в этом случае реакция пойдет опять.

Превращение $BaSO_4$ в более растворимое соединение $BaCO_3$ осуществить трудно, но возможно, так как ПР сульфата и карбоната бария различаются не сильно. Такую аналитическую операцию называют «содовой вытяжкой».

§ 10. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОСАДКОВ

На растворимость осадка оказывают влияние следующие факторы.

1. Изменение pH растворов.
2. Присутствие аммонийных солей сильных кислот в растворах гидроксидов, оксикарбонатов.
3. Присутствие комплексообразователей в растворах малорастворимых солей.
4. Присутствие посторонних ионов, не входящих в состав малорастворимого соединения (солевой эффект), и другие факторы.
5. Присутствие окислителей или восстановителей в растворах малорастворимых соединений.
6. Изменение температуры.
7. Влияние растворителя.

Влияние pH на растворимость осадка. Ионы водорода повышают растворимость многих малорастворимых соединений. Разберем процесс растворения осадков на следующих примерах.

1. Растворение карбоната кальция в кислоте. В насыщенном растворе карбоната кальция устанавливается равновесие:

$$\underset{\text{осадок}}{CaCO_3} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Ca^{2+} + CO_3^{2-}}$$

Если к раствору прилить сильную кислоту, то ионы водорода, соединяясь с ионами соли, приводят к образованию новых соединений:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Вследствие удаления CO_3^{2-}-ионов из раствора и выделения CO_2 нарушается равновесие между молекулами и Ca^{2+}- и CO_3^{2-}-ионами. Часть молекул будет распадаться на ионы, чем вызывается нарушение динамического равновесия. Раствор становится ненасыщенным, а так как произведение растворимости $CaCO_3$ — величина постоянная, то осадок будет растворяться до насыщения раствора. При введении большого количества кислоты в раствор можно полностью растворить осадок. Удаление CO_2 вызывает ускорение растворения осадка, при этом происходит уменьшение концентрации CO_2, равновесие в системе нарушается в соответствии с законом действия масс.

2. Растворение тригидроксида алюминия в кислоте. В насыщенном растворе устанавливается равновесие:

$$\underset{\text{осадок}}{Al(OH)_3} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Al^{3+} + 3OH^-}$$

С прибавлением азотной кислоты в раствор вводятся H^+- и NO_3^--ионы; H^+-ионы образуют с OH-ионами малодиссоциированные молекулы воды. Удаление OH^--ионов из раствора уменьшает количество ионов, требуемых для насыщенного раствора. Раствор становится ненасыщенным по отношению к водородным ионам и осадок начинает растворяться. Избытком азотной кислоты можно полностью растворить осадок $Al(OH)_3$.

Чем больше концентрация H^+-ионов и произведение растворимости малорастворимой соли, тем лучше ее растворимость в кислой среде. Например: $ПР_{BaC_2O_4} = 1{,}7 \cdot 10^{-7} > ПР_{SrC_2O_4} = 5{,}6 \cdot 10^{-8} > ПР_{CaC_2O_4} = 3{,}8 \cdot 10^{-9}$. Поэтому в кислой среде лучше растворяется BaC_2O_4, а затем SrC_2O_4 и после CaC_2O_4. Растворимость их в хлороводородной кислоте больше, чем в уксусной.

Растворимость малорастворимой соли в кислоте тем больше, чем меньше константа электролитической диссоциации кислоты, анионы которой входят в состав данной соли. Например, CaC_2O_4 не растворяется в уксусной кислоте ($ПР = 3{,}8 \cdot 10^{-9}$, $K^1_{H_2C_2O_4} = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$), а карбонат кальция растворяется ($ПР = 1{;}7 \cdot 10^{-8}$, $K^1_{H_2CO_3} = 4{,}13 \cdot 10^{-7}$), поскольку $K^1_{H_2C_2O_4} > K^1_{H_2CO_3}$.

Влияние аммонийных солей сильных кислот на растворимость малорастворимых электролитов. Рассмотрим растворение гидроксидов в растворах аммониевых солей на примере растворения дигидроксида магния. Осадок $Mg(OH)_2$ при размешивании в воде частично растворяется и образует насыщенный раствор. Устанавливается динамическое равновесие между осадком $Mg(OH)_2$ и находящимися в растворе ионами:

$$\underset{\text{осадок}}{Mg(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{раствор}}{Mg^{2+} + 2OH^-}$$

Прибавление к раствору $Mg(OH)_2$ аммонийных солей вызывает растворение осадка $Mg(OH)_2$. Хлорид аммония хорошо диссоциирует:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Ионы NH_4^+ образуют с OH-ионами прочные малодиссоциирующие молекулы NH_4OH. Удаление гидроксид-ионов из раствора вызывает дальнейшую диссоциацию молекул $Mg(OH)_2$. Раствор становится ненасыщенным по отношению к $Mg(OH)_2$ и осадок растворяется:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4$$

При введении достаточного количества хлорида аммония можно растворить весь осадок $Mg(OH)_2$.

Концентрация гидроксид-ионов в $Mg(OH)_2$ равна $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $ПР_{Mg(OH)_2} = 1{,}6 \cdot 10^{-11}$; концентрация гидроксид-ионов в NH_4OH равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т. е. меньше, чем в $Mg(OH)_2$, поэтому осадок будет растворяться:

$$[OH^-]_{Mg(OH)_2} > [OH^-]_{NH_4OH}$$

Влияние комплексообразователей на растворимость малорастворимых солей. При добавлении комплексообразователей или в присутствии избытка осадителя наблюдается растворение осадка. Например, при осаждении $CaSO_4$ избытком сульфата аммония наблюдается повышение растворимости осадка вследствие образования более растворимой комплексной соли:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 = (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

При добавлении гидроксида аммония к гидроксидам Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и другим соединениям осадки растворяются:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

Концентрация Cu^{2+}-ионов над осадком $Cu(OH)_2$ равна $2{,}4 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а константа нестойкости $K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 4{,}6 \cdot 10^{-14}$. Следовательно, $[Cu^{2+}]$ над осадком $Cu(OH)_2$ значительно больше, чем $[Cu^{2+}]$ при диссоциации комплексных ионов, а отсюда осадок $Cu(OH)_2$ переходит в растворимое комплексное соединение. То же самое наблюдается и при растворении осадка AgCl в NH_4OH:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

Концентрация ионов Ag^+ над осадком AgCl равна $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а константа нестойкости комплекса $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$. Следовательно, $[Ag^+]$ над осадком AgCl значительно больше, чем $[Ag^+]$ при диссоциации комплексных ионов.

Солевой эффект. Растворимость некоторых малорастворимых солей увеличивается в присутствии других солей, не имеющих с ними общих ионов. Известно, что растворимость $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$ увеличивается с прибавлением растворов KNO_3, NaCl и др., причем растворимость солей увеличивается с повышением концентрации прибавленной соли. Это явление называют солевым эффектом.

При добавлении к малорастворимому электролиту посторонней соли межионные силы взаимодействия возрастают и коэффициенты активности ионов, составляющих молекулу малорастворимого электролита, уменьшаются до значений меньше единицы. Это вызывает увеличение растворимости электролита, так как раствор становится ненасыщенным вследствие введения посторонних ионов.

Пример. Вычислить растворимость AgCl в 0,1 М растворе KNO_3, $ПР_{AgCl} = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$.

Напишем уравнение диссоциации:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

Обозначим через x концентрацию $[AgCl]$ (в моль/л).

Подставим концентрацию в уравнение ПР с учетом коэффициента активности:

$$ПР_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] f_{Ag^+} f_{Cl^-},$$

$$1{,}78 \cdot 10^{-10} = x f_{Ag^+} x f_{Cl^-} = x^2 f^2; \quad x = \sqrt{\frac{1{,}78 \cdot 10^{-10}}{f^2}}.$$

Вычислим растворимость AgCl в 0,1 М растворе KNO_3, если коэффициент активности однозарядного иона в 0,1 М растворе KNO_3 равен 0,76:

$$P_{AgCl} = x = \sqrt{\frac{1{,}78 \cdot 10^{-10}}{0{,}76^2}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Вычислим растворимость AgCl в воде:

$$P_{AgCl} = x = \sqrt{ПР_{AgCl}} = \sqrt{1{,}78 \cdot 10^{-10}} = 1{,}33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, растворимость AgCl в 0,1 М растворе KNO_3 в $\frac{1{,}75 \cdot 10^{-5}}{1{,}33 \cdot 10^{-5}} \approx 1{,}3$ раза больше, чем в воде.

Влияние температуры. Растворимость большинства осадков, которые встречаются в анализе, увеличивается с повышением температуры. Это справедливо для тех веществ, растворимость которых сопровождается поглощением теплоты. Растворимость некоторых веществ весьма значительно увеличивается с ростом температуры. Например, при 20° С в 100 г воды растворяется 5,04 г H_3BO_3, а при 100° С уже 40,3 г. У других осадков растворимость повышается весьма незначительно. Например, растворимость $BaSO_4$ при 25° С на 0,003 г/л, а при 100° С 0,004 г/л.

Влияние растворителя. Растворимость полярных соединений в полярных растворителях больше, чем в неполярных. Поэтому при добавлении к воде органических растворителей растворимость неорганических солей, как правило, уменьшается.

Дробное (фракционированное) осаждение. Один и тот же реактив часто образует малорастворимые соединения не с одним, а с несколькими ионами, присутствующими в растворе. Применяя правило произведения растворимости, можно проследить последовательность осаждения ионов. Первым осаждается соединение, у которого произведение растворимости меньше. Это происходит

потому, что для образования осадка этого соединения требуется меньшая концентрация реагента.

Дробное или фракционированное осаждение ионов из смеси их происходит в той последовательности, в какой достигаются произведения растворимости малорастворимых соединений, образующихся при действии данного реактива. На последовательность осаждения ионов большое влияние оказывает концентрация ионов в растворе. При сильном изменении концентрации ионов, образующих малорастворимое соединение, последовательность осаждения ионов может измениться. Например, если концентрацию I^-- и Cl^--ионов подобрать так, чтобы $[Ag^+]_{AgCl} < [Ag^+]_{AgI}$, т. е. $\frac{ПР_{AgCl}}{[Cl^-]} < \frac{ПР_{AgI}}{[I^-]}$, то первым будет выпадать в осадок хлорид серебра, а не иодид серебра.

§ 11. ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Во вторую аналитическую группу катионов входят Ba^{2+}-, Ca^{2+}- и Sr^{2+}-ионы. В водных растворах эти катионы бесцветны, образуют малорастворимые соли: карбонаты, сульфаты, фосфаты и оксалаты. Хорошо растворяются в воде хлориды, нитраты, ацетаты, гидрокарбонаты, сульфиды. Металлы данной группы — щелочно-земельные, разлагают воду при обыкновенной температуре, образуя гидроксиды, которые являются сильными щелочами. Химическая активность, основные свойства гидроксидов, растворимость большинства солей возрастают от кальция к барию.

В качестве группового реактива применяют карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$. Осаждение проводят в присутствии NH_4OH и NH_4Cl из раствора, нагретого до 70—80° С. Использовать Na_2CO_3 и K_2CO_3 нельзя, так как одновременно в раствор вводятся ионы Na^+ и K^+. Ионы NH_4^+ обнаруживают в первоначальном растворе и избыток их легко удаляют. Карбонат аммония в водных растворах сильно гидролизуется, образуя HCO_3^--ионы:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

HCO_3^--ионы не осаждают катионы II группы, образуя растворимые в воде $Ba(HCO_3)_2$ и $Ca(HCO_3)_2$, поэтому полностью отделить II группу от I группы катионов нельзя. Чтобы добиться полного осаждения II группы катионов, осаждение ведут в присутствии NH_4OH, смещающего равновесие реакции гидролиза $(NH_4)_2CO_3$ влево, в сторону образования CO_3^{2-}-ионов. Кроме того, в растворе карбоната аммония содержится примесь NH_2COONH_4 (аммонийная соль карбаминовой кислоты NH_2COOH), она образуется из $(NH_4)_2CO_3$ в результате выделения воды:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + H_2O$$

Анион карбаминовой кислоты NH_2COO^- не осаждает II группу катионов. Его присутствие также не дает возможности полного осаждения II группы катионов. Поэтому NH_2COONH_4 необходимо перевести в $(NH_4)_2CO_3$, что достигается нагреванием раствора до 50—80° С. При такой температуре равновесие сдвигается влево. Для растворения основного карбоната магния $(MgOH)_2CO_3$ добавляют NH_4Cl. В результате Mg^{2+}-ионы остаются в растворе с I группой катионов. Нагревание способствует превращению аморфного осадка карбонатов II группы катионов в кристаллический.

К 2—3 каплям растворов $BaCl_2$ и $CaCl_2$ в отдельных пробирках добавляют по капле 2 н. растворов NH_4OH и NH_4Cl, нагревают на водяной бане до 70—80° С и добавляют раствор $(NH_4)_2CO_3$. При этом выпадают белые кристаллические осадки $BaCO_3$ и $CaCO_3$:

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$$

Карбонаты катионов II группы растворимы в кислотах HCl, HNO_3 и CH_3COOH. Реактивы для обнаружения катионов II группы даны в табл. 3.

Таблица 3. Реактивы для обнаружения катионов II аналитической группы

Реактивы	Ba^{2+}	Ca^{2+}
$(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3	$BaCO_3$ (белый кристаллический осадок)	$CaCO_3$ (белый кристаллический осадок)
Na_2HPO_4	$BaHPO_4$ (белый кристаллический осадок)	$CaHPO_4$ (белый кристаллический осадок)
H_2SO_4 или растворимые сульфаты	$BaSO_4$ (белый кристаллический осадок)	$CaSO_4$ (белый кристаллический осадок)
$K_2Cr_2O_7$ (в присутствии CH_3COONa)	$BaCrO_4$ (желтый кристаллический осадок)	—
$CaSO_4$	$BaSO_4$ (белая муть выпадает сразу)	—
Окрашивание пламени	Желто-зеленый цвет	Кирпично-красный цвет

§ 12. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Ba^{2+}

Дихромат калия $K_2C_2O_7$ и хромат калия K_2CrO_4 с ионами Ba^{2+} образуют желтый кристаллический осадок $BaCrO_4$. При действии $K_2Cr_2O_7$ на ионы Ba^{2+} добавляют CH_3COONa.

1*. К 2—3 каплям раствора соли бария прибавляют по 2—3 капли растворов CH_3COONa и $K_2Cr_2O_7$:

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2HCl$$

Осаждение ионов Ba^{2+} не может быть полным, так как образующаяся в ходе реакции хлороводородная кислота растворяет $BaCrO_4$ и реакция идет в обратном направлении.

Для полного осаждения ионов Ba^{2+} реакцию ведут в присутствии ацетата натрия, который взаимодействует с HCl с образованием слабой уксусной кислоты:

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

Избыток CH_3COONa с уксусной кислотой является буферной ацетатной смесью и реакция протекает при $pH \approx 5$, при котором происходит полное осаждение хромата бария.

Проверяют свойства хромата бария. Для этого содержимое пробирки взмучивают и 2—3 капли полученной суспензии переносят в две пробирки. В одну пробирку прибавляют сильную кислоту:

$$BaCrO_4 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2CrO_4$$

В другую пробирку прибавляют слабую кислоту CH_3COOH. В первом случае осадок растворяется.

2. Серная кислота H_2SO_4, растворимые сульфаты Na_2SO_4, K_2SO_4 и другие образуют с ионами Ba^{2+} белый кристаллический осадок сульфата бария $BaSO_4$:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

К 2—3 каплям мутной жидкости добавляют HCl. Осадок не растворяется. Для растворения $BaSO_4$ его переводят в $BaCO_3$, который растворяется в кислотах. Для этого осадок $BaSO_4$ кипятят с насыщенным раствором карбоната натрия Na_2CO_3. Эту обработку повторяют несколько раз до полного удаления SO_4^{2-}-ионов. Жидкость, содержащую SO_4^{2-}-ионы, сливают с осадка и заменяют ее новой порцией раствора соды. Полученный карбонат бария растворяют в уксусной кислоте:

$$BaCO_3 + 2CH_3COOH = Ba(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

3. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ (соль щавелевой кислоты) образует с ионами Ba^{2+} белый кристаллический осадок BaC_2O_4 (оксалат бария):

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

Осадок растворяется в HCl, NHO_3 и при нагревании в CH_3COOH.

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с ионами Ba^{2+} белый кристаллический осадок моногидрофосфата бария $BaHPO_4$ при pH 5—6. В нейтральной (pH 7) или в щелочной ($pH > 7$) среде образуется средний фосфат $Ba_3(PO_4)_2$:

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

Осадок растворяется в HCl и HNO_3 с образованием H_3PO_4:

$$BaHPO_4 + 2HCl = BaCl_2 + H_3PO_4$$

В CH_3COOH образуются малодиссоциированные $H_2PO_4^-$-ионы, так как CH_3COOH является более слабой кислотой по сравнению с фосфорной, диссоциирующей по первой ступени, но сильнее фосфорной кислоты, диссоциирующей по второй и третьей ступеням. Реакция протекает по уравнению

$$2BaHPO_4 + 2CH_3COOH = Ba(CH_3COO)_2 + Ba(H_2PO_4)_2$$

5. Родизонат натрия $Na_2C_6O_6$ образует с ионами Ba^{2+} красно-бурый осадок BaC_6O_6:

$$BaCl_2 + Na_2C_6O_6 \rightarrow BaC_6O_6\downarrow + 2NaCl$$

Осадок растворяется при действии HCl с образованием гидродизоната бария ярко-красного цвета.

6. Азокраситель сульфоназо III, разбавленные водные растворы которого фиолетового цвета образуют с солями бария сине-зеленый комплекс. Если присутствует стронций, то добавляют равный объем хлороводородной кислоты (1 : 1). Синяя окраска, вызванная присутствием стронция, исчезает. Окраска, вызванная присутствием бария, остается.

§ 13. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Ca^{2+}

1*. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ образует с ионами Ca^{2+} белый аморфный осадок оксалата кальция CaC_2O_4, который при нагревании переходит в кристаллический:

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

Нагревание способствует быстрому осаждению оксалата кальция.

Осадок растворяется в HCl, HNO_3, но не растворяется в CH_3COOH. Эта реакция аналогична реакции $(NH_4)_2C_2O_4$ с ионами Ba^{2+}, поэтому последний должен быть удален из раствора смеси катионов II группы перед обнаружением ионов Ca^{2+}.

2. Серная кислота и растворимые сульфаты (высокой концентрации) образуют с ионами Ca^{2+} белый кристаллический осадок сульфата кальция $CaSO_4$:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2HCl$$

Осадок растворяется в избытке концентрированного раствора $(NH_4)_2SO_4$, образуя комплексную соль:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 = (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

3. Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl при нагревании образует с ионами Ca^{2+} белый кристаллический осадок $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$:

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

К 2—4 каплям раствора соли кальция прибавляют по 1 капле растворов NH_4Cl и NH_4OH (буферная смесь, поддерживающая $pH \approx 9$), нагревают на водяной бане и осаждают 2—3 каплями насыщенного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Осадок нерастворим в уксусной кислоте.

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с ионами Ca^{2+} белый осадок гидрофосфата кальция $CaHPO_4$ при pH 5—6:

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4\downarrow + 2NaCl$$

Гидрофосфат кальция $CaHPO_4$ растворяется в HCl, HNO_3 и CH_3COOH. Процессы идут аналогично растворению $BaHPO_4$ (см. § 12).

5. Родизонат натрия $Na_2C_6O_6$ в щелочной среде образует с ионами Ca^{2+} фиолетовый осадок $CaC_6O_6 \cdot Ca(OH)_2$.

На фарфоровую пластинку помещают 1 каплю раствора соли кальция и 1 каплю свежеприготовленного 0,2%-ного раствора родизоната натрия, затем добавляют 1 каплю 0,5 н. раствора NaOH. Появляется осадок фиолетового цвета.

Для реакции вполне достаточна концентрация ионов Ca^{2+} над осадком сульфата кальция.

§ 14. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I И II АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (БЕЗ СТРОНЦИЯ)

Приступая к анализу, следует помнить, что: 1) катионы II группы мешают обнаружению некоторых катионов I группы; 2) Ba^{2+}-ионы мешают обнаружению ионов Ca^{2+}; 3) при разделении катионов II и I групп в раствор вводят ионы NH_4^+ в значительном количестве, поэтому удаление ионов NH_4^+ следует выполнить очень тщательно.

Предварительно обнаруживают ионы NH_4^+. К 2—3 каплям раствора катионов I и II групп добавляют 3—4 капли раствора NaOH и нагревают на водяной бане. Запах аммиака и посинение влажной лакмусовой бумаги указывает на присутствие ионов NH_4^+. После обнаружения ионов NH_4^+ приступают к анализу.

1. Действие группового реактива. В отдельной пробирке к 2—3 каплям исходного раствора прибавляют 2 н. раствор NH_4OH до щелочной реакции (проба на лакмус), 1 каплю 2 н. раствора NH_4Cl и 2—3 капли 2 н. раствора $(NH_4)_2CO_3$. Образование белого осадка указывает на присутствие катионов II группы. Если осадка не образовалось, то раствор исследуют, как смесь катионов I группы (см. гл. 3, § 6).

2. Отделение II группы катионов от I группы катионов. К 20—25 каплям раствора I и II групп катионов добавляют 2 н. раствор NH_4OH до появления слабого запаха аммиака и 3—4 капли 2 н. раствора NH_4Cl. Затем нагревают содержимое на водяной бане и добавляют 15—20 капель $(NH_4)_2CO_3$.

Перемешивают и отделяют осадок на центрифуге. Добиваются полноты отделения II группы. Для этого прибавляют 1 каплю $(NH_4)_2CO_3$. Если появилась муть, то приливают еще 4—5 капель раствора $(NH_4)_2CO_3$, нагревают, центрифугируют и опять проверяют полноту осаждения. Затем осторожно переносят раствор I группы в другую пробирку и исследуют его (см. гл. 3, § 6).

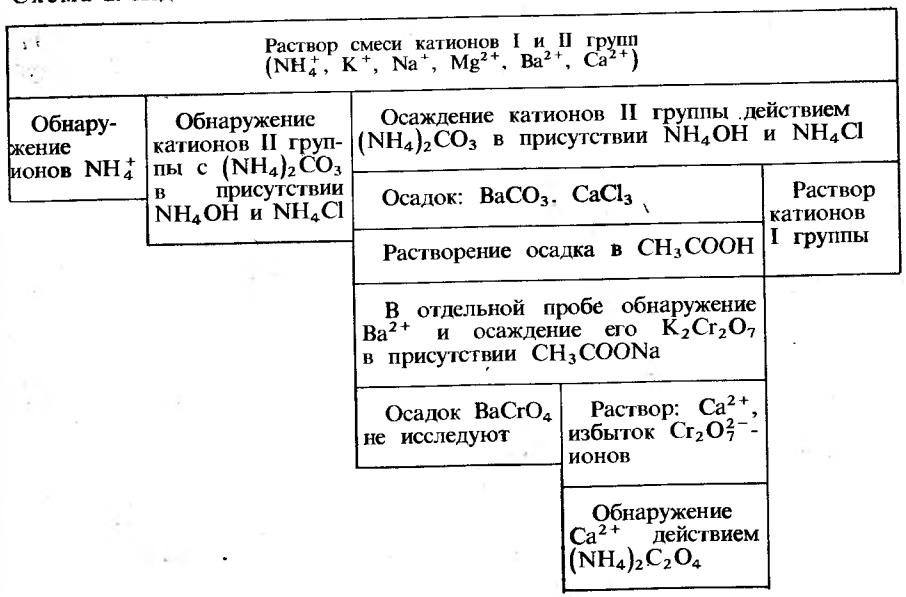
3. Растворение осадка карбонатов II группы. Осадок $BaCO_3$ и $CaCO_3$ растворяют при нагревании в 10—12 каплях 2 н. раствора CH_3COOH и нагревают на водяной бане. Раствор должен быть прозрачным. Если образовалась муть сульфатов катионов II группы и она не растворяется в CH_3COOH, ее отбрасывают.

4. Обнаружение и отделение ионов Ba^{2+}. К 2—3 каплям прозрачного раствора II группы катионов прибавляют по каплям растворы CH_3COONa и $K_2Cr_2O_7$ до появления оранжевой окраски. Желтый осадок $BaCrO_4$ указывает на присутствие ионов Ba^{2+}. Для удаления ионов Ba^{2+} повторяют эту же реакцию с бóльшей порцией раствора. Осадок центрифугируют и в растворе обнаруживают ионы Ca^{2+}.

5. Обнаружение ионов Ca^{2+}. К центрифугату, содержащему ионы Ca^{2+}, добавляют 4—5 капель раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и нагревают. Образующийся белый осадок CaC_2O_4 указывает на присутствие ионов Ca^{2+}. Белая окраска его маскируется избытком $K_2Cr_2O_7$. Осадок промывают водой и он становится белым.

Анализ катионов II группы приведен на схеме 2.

Схема 2. Ход анализа катионов I и II аналитических групп (без ионов Sr^{2+})



ГЛАВА 5

ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

§ 1. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ

Вода является наиболее применяемым растворителем в аналитической практике. Хотя для молекул воды характерна ковалентная связь, все же чистая вода, не содержащая примесей в минимальной степени, проводит электрический ток. Это указывает на то, что полярные молекулы воды в незначительной степени способны к диссоциации. Она протекает по уравнению

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

или

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Сущность процесса диссоциации сводится к тому, что одна молекула воды теряет протон, следовательно, она — донор протона. Другая молекула принимает протон и является акцептором протона. В результате образуется положительный гидроксид-ион H_3O^+ и отрицательный гидроксоний-ион OH^-. Донорно-акцепторные свойства лежат в основе кислотно-основных реакций, которые рассматриваются как реакции переноса протона. Такие реакции протекают легко при обычных условиях без существенной перестройки связываюших электронов и считаются простыми.

Анализируемые водные растворы наряду с ионами растворенных веществ содержат ионы, возникшие за счет диссоциации молекул воды. Это необходимо учитывать при анализе различных соединений, имея в виду, что в водном растворе будут находиться гидратированные протоны H_3O^+, обозначаемые для простоты H^+. Приведенное выше уравнение можно упростить:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Вода — чрезвычайно слабый электролит, и диссоциация ее является обратимым процессом. К нему с большой точностью можно применить закон действующих масс. Напишем уравнение константы равновесия K, которая в данном случае будет константой диссоциации $K_д$:

$$K_д = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}. \qquad (1)$$

Степень диссоциации воды $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$. Эта величина чрезвычайно незначительна. Из 554 млн. молекул воды на ионы распадается только одна молекула. Поэтому можно считать, что знаменатель дроби равен общей концентрации воды и что концентрация недиссоциированных молекул в воде и разбавленных водных растворах одинакова. Масса 1 л воды при 25° С равна 997 г. Молярная масса воды 18,02 г/моль. Отсюда молярная концентрация воды равна $997 : 18{,}02 = 55{,}37$ моль/л. Концентрация H^+- и OH^--ионов одинакова, а ее числовое значение равно:

$$1{,}8 \cdot 10^{-9} \cdot 55{,}37 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Используя эти данные, можно найти константу диссоциации воды $K_д$:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}, \quad [H_2O] = 55{,}37,$$

$$K_д = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55{,}37} = \frac{10^{-14}}{55{,}37} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}.$$

В этом равенстве $K_д$ и знаменатель дроби являются величинами постоянными. Перенесем их в левую часть равенства:

$$1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}37 = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} = K_в. \qquad (2)$$

Величину $K_в$ называют *ионным произведением воды*. Для данной температуры она является постоянной как для самой воды, так и для ее разбавленных растворов. При температуре 25° С она равна 10^{-14}, но результат самых точных измерений — $1{,}008 \cdot 10^{-14}$. Так как с изменением температуры меняется значение $K_д$ воды, то соответственно меняется и ионное произведение воды $K_в$, а также и концентрация H^+- и OH^--ионов, но при этом в самой воде концентрация H^+-ионов равна концентрации OH^--ионов. Как бы ни менялись концентрации H^+- и OH^--ионов, произведение их для любого водного раствора представляет собой величину постоянную при данной температуре. При повышении температуры $K_в$ возрастает. Некоторые данные приведены ниже:

Температура, °С	0	25	60	100
$K_в$	$0{,}11 \cdot 10^{-14}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	$9{,}55 \cdot 10^{-14}$	$55 \cdot 10^{-14}$
$[H^+] = [OH^-]$	$0{,}33 \cdot 10^{-7}$	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	$3{,}09 \cdot 10^{-7}$	$7{,}41 \cdot 10^{-7}$

Если в раствор ввести дополнительно H^+- или OH^--ионы, то из ионного произведения воды можно рассчитать концентрацию каждого из ионов. Например, при введении кислоты концентрация H^+-ионов повысилась в 1000 раз, т. е. $10^{-7} \cdot 10^3 = 10^{-4}$ моль/л, следовательно, концентрация OH^--ионов во столько раз уменьшится и станет равной $10^{-7} : 10^3 = 10^{-10}$ моль/л. Подставив значение концентрации ионов в ионное произведение воды $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$, получим $10^{-4} \cdot 10^{-10} = 10^{-14}$.

Если прибавить щелочь к чистой воде и увеличить концентрацию OH^--ионов, например, в 10 000 раз, до 10^{-3}, тем самым уменьшая концентрацию H^+-ионов до 10^{-11} моль/л, получим ионное произведение воды, равное $[H^+][OH^-] = 10^{-11} \cdot 10^{-3} = 10^{-14}$.

Зная концентрацию H^+-ионов в каком-либо растворе, можно определить концентрацию OH^--ионов. Например, если в растворе $[H^+] = 0{,}01 = 10^{-2}$ моль/л, то $[OH^-] = K_в : [H^+] = 10^{-14} : 10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л.

Таким образом, водный раствор независимо от того, какова его реакция, должен всегда содержать H^+- и OH^--ионы. Зная, что $[H^+][OH^-]=10^{-14}$, реакцию любого раствора можно охарактеризовать количественно через концентрацию ионов H^+. При этом если $[H^+]>10^{-7}$ моль/л, то раствор имеет кислую реакцию; при $[H^+]=10^{-7}$ моль/л — нейтральную; при $[H^+]<10^{-7}$ моль/л — щелочную.

§ 2. ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ

Концентрацию ионов $[H^+]$ удобнее выражать в логарифмической форме. Зеренсен предложил эту величину называть *водородным показателем*, а Кларк — обозначать через pH.

Водородный показатель pH представляет собой десятичный логарифм концентрация водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH=-\lg[H^+]. \qquad (3)$$

При вычислении pH проводят округление до 0,01:
в нейтральном растворе $pH=7{,}00$,
в кислом растворе $pH<7{,}00$,
в щелочном растворе $pH>7{,}00$.

Например, если $[H^+]=10^{-3}$ моль/л, то $\lg 10^{-3}=-3$, $pH=3{,}00$. Раствор будет кислый.

Если $[H^+]=5\cdot10^{-10}$ моль/л, то $pH=-\lg 5+\lg 10^{-10}=-(0{,}70-10{,}00)=9{,}30$ (щелочной раствор).

Следовательно, кислотность раствора растет с уменьшением pH, щелочность возрастает с его увеличением, а именно: pH $1\div4$ — кислая среда; pH 5,6 — слабокислая среда; pH 7 — нейтральная среда; pH 8,9 — слабощелочная среда; pH $10\div14$ — щелочная среда.

Водородный показатель pH определяет концентрацию H^+- и OH^--ионов в растворе и служит практическим мерилом кислотности и щелочности и растворов.

При более точных расчетах показатель pH определяют как отрицательный логарифм активности H^+-ионов, т. е. $pH_a=-\lg a_{H^+}$. В растворах, обладающих высокой ионной силой, при расчетах pH вводят коэффициент активности.

Наряду с pH применяют *гидроксидный показатель* pOH:

$$pOH=-\lg[OH^-]. \qquad (4)$$

При логарифмировании уравнения $[H^+][OH^-]=10^{-14}$ и изменении знаков у логарифмов на обратные получим:

$$pH+pOH=pK_в=14 \text{ (при } 25^\circ\text{ C)}, \qquad (5)$$

$$pK_в=-\lg K_в=-\lg 10^{-14}=14.$$

Следовательно, для любого водного раствора имеем соотношение

$$pH=pK_в-pOH=14-pOH \text{ (при } 25^\circ\text{ C)}. \qquad (6)$$

Для измерения pH и pOH существуют различные методы. Качественно реакцию среды можно определить с помощью специальных реактивов, называемых индикаторами, окраска которых изменяется в зависимости от концентрации H^+- и OH^--ионов в растворе.

Концентрация водородных ионов имеет важное значение при химических исследованиях, различных технологических производственных процессах, изучении явлений, происходящих в живых организмах, и т. д.

Познакомимся с вычислениями $[H^+]$, $[OH^-]$ и pH в растворах сильных и слабых кислот и оснований.

Сильные кислоты (HCl, HI, HNO_3 и др.). В сильных кислотах $[H^+]$ практически считают равной концентрации кислоты. Следовательно, для расчетов применяют следующие формулы:

$$[H^+]=c_{кисл}=c_{HAn}, \qquad (7)$$

$$pH=-\lg[H^+]=-\lg c_{кисл}=-\lg c_{HAn}. \qquad (8)$$

Пример 1. Определить $[H^+]$ и pH в растворах сильных кислот.

Хлороводородная кислота — сильная кислота, диссоциирует в разбавленных растворах практически полностью (без учета коэффициента активности), поэтому принимаем концентрацию ионов H^+ равной общей концентрации кислоты:

HCl, моль/л	0,1	0,01	0,001
$[H^+]$, моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
pH	1	2	3

Изменение pH на единицу соответствует изменению концентрации H^+-ионов в 10 раз.

Пример 2. Имеем раствор сильной кислоты с $[H^+]=5\cdot10^{-3}$ моль/л, чему равен pH раствора?

Определяем водородный показатель по формуле

$$pH=-\lg c_{H^+},$$

$$pH=-\lg 5\cdot10^{-3}=-\lg 5+\lg 10^{-3}=-(0{,}7-3)=3-0{,}7=2{,}30.$$

Пример 3. Чему равна концентрация водородных ионов в растворе сильной кислоты, если pH раствора равен 4,4?

Зная, что $pH=-\lg[H^+]=4{,}4$,

$$[H^+]=10^{-4{,}4}=10^{-5}\cdot10^{0{,}6}=10^{-5}x,$$

$$\lg x=0{,}6,\quad x=3{,}98,$$

$$[H^+]=3{,}98\cdot10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Сильные основания (NaOH, KOH и др.). В сильных основаниях $[OH^-]$ считаем практически равной концентрации основания KtOH. Следовательно, для расчетов можно применить следующие формулы:

$$[OH^-]=c_{осн};\quad pOH=-\lg[OH^-]^-=-\lg c_{осн}=-\lg[KtOH]; \qquad (9)$$

$$[H^+]=\frac{10^{-4}}{[OH^-]};\quad pH=14-pOH. \qquad (10)$$

Пример 4. Определить $[OH^-]$, $[H^+]$ и pH в растворах гидроксидов NaOH и KOH для следующих концентраций:

[NaOH] и [KOH], моль/л ..	0,1	0,01	0,001
$[OH^-]$, моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
$[H^+]$, моль/л	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}
pH	13	12	11

Пример 5. Чему равен pH 0,5 м раствора NaOH?

Из условия $[OH^-]=5\cdot10^{-2}$ моль/л, тогда $pOH=-\lg 5\cdot10^{-2}=-(0,7-2)=1,30$, $pH=14-1,30=12,70$.

Пример 6. Чему равна концентрация гидроксидных ионов в растворе, если pH раствора равен 8?

Известно, что $pH=-\lg[H^+]$; $pH=8$; $[H^+]=10^{-8}$ моль/л; $[OH^-]=10^{-14}/10^{-8}=10^{-6}$ моль/л.

Слабые кислоты. Из уравнения диссоциации кислоты следует:

$$HAn \rightleftarrows H^+ + An^-.$$

H^+ и An^--ионы образуются в равных количествах, и их концентрации будут равны:

$$[H^+]=[An^-].$$

Если раствор мало разбавлен, то почти вся присутствующая кислота находится в виде недиссоциированных молекул. Следовательно, можно принять, что $[HAn]=c_{кисл}$. По закону действующих масс

$$K_{кисл}=\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]}, \qquad (11)$$

так как $[H^+]=[An^-]$, то отсюда

$$K_{кисл}=[H^+]^2/c_{кисл},$$

$$[H^+]=\sqrt{K_{кисл}c_{кисл}}. \qquad (12)$$

Чтобы от $[H^+]$ перейти к pH раствора, прологарифмируем уравнение (12) и переменим знаки у логарифмов на обратные:

$$-\lg[H^+]=-\frac{1}{2}\lg K_{кисл}-\frac{1}{2}\lg c_{кисл}. \qquad (13)$$

Обозначим $-\lg K_{кисл}$ через $pK_{кисл}$, который называют *силовым показателем кислоты*. Уравнение (13) перепишем в следующем виде:

$$pH={}^1/_2 pK_{кисл}-1/2\lg c_{кисл}. \qquad (14)$$

Пример 7. Вычислить pH 0,1 м раствора муравьиной кислоты HCOOH.

Находим pK кислоты, $pK_{HCOOH}=3,74$, $pH={}^1/_2\cdot3,74-{}^1/_2\lg0,1=1,87+0,5=2,37$.

Пример 8. Вычислить $[H^+]$ и pH 0,1 м раствора CH_3COOH, если $K_{кисл}=1,74\cdot10^{-5}$.

Запишем уравнение диссоциации

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

$c_{кисл}=10^{-1}$ моль/л; $c_{H+}=\sqrt{c_{кисл}K_{кисл}}$; $c_{H+}=\sqrt{0,1\cdot1,74\cdot10^{-5}}=1,36\cdot10^{-3}$ моль/л;

$$pH=-\lg(1,36\cdot10^{-3})=-(-3+0,13)=2,87.$$

Слабые гидроксиды (анилин, NH_4OH и др.). Из уравнения диссоциации слабого гидроксида NH_4OH следует:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

концентрации NH_4^+- и OH^--ионов равны между собой:

$$[NH_4^+]=[OH^-].$$

В разбавленном растворе гидроксид находится в недиссоциированном состоянии.

Следовательно, $[NH_4OH]=c_o$. По закону действующих масс

$$K_o=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}, \qquad (15)$$

отсюда

$$K_o=\frac{[OH]^2}{c_o},\ [OH^-]=\sqrt{K_oc_o}, \qquad (16)$$

$$[OH^-]=\frac{10^{-14}}{[H^+]},$$

отсюда

$$\frac{10^{-14}}{[H^+]}=\sqrt{K_oc_o}, \qquad (17)$$

$$[H^+]=\frac{10^{-14}}{\sqrt{K_oc_o}}. \qquad (18)$$

Если прологарифмируем это выражение и изменим знаки у логарифмов на обратные, то получим

$$pH=14-{}^1/_2 pK_o+{}^1/_2\lg c_o. \qquad (19)$$

Пример 9. Вычислить $[H^+]$ и pH в 0,01 М растворе NH_4OH.

$$[NH_4^+]=[OH^-]=x;\ [OH^-]=\sqrt{K_oc_o};$$

$$K_o=1,8\cdot10^{-5};$$

$$c_o=0,01=10^{-2}\text{ моль/л};\ x^2=K_oc_o=1,8\cdot10^{-5}\cdot10^{-2}=1,8\cdot10^{-7};$$

$$[OH^-]=\sqrt{1,8\cdot10^{-7}}=4,22\cdot10^{-4}\text{ моль/л};$$

$$[H^+]=\frac{10^{-14}}{4,22\cdot10^{-4}}\approx2,36\cdot10^{-11}\text{ моль/л};$$

$$pH=11-0,38=10,62.$$

§ 3. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферные системы являются растворами смесей слабой кислоты с ее солью или слабого основания с его солью, которые регулируют концентрацию H^+-ионов, уменьшая влияния всевозможных факторов, изменяющих pH раствора. Такие системы называют буферными растворами или регуля-

торами. Примерами могут быть: $CH_3COOH + CH_3COONa$, $NH_4OH + NH_4Cl$.

Буферным действием обладают также растворы сильных кислот и оснований, если концентрация их достаточно велика, однако механизм буферного действия совершенно другой. Чтобы заметно изменить pH раствора смесей сильных кислот и оснований, необходимо значительно увеличить концентрации кислоты и щелочи, иначе изменения pH раствора не произойдет. Например, если к 1 л 0,1 М раствора HNO_3 прибавить 0,01 моль щелочи, то концентрация ионов H^+ понизится до 0,1—0,01 = 0,09 моль/л. При этом pH раствора повысится с 1 до 1,05.

Рассмотрим механизм действия буферных растворов. Если к раствору смеси CH_3COOH и CH_3COONa, содержащему по 0,1 моль этих веществ в 1 л, прибавить 0,01 моль HCl, то сильного изменения концентрации ионов H^+ в растворе не произойдет. Если прибавить в воду (pH7) столько же кислоты, pH раствора изменится от 7 до 2, так как $[H^+]$ станет равной 10^{-2} моль/л. В ацетатном растворе ионы H^+ кислоты связываются с CH_3COO^--ионами соли в неионизированные молекулы CH_3COOH, поэтому $[H^+]$ почти не меняется.

Если к буферному раствору $CH_3COOH + CH_3COO^- + Na^+$ прибавить HCl ($HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$), то в результате реакции образуются NaCl и CH_3COOH. Экспериментальные данные показывают, что pH раствора изменится с 4,72 до 4,67. Такое же явление будет наблюдаться и в случае прибавления к ацетатной смеси щелочи.

Если при растворении в 1 л воды 0,01 моль гидроксида натрия pH раствора повысится с 7 до 12, то в присутствии ацетатной смеси гидроксидные ионы щелочи будут связываться с ионами H^+ кислоты и образовывать воду. Опытные данные показывают, что pH в этом случае повысится с 4,74 до 4,84. При разбавлении ацетатного раствора водой увеличивается диссоциация кислоты, и pH раствора также мало изменяется.

Следовательно, одновременное присутствие в растворе слабой кислоты и ее соли, или слабого основания и его соли регулирует в нем концентрацию H^+- и OH^--ионов и уменьшает влияние различных факторов.

Наиболее распространенные буферные растворы, применяемые в качественном анализе:

1М CH_3COOH + 1М CH_3COONa — ацетатный буфер, pH ≈ 4,74

1М NH_4OH + 1М NH_4Cl — аммонийный буфер, pH ≈ 9,20

1М NaH_2PO_4 + 1М Na_2HPO_4 — фосфатный буфер, pH ≈ 6,60

1М HCOOH + 1М $HCOONH_4$ — формиатный буфер, pH 3,80

0,05М $NaHCO_3$ + 0,05М Na_2CO_3 — карбонатный буфер, pH ≈ 9,93

Соли фосфатного буферного раствора диссоциируют по следующим уравнениям:

$$Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2Na^+ + HPO_4^{2-}$$

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows Na^+ + H_2PO_4^-$$

При прибавлении к такому раствору H^+- или OH^--ионов протекают реакции:

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows H_2O + HPO_4^{2-}$$

При прибавлении к карбонатному буферу H^+- или OH^--ионов протекают следующие реакции:

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftarrows H_2O + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$$

Вычисление $[H^+]$ и pH в буферных растворах слабых кислот и их солей. Зная константу диссоциации слабой кислоты, нетрудно вычислить pH буферного раствора. Диссоциация уксусной кислоты протекает по уравнению

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

$$K_{кисл} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}, \quad (20)$$

$$[H^+] = \frac{K_{кисл}[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}. \quad (21)$$

Уксусная кислота почти вся не диссоциирована, поэтому $[CH_3COOH] = c_0$. Пренебрегая малым количеством $[CH_3COO^-]$, которое может быть получено при диссоциации кислоты, можно считать $[CH_3COO^-]$ равной концентрации соли, которая диссоциирует полностью. Тогда

$$[H^+] = \frac{K_{кисл} c_{кисл}}{c_{соли}}. \quad (22)$$

Логарифмируя уравнение и переменив знаки у логарифмов на обратные, получим:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{кисл} - \lg\frac{c_{кисл}}{c_{соли}},$$

$$pH = pK_{кисл} - \lg\frac{c_{кисл}}{c_{соли}}. \quad (23)$$

Концентрация ионов H^+ зависит не только от концентрации кислоты и ее константы диссоциации, но и от концентрации ее соли. Чем больше концентрация ее соли, тем меньше $[H^+]$ в таких растворах. Следовательно, $[H^+]$ в подобных растворах зависит не от абсолютных количеств, а от соотношения концентрации кислоты и ее соли.

При разбавлении водой буферных растворов концентрация водородных ионов в них почти не изменяется.

Вычислим $[H^+]$ и pH ацетатного буферного раствора 0,01 н. по уксусной кислоте и 0,01 н. по ацетату натрия:

$$[H^+]=\frac{K_{кисл}\,c_{соли}}{c_{соли}},\quad K_{кисл}=1{,}8\cdot10^{-5};$$

$$[H^+]=\frac{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot10^{-2}}{10^{-2}}=1{,}8\cdot10^{-5};$$

$$pH=-\lg(1{,}8\cdot10^{-5})=5-\lg 1{,}8=5-0{,}26=4{,}74.$$

При 0,1 н. концентрации этой же кислоты и соли получим те же результаты:

$$[H^+]=\frac{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot10^{-1}}{10^{-1}}=1{,}8\cdot10^{-5};\ pH\ 4{,}74.$$

Рассмотрим, что происходит с буферным раствором при введении сильных кислот или оснований. Предположим, что в 50 мл ацетатного буферного раствора 0,1 М по CH_3COOH и 0,1 М по CH_3COONa вводят 1 мл 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты. В растворе протекает реакция

$$CH_3COONa+HCl\rightleftarrows CH_3COOH+NaCl$$

Данная реакция идет в сторону образования малодиссоциированных молекул CH_3COOH. В этом случае объем уксусной кислоты возрастает на 1 мл и будет равняться 51 мл, а концентрация соли уменьшится, так как будет находиться в объеме 49 мл в связи с тем, что эквивалентное количество HCl соединилось с эквивалентным количеством CH_3COOH.

В формулу

$$[H^+]=\frac{c_{кисл}K_{кисл}}{c_{соли}}$$

подставляем концентрации кислоты и соли, полученные после прибавления сильной кислоты к буферному раствору:

$$[H^+]=\frac{51}{49}\cdot1{,}8\cdot10^{-5}=1{,}041\cdot1{,}8\cdot10^{-5};$$

$$pH=-\lg(1{,}041\cdot1{,}8\cdot10^{-5})=4{,}72.$$

При введении сильной кислоты в буферный раствор с pH 4,74 почти не наблюдается изменение pH.

Как же будет изменяться pH, если к 50 мл воды прибавить 1 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты? Концентрация кислоты станет в 50 раз меньше 0,1 моль/л, т. е. получится 0,002 М раствор. Кислота диссоциирует практически полностью, а поэтому считаем $[H^+]=0{,}002$ моль/л. Таким образом,

$$pH=-\lg 0{,}002=-\lg 2\cdot10^{-3}=3-0{,}30=2{,}70.$$

Следовательно, pH понижается на 4,30 единицы против pH воды, равного 7. Отсюда видим, как важно применять буферный раствор для сохранения pH исследуемого раствора. Те же рассуждения справедливы и для основного буферного раствора.

Если концентрации кислоты и соли в буферном растворе близки, т. е. отношение концентраций равняется приблизительно единице, то концентрация ионов H^+ численно приближается к константе диссоциации кислоты даже при прибавлении к ней небольших количеств сильных кислот и оснований. Такое же явление отмечается в основных буферных растворах с OH^--ионами.

Вычисление $[H^+]$ и pH буферных растворов слабых оснований и их солей. Зная константу диссоциации слабого основания, можно вычислить pH буферного раствора.

Диссоциация слабого основания протекает по уравнению

$$NH_4OH\rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K_o=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]},\qquad (24)$$

отсюда

$$[OH^-]=K_o\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}.\qquad (25)$$

Рассуждаем так же, как и в случае ацетатного буферного раствора. Так как слабое основание почти не диссоциировано, то $[NH_4OH]=c_o$. Пренебрегая малым количеством ионов NH_4^+, образующихся при диссоциации основания, можно считать, что $[NH_4^+]=c_{соли}$. Тогда

$$[OH^-]=K_o\frac{c_o}{c_{соли}}.$$

Зная, что $[OH^-]=10^{-14}/[H^+]$, получаем

$$\frac{10^{-14}}{[H^+]}=K_o\frac{c_o}{c_{соли}},$$

откуда

$$[H^+]=\frac{10^{-14}c_{соли}}{K_o c_o};\qquad (26)$$

$$pH=-\lg[H^+]=14-pK_o+\lg\frac{c_o}{c_{соли}}.\qquad (27)$$

Пример. Вычислить pH основного 0,1 М буферного раствора по NH_4OH и 0,1 М по NH_4Cl:

$$K_o=1{,}8\cdot10^{-5};\quad pK_o=4{,}74;$$

$$[H^+]=\frac{10^{-14}c_{соли}}{K_o c_o}=\frac{10^{-14}\cdot0{,}1}{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot0{,}1}=0{,}56\cdot10^{-9}\ моль/л;$$

$$pH=14-pK_o+\lg\frac{c_o}{c_{соли}}=14-4{,}74+\lg\frac{0{,}1}{0{,}1}=9{,}25.$$

Концентрация OH^--ионов зависит не только от концентрации основания и его константы электролитической диссоциации, но и от соотношения концентраций основания и его соли. Чем больше концентрация соли, тем меньше pH.

Буферная сила — сопротивление буферных растворов, оказываемое действию щелочей и кислот. Если при добавлении одного и того же количества сильной кислоты $[H^+]$ одного буферного раствора изменяется меньше, чем $[H^+]$ другого буферного раствора, то первая смесь обладает большой буферной силой. Например, имеются два буферных раствора: ацетатный (1 М раствор CH_3COOH + 1 М раствор CH_3COONa) и формиатный (0,1 М раствор HCOOH + 0,02 М раствор HCOONa). Рассмотрим, как изменится $[H^+]$ этих буферных растворов при добавлении к ним 0,01 моль сильной кислоты?

При добавлении хлороводородной кислоты произойдут реакции:

$$CH_3COONa + HCl \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl$$

$$HCOONa + HCl \rightleftarrows HCOOH + NaCl$$

Концентрации кислот увеличатся на 0,01 моль/л и будут равны:

$$[CH_3COOH] = 0{,}1 \text{ моль/л};$$

$$[HCOOH] = 0{,}11 \text{ моль/л}.$$

Концентрации солей соответственно уменьшатся:

$$[CH_3COONa] = 0{,}99 \text{ моль/л};$$

$$[HCOONa] = 0{,}01 \text{ моль/л}.$$

Согласно уравнению (21) $[H^+]$ ацетатного буферного раствора будет равна:

$$[H^+] = 1{,}82 \cdot 10^{-5} \frac{1{,}01}{0{,}99} = 1{,}86 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

При прибавлении хлороводородной кислоты $[H^+]$ буферного раствора составляла $1{,}82 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, увеличение незначительно.

Для формиатного буферного раствора

$$[H^+] = 1{,}77 \cdot 10^{-4} \frac{0{,}1}{0{,}02} = 8{,}85 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

После прибавления кислоты

$$[H^+] = 1{,}77 \cdot 10^{-4} \frac{0{,}11}{0{,}01} = 1{,}95 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Пример показывает, что концентрация водородных ионов от прибавления сильной кислоты к формиатному буферному раствору увеличивается в большей степени, чем в ацетатном. Два рассмотренных буферных раствора обладают различной буферной силой.

Буферная емкость. Способность буферных растворов поддерживать значение pH зависит от состава буферного раствора и от концентрации его компонентов. Если добавлять к буферному раствору значительное количество сильных кислот и щелочей, будет происходить заметное изменение pH растворов. Следовательно, способность буферных растворов поддерживать постоянное значение pH не безгранична.

Предельные количества (в моль/л) кислоты или щелочи определенной концентрации, которые можно добавить к буферному раствору, чтобы pH его изменилось только на единицу, называют буферной емкостью.

Например, буферная емкость ацетатного буферного раствора (0,1 М раствор CH_3COOH + 0,1 М раствор CH_3COONa) будет составлять 0,08 моль/л HCl или 0,08 моль/л NaOH.

При использовании буферных растворов в анализе необходимо учитывать следующее.

1. Различные буферные растворы обладают определенной буферной емкостью и сохраняют постоянство pH только до прибавления определенного количества кислоты или щелочи.

2. Буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов буферного раствора. Например, при добавлении 1 л хлороводородной кислоты или щелочи к 1 л аммонийного буферного раствора его pH будет изменяться, как показано в табл. 4.

Таблица 4. Значения аммонийного буферного раствора при различных его концентрациях

Добавлено NaOH, моль/л	pH аммонийного буферного раствора		Добавлено HCl, моль/л	pH аммонийного буферного раствора	
	0,1 М	1 М		0,1 М	1 М
0,01	9,33	9,25	0,01	9,16	9,24
0,10	11,12	9,33	0,10	5,12	9,16
1,00	13,65	9,72	1,00	0,35	4,62

3. Максимальная буферная емкость наблюдается у растворов, которые содержат равные концентрации слабых кислот и их солей, а также равные концентрации слабых оснований и их солей.

4. По мере добавления к буферным растворам кислот или щелочей устойчивость их растворов к изменению pH постепенно уменьшается.

Например, при добавлении HCl или NaOH к 1 л 0,1 М ацетатного буферного раствора pH его будет изменяться следующим образом в интервалах:

0,00—0,02 моль HCl или NaOH — на 0,085 единиц pH;

0,02—0,05 моль HCl или NaOH — на 0,10 единиц pH;

0,05—0,1 моль HCl или NaOH — на 0,28 единиц pH.

Применение буферных растворов в аналитической химии. Буферные растворы в анализе веществ применяют в тех случаях, когда требуется соблюдение постоянства pH растворов при разбавлении или прибавлении в реакционную массу других реагентов.

1. При проведении реакций окисления — восстановления, а также осаждения сульфидов, гидроксидов, карбонатов, хроматов, фосфатов и др.

2. При действии групповых реагентов. Для осаждения катионов II и III аналитических групп. Для осаждения II группы катионов применяют групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$, а для III группы — групповой реагент $(NH_4)_2S$. Осаждение проводят в присутствии основного буферного раствора $NH_4OH + NH_4Cl$, pH раствора должен быть около 9.

3. При определении ионов Zn^{2+} в виде сульфида цинка в присутствии катионов III аналитической группы используют формиатный буферный раствор, $pH \approx 3$.

4. Характерной реакцией ионов Ba^{2+} является реакция образования хромата бария:

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl$$

Хромат бария растворим в хлороводородной кислоте и по мере ее образования при достижении pH 2,68 осадок полностью растворяется. Чтобы осадок не растворялся, к раствору прибавляют ацетат натрия, который связывает образующиеся ионы H^+ в малодиссоциированную уксусную кислоту. Образуется ацетатная буферная смесь с pH 4,74, и осадок не растворяется:

$$\underbrace{HCl + CH_3COONa = CH_3COOH + NaCl}_{\text{буферная смесь}}$$

5. Буферные растворы играют большую роль в аналитической химии, технологических процессах, в жизни различных организмов, обеспечивая постоянство pH крови, лимфы и т. д. Концентрация водородных ионов в крови постоянно поддерживается действием двух буферных растворов: $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ и $H_2CO_3 + NaHCO_3$.

В сильнокислых и сильнощелочных растворах необходимо предварительно нейтрализовать большую часть кислоты или щелочи, а затем подобрать подходящий буферный раствор с большой буферной емкостью и высокой концентрацией компонентов. К сильнокислым растворам необходимо добавить некоторые количества сухой соли слабой кислоты, например ацетата натрия и др., к сильнощелочным растворам — сухую соль хлорида аммония. В растворах создается буферная смесь с соответствующим pH.

§ 4. АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ КАТИОНОВ III—V АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Явление амфотерности играет большую роль при анализе катионов. Типичными амфотерными гидроксидами катионов III—V аналитических групп являются: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$. Они диссоциируют по типу кислот и по типу оснований, т. е. являются амфотерными (гл. 1, § 14).

Их диссоциацию можно представить следующими уравнениями.

Кислотный тип диссоциации: Основной тип диссоциации:

$$\underset{\text{цинкат-ион}}{2H^+ + ZnO_2^{2-}} \rightleftarrows Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$

$$\underset{\text{хромит-ион}}{H^+ + CrO_2^-} \rightleftarrows Cr(OH)_3 \rightleftarrows Cr^{3+} + 3OH^-$$

$$\underset{\text{алюминат-ион}}{H^+ + AlO_2^-} \rightleftarrows Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^-$$

$$3H^+ + AlO_3^{3-} \rightleftarrows Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^-$$

Кислотные и основные свойства амфотерных гидроксидов определяются константой диссоциации гидроксидов. Например, константа диссоциации гидроксида алюминия по типу кислоты $K_{H_3AlO_3} = 4 \cdot 10^{-13}$, а константа диссоциации по типу основания $K_{Al(OH)_3} = 8 \cdot 10^{-25}$. Следовательно, кислотные свойства гидроксида алюминия преобладают над основными. При действии кислот указанные гидроксиды реагируют как основания:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 2H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3H_2O$$

При действии щелочей они реагируют как кислоты:

$$H_2ZnO_2 + 2OH^- \rightleftarrows ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

$$HAlO_2 + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + H_2O$$

При проведении аналитических реакций необходимо учитывать, что в кислых растворах присутствуют в виде катионов III группы ионы Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, в щелочных растворах — в виде анионов: ZnO_2^{2-} — цинкат-ионы, AlO_3^{3-} или AlO_2^- — алюминат-ионы, CrO_3^{3-} или CrO_2^- — хромит-ионы. При отделении ионов Zn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+} от остальных катионов III аналитической группы (по щелочному методу) действуют избытком щелочи, которая осаждает все остальные катионы в виде гидроксидов. В растворе остаются цинкат-, хромат- и алюминат-ионы.

При проведении анализа необходимо учитывать, что область значений pH при осаждении амфотерных гидроксидов очень ограничена. Например, практически полное осаждение $Al(OH)_3$ достигается при $pH \approx 5$, а при $pH \approx 10$ осадок начинает

растворяться с образованием AlO_2^--ионов. Поэтому осаждение гидроксида алюминия необходимо вести при pH от 5 до 10. Для этого применяют реагент для осаждения ионов Al^{3+}, действующий при указанных значениях pH. Таким реактивом является групповой реагент третьей аналитической группы $(NH_4)_2S$. В этом случае S^{2-}-ионы связывают ионы H^+ и создается нужное значение pH раствора, равное 9,2. Если же имеется раствор, в котором значение pH больше 10, то необходимо понизить концентрацию OH^--ионов. Для этого в раствор вводят избыток ионов аммония или других слабых оснований. Прибавленный избыток NH_4Cl образует со щелочью аммонийную буферную смесь (с pH≈9) и происходит осаждение $Al(OH)_3$ по реакции

$$AlO_2^- + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + OH^-$$
$$OH^- + NH_4^+ \rightarrow NH_4OH$$

$$AlO_2^- + NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_4OH$$

В результате реакции связываются OH^-- и NH_4^+-ионы, в системе нарушается равновесие гидролиза алюмината и выпадает осадок $Al(OH)_3$.

§ 5. ГИДРОЛИЗ

Аналитику необходимо иметь представление о качественной и количественной характеристике гидролиза солей для каждого отдельного случая, а именно: 1) о константе гидролиза $K_{гидр}$, 2) о степени гидролиза, 3) о значении pH среды при гидролизе солей.

Гидролиз по катиону

Константа гидролиза. Рассмотрим гидролиз бинарной соли NH_4Cl. В ионной форме уравнение гидролиза имеет вид

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Применив закон действующих масс, получим выражение константы гидролиза:

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}.$$

Подставляем в уравнение $[H^+] = K_в/[OH^-]$, где $K_в$ — ионное произведение воды.

$$K_{гидр} = \frac{[NH_4OH]K_в}{[NH_4^+][OH^-]}, \text{ где } \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{1}{K_o},$$

отсюда

$$K_{гидр} = K_в/K_o. \quad (1)$$

Константа гидролиза бинарных солей, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, представляет отношение ионного произведения воды к константе электролитической диссоциации слабых оснований, образующихся в процессе гидролиза.

Степень гидролиза *h*. Степень гидролиза соли, гидролизующейся по катиону, выражается отношением концентрации гидролизированной части соли к ее общей концентрации. Степень гидролиза пропорциональна корню квадратному из константы гидролиза и обратно пропорциональна корню квадратному из молярной концентрации соли:

$$h = \frac{[H^+]}{c_{соли}} = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{c_{соли}}} = \sqrt{\frac{K_в}{c_{соли}K_o}}. \quad (2)$$

Это равенство легче понять после следующего пояснения. Поскольку в уравнении реакции гидролиза NH_4Cl концентрация NH_4OH и ионов H^+ совпадают, степень гидролиза можно выразить отношением

$$h = \frac{[H^+]}{c_{соли}}.$$

Но так как концентрация ионов H^+ определяется формулой

$$[H^+] = \sqrt{K_{гидр}c_{соли}},$$

то, следовательно,

$$h = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{c_{соли}}}.$$

В свою очередь, $K_{гидр} = K_в/K_o$, поэтому

$$h = \sqrt{\frac{K_в}{K_o c_{соли}}}.$$

Степень гидролиза в процентах вычисляют по уравнению

$$h = \frac{100[H^+]}{c_{соли}}.$$

Вычисление H^+ и pH в солях, образованных катионами слабых оснований и анионами сильных кислот. Реакцию гидролиза NH_4Cl выразим уравнениями:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

В уравнении имеются два слабодиссоциирующих соединения: H_2O и NH_4OH. По закону действующих масс можно написать для этих соединений два уравнения:

$$K_o = \frac{c_{NH_4^+}c_{OH^-}}{c_{NH_4OH}}, \quad K_в = c_{H^+}c_{OH^-}.$$

Разделим второе уравнение на первое:

$$\frac{K_в}{K_о}=\frac{c_{H^+}c_{OH^-}c_{NH_4OH}}{c_{NH_4^+}c_{OH^-}}. \quad (3)$$

Преобразуем уравнение. По стехиометрическому уравнению 1 моль NH_4OH соответствует 1 моль H^+, т. е. вместо c_{NH_4OH} подставим концентрацию ионов H^+. Величина $c_{NH_4^+}$ при диссоциации NH_4OH незначительна, ею можно пренебречь и заменить ее концентрацией взятой соли ($c_{соли}$), тогда

$$c^2_{H^+}/c_{соли}=K_в/K_о.$$

Но так как $K_в/K_о=K_{гидр}$, имеем

$$c_{H^+}=\sqrt{\frac{K_в c_{соли}}{K_о}}=\sqrt{K_{гидр}c_{соли}}. \quad (4)$$

Таким образом, получили формулу для определения $[H^+]$ в водных растворах солей, гидролизующихся по катиону. По ней концентрация ионов водорода в водном растворе солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, равна корню квадратному из произведения константы гидролиза на молярную концентрацию соли. pH таких солей вычисляют по формуле

$$pH=7-{}^1/_2\,pK_о-{}^1/_2\lg c_{соли}. \quad (5)$$

При гидролизе солей, образованных многозарядными катионами, например $FeCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ и другими, происходит ступенчатый гидролиз с образованием основных солей.

$$FeCl_3+HOH \rightleftarrows Fe(OH)Cl_2+HCl \quad (I\ ступень)$$
$$Fe(OH)Cl_2+HOH \rightleftarrows Fe(OH)_2Cl+HCl \quad (II\ ступень)$$
$$Fe(OH)_2Cl+HOH \rightleftarrows Fe(OH)_3+HCl \quad (III\ ступень)$$

В основном он протекает по первой и второй ступеням.

Гидролиз по аниону

Константа гидролиза. Рассмотрим гидролиз бинарной соли:

$$KCN+H_2O \rightleftarrows KOH+HCN$$
$$CN^-+H_2O \rightleftarrows OH^-+HCN$$

В соответствии с законом действующих масс напишем константу гидролиза:

$$K_{гидр}=\frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]}. \quad (6)$$

Подставляем в уравнение $[OH^-]=K_в/[H^+]$ и учитывая, что $c_{HCN}/([H^+][CN^-])=1/K_{кисл}$, получим уравнение константы гидролиза:

$$K_{гидр}=K_в/K_{кисл}. \quad (7)$$

Константа гидролиза бинарных солей, образованных катионами сильного основания и анионами слабых кислот, равна отношению ионного произведения воды к константе электролитической диссоциации слабой кислоты, образующейся в процессе гидролиза.

Степень гидролиза. Степень гидролиза соли, гидролизующейся по аниону, выражается отношением концентрации гидролизированной части соли к общей ее концентрации. Степень гидролиза пропорциональна корню квадратному из константы гидролиза и обратно пропорциональна корню квадратному из молярной концентрации соли:

$$h=\frac{[OH^-]}{c_{соли}}=\sqrt{\frac{K_{гидр}}{c_{соли}}}=\sqrt{\frac{K_в}{K_{кисл}c_{соли}}}. \quad (8)$$

Вычисление $[H^+]$, $[OH^-]$ и pH в солях, образованных катионами сильных оснований и анионами слабых кислот. Реакцию гидролиза KCN выразим уравнениями:

$$KCN+H_2O \rightleftarrows KOH+HCN$$
$$CN^-+H_2O \rightleftarrows OH^-+HCN$$

По закону действующих масс напишем уравнения констант для слабых электролитов:

$$K_{кисл}=\frac{c_{H^+}c_{CN^-}}{c_{HCN}};$$

$$K_в=c_{H^+}c_{OH^-}.$$

Разделим второе уравнение на первое:

$$\frac{K_в}{K_{кисл}}=\frac{c_{HCN}c_{H^+}c_{OH^-}}{c_{H^+}c_{CN^-}}, \quad (9)$$

Преобразуем уравнение. Заменим 1 моль HCN на 1 моль OH^-, а c_{CN^-} обозначим через концентрацию соли $c_{соли}$ (по аналогии с гидролизом NH_4Cl):

$$\frac{c^2_{OH^-}}{c_{соли}}=\frac{K_в}{K_{кисл}};\quad c^2_{OH^-}=\frac{c_{соли}K_в}{K_{кисл}}.$$

Отсюда

$$c_{OH^-}=\sqrt{\frac{c_{соли}K_в}{K_{кисл}}}.$$

Зная, что $c_{OH^-}=K_в/c_{H^+}$, получим уравнение для расчета c_{H^+} в солях, гидролизуемых по аниону:

$$c_{H^+}=\sqrt{\frac{K_в K_{кисл}}{c_{соли}}}. \quad (10)$$

Значение pH для таких солей находим по формуле

$$pH = 7 + {}^1/_2\, pK_{кисл} + {}^1/_2 \lg c_{соли}. \quad (11)$$

При гидролизе солей типа Na_2CO_3 происходит ступенчатый гидролиз с образованием кислых солей:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH \quad (I\ ступень)$$
$$NaHCO_3 + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH \quad (II\ ступень)$$

Гидролиз по катиону и аниону. Гидролиз бинарной соли CH_3COONH_4 идет по уравнению

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightarrow NH_4OH + CH_3COOH$$

Для таких солей константу гидролиза рассчитывают по уравнению

$$K_{гидр} = \frac{K_в}{K_o K_{кисл}}, \quad (12)$$

а степень гидролиза

$$h = \frac{n}{c_{соли}}, \quad (13)$$

где n — количество вещества (моль) гидролизованной соли.

Реакция среды зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза соли, т. е. слабого основания и слабой кислоты, и может быть слабокислой или слабощелочной. Если степени диссоциации кислоты и основания одинаковы, то среда соли нейтральная.

Факторы, влияющие на степень гидролиза, и способы регулирования гидролиза

Степень гидролиза h зависит от следующих факторов.

1. От химической природы образующихся при гидролизе кислот и оснований. Чем слабее кислота или основание, тем меньше их константы (K_o и $K_{кисл}$), тем больше их степень гидролиза, что подтверждается формулами:

$$h = \sqrt{\frac{K_в}{K_{кисл} c_{соли}}}; \quad h = \sqrt{\frac{K_в}{K_o c_{соли}}}.$$

Например, сравнивая гидролиз солей CH_3COONa и KCN, видим, что гидролиз CH_3COONa проходит на 0,08%, а гидролиз соли KCN — на 1,3%. При сопоставлении константы диссоциации слабых кислот, входящих в состав этих солей, отмечаем, что $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, а $K_{HCN} = 6{,}2 \cdot 10^{-10}$. Следовательно, соль KCN подвергается большему гидролизу, чем соль CH_3COONa.

2. От концентрации соли. Гидролиз во многих случаях является обратимой реакцией. Прибавление воды к раствору соли уменьшает концентрацию соли. Удаление одного из продуктов реакции вызывает смещение равновесия в сторону образования продуктов гидролиза, а именно кислоты и основания, например:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows KOH + HCN$$
$$CN^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCN$$

1 М раствор KCN гидролизуется на 0,38%; 0,01 М раствор KCN гидролизуется на 3,8% и т. д. При добавлении к раствору соли кислот или оснований степень гидролиза уменьшается, и равновесие реакции смещается в противоположную сторону.

3. От температуры раствора соли. При нагревании степень гидролиза раствора соли увеличивается, так как повышается степень диссоциации воды, т. е. количество $[H^+]$- и $[OH^-]$-ионов становится больше. Например, степень гидролиза CH_3COONH_4 при повышении температуры с 25 до 100° С возрастает с 0,4 до 9%, т. е. в 20 раз.

В аналитической практике часто приходится встречаться с гидролизом солей. Гидролиз может способствовать выполнению реакции, а иногда мешает проведению анализа. Имеются следующие способы подавления и усиления гидролиза солей.

1. Прибавление к раствору соли другого электролита, кислоты или основания.

Для усиления гидролиза солей ($FeCl_3$, $FeCl_2$, $CuCl_2$ и др.) добавляют основания для связывания в процессе гидролиза ионов H^+:

$$Kt^+ + HOH \rightleftarrows KtOH + \boxed{H^+}$$
$$+ Kt\boxed{OH}$$

Равновесие реакции смещается в сторону гидролиза соли.

Для подавления гидролиза указанных солей к раствору добавляют кислоты, тогда

$$Kt^+ + HOH \rightleftarrows KtOH + H^+$$
$$+ HCl$$

увеличивается количество ионов H^+ и реакция смещается в обратную сторону, т. е. уменьшается гидролиз соли.

Для усиления гидролиза соли типа CH_3COONa, K_2CO_3 добавляют к раствору кислоты:

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + \boxed{OH^-}$$
$$+ \boxed{H}Cl$$

Равновесие реакции смещается в сторону гидролиза соли. При добавлении к таким солям основания гидролиз их уменьшается.

Для изменения гидролиза можно прибавлять и другие ионы электролитов: HCO_3^-, HPO_4^{2-}, HSO_4^-. Для связывания OH^--ионов

используют их способность образовывать комплексные ионы: $[Co(OH)]^+$, $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$ и др.

2. Изменение концентрации соли путем разбавления ее водой или выпариванием избытка воды.

3. Понижение или повышение температуры раствора соли. Последние два фактора рассмотрены выше.

Примеры использования гидролиза в качественном анализе

Гидролиз солей многоосновных кислот или многокислотных оснований идет ступенчато, главным образом по первой стадии. Поэтому при проведении анализа часто получают кислые или основные соли. Например, гидролиз $Fe(CH_3COO)_3$ при комнатной температуре дает соединение $FeOH(CH_3COO)_2$, а при кипячении — $Fe(OH)_2CH_3COO$ (бурый хлопьевидный осадок). Аналогично протекает реакция ионов Al^{3+} с ацетатом натрия. Этой реакцией пользуются для отделения ионов Fe^{3+} и Al^{3+} от двухзарядных катионов II и III аналитических групп.

С помощью гидролиза отделяют алюминий-ионы от цинк-ионов, хром(III)-ионы от алюминий-ионов. При кипячении раствора алюминат натрия не разлагается, а хромит натрия разлагается с образованием осадка $Cr(OH)_3$.

Карбонаты многозарядных катионов образуют основные соли, например:

$$Fe_2(CO_3)_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)CO_3 + H_2CO_3$$
$$2MnCO_3 + 2H_2O \rightleftarrows Mn_2(OH)_2CO_3 + H_2CO_3$$

Карбонаты и фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов гидролизуются и образуют кислые соли:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$
$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH$$
$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaH_2PO_4 + NaOH$$

При осаждении катионов второй группы прибавляют NH_4OH для подавления гидролиза группового реагента $(NH_4)_2CO_3$:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

То же самое наблюдаем и при осаждении катионов III группы. Прибавленный к раствору смеси катионов NH_4OH подавляет гидролиз $(NH_4)_2S$:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_4OH$$

При осаждении катионов III группы сульфидом аммония образуются сульфиды всех катионов, кроме Cr^{3+} и Al^{3+}, которые осаждаются в виде гидроксидов $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Это

объясняется тем, что концентрация OH^--ионов, возникающая при гидролизе $(NH_4)_2S$, велика. Произведение концентрации ионов над осадком $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ превышает их произведение растворимости и гидроксиды выпадают в осадок. Гидроксиды других катионов III группы более растворимы, чем их сульфиды, и они осаждаются в виде сульфидов. Процесс проходит по следующим уравнениям:

$$3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightleftarrows 3H_2S + 6NH_4OH$$
$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \rightleftarrows 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$

Что представляет суммарно

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightleftarrows 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S$$

Кроме того, сульфиды ионов Cr^{3+} и Al^{3+} не устойчивы и подвергаются гидролизу:

$$Cr_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$$
$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Соли, образованные катионами III группы (Al^{3+}, Cr^{3+}) и анионами слабых кислот (H_2S, H_2CO_3 и др.), гидролизуются в такой степени, что практически не существуют в растворе.

При анализе смеси катионов I группы после выпаривания раствора удаляют осадок основного хлорида магния MgOHCl, образующийся в результате гидролиза соли магния:

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows MgOHCl + HCl$$

Приведенные примеры показывают, что гидролиз солей способствует проведению аналитических реакций, а иногда препятствует их выполнению.

§ 6. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

В процессе осаждения катионов III аналитической группы при действии группового реагента $(NH_4)_2S$ наряду с осадками сульфидов и гидроксидов образуются коллоидные системы или золи. Водные растворы легко гидролизующихся солей, такие, как сульфаты и хлориды железа и меди и др., вследствие гидролиза образуют основные соли, находящиеся в растворах в виде коллоидных мутных взвесей:

$$2CuSO_4 + 2HOH = Cu_2(OH)_2SO_4 + H_2SO_4$$
$$FeCl_3 + 2HOH = Fe(OH)_2Cl + 2HCl$$

Кроме того в аналитической химии встречаются с коллоидными системами и в результате реакций двойного обмена, окислительно-восстановительных реакций и в других случаях. Образование коллоидных растворов затрудняет разделение

и обнаружение отдельных ионов. В результате возникновения коллоидных растворов сульфидов III аналитической группы они не могут быть отделены от растворов катионов других групп ни центрифугированием, ни фильтрованием, и разделение ионов оказывается недоступным.

Что же представляют собой коллоидные растворы? Эти растворы являются дисперсной системой, в которой совокупность раздробленных частиц называют *дисперсной фазой*, а вещество, в котором они распределены, *дисперсионной средой*.

По размерам частиц, т. е. по степени дисперсности, выделяют 3 группы дисперсных систем: 1) суспензии, взвеси или эмульсии — частицы дисперсной фазы крупнее 100 нм* (суспензия — взмученные частицы глины в воде, эмульсия — мельчайшие капли жира в воде, например молоко); 2) коллоидные растворы или золи — частицы дисперсной фазы размером от 100 до 1 нм; 3) истинные растворы или просто растворы — частицы дисперсной фазы меньше 1 нм.

Коллоидные частицы видимы под ультрамикроскопом, истинные растворы под ультрамикроскопом совершенно прозрачны. Коллоидные частицы проходят через бумажные фильтры и могут быть задержаны пергаментной перегородкой или мембраной из коллодия. Коллоидные растворы устойчивы, так как их частицы несут заряды. Наличие зарядов у коллоидных частиц противодействует их соединению в более крупные агрегаты, поскольку они отталкиваются друг от друга. Коллоидные частицы несут положительные заряды (гидроксиды алюминия, хрома, железа и др.) или отрицательные (сульфиды мышьяка, галогениды серебра и др.).

Устойчивость частиц обусловливается адсорбцией отрицательного заряда на поверхности анионов и положительного заряда на поверхности катионов. В большинстве случаев возникает адсорбция частицами (ядрами) из раствора чаще всего одноименных ионов, т. е. входящих в состав кристаллической решетки этих частиц. Например, коллоидная частица гидроксида алюминия в кислой среде имеет положительный заряд, так как адсорбирует ионы Al^{3+} из раствора, в котором происходит осаждение гидроксида. В растворе, где имеются положительные коллоидные частицы гидроксида алюминия, находятся отрицательно заряженные ионы. Вещества, в результате адсорбции которых коллоидная частица приобретает заряд и коллоид становится устойчивым, называются стабилизаторами.

Коллоидная частица и непосредственно связанные с ней молекулы и ионы называют *гранулой*, она имеет заряд. Заряженную гранулу и окружающие ее в растворе противоположно заряженные ионы называют *мицеллой*.

* 1 нм = 10^{-9} М.

В кислой среде

гранула $[Al(OH)_3 \cdot mH_2O \cdot nAl^{3+}]$

мицелла $\{[Al(OH)_3 \cdot mH_2O \cdot nAl^{3+}] + 3nCl^-\}$

В щелочной среде

гранула $[Al(OH)_3 \cdot mH_2O \cdot nAlO_2^-]$

мицелла $\{[Al(OH)_3 \cdot mH_2O \cdot nAlO_2^-] + nNa^+\}$

Коллоидная частица гидроксида железа может адсорбировать ионы Fe^{3+} из раствора $FeCl_3$ или OH^--ионы из щелочного раствора, образуя положительно заряженную частицу $[Fe(OH)_3]_y \cdot nFe^{3+}$ или отрицательно заряженную $[Fe(OH)_3]_y \cdot nOH^-$. Коллоидная частица AgI адсорбирует ионы Ag^+ из раствора нитрата серебра, образуя $[AgI]_y \cdot nAg^+$ или I^--ионы из раствора иодида калия, образуя $[AgI]_y \cdot nI^-$. В указанных примерах стабилизаторами являются $FeCl_3$, $AgNO_3$, KI и т. д.

В аналитической практике имеют значение гидрозоли, в которых коллоидные частицы присоединяют воду. Наличие гидратной оболочки у коллоидных частиц не позволяет им близко подойти друг к другу и препятствует их соединению в более крупные агрегаты.

Различают: 1) лиофильные коллоиды — более стойкие, так как имеют сильное взаимодействие коллоидных частиц с дисперсионной средой и 2) *лиофобные* — частицы системы не обнаруживают сильного взаимодействия с растворителем, они легко разрушаются, малоустойчивы. Если в качестве дисперсионной среды используют воду, то коллоиды называют соответственно *гидрофильными* (растворы белков, клея, крахмала и др.) и *гидрофобными* (золи металлов, сульфидов и др.). Золи гидроксидов металлов занимают промежуточное положение между ними.

Если к гидрофобной системе золя добавить электролит или нагреть ее, то коллоидные частицы, соединяясь, укрупняются и выпадают в осадок. Разрушение коллоидной системы называют *процессом коагуляции*, который завершается *седиментацией*, т. е. осаждением твердой фазы из раствора. Процесс седиментации протекает следующим образом. Коллоидные частицы сближаются на расстояние, которое допускает слияние их водных оболочек, и образуются электронейтральные частицы. Частицы слипаются, образуя более крупные агрегаты частиц, которые под действием силы тяжести оседают на дно сосуда. Выпадающие осадки называют *гидрогелями*. Коллоидные системы коагулируют медленно. Устойчивость систем понижается вследствие нейтрализации электрического заряда. Это происходит при добавлении в раствор электролита. Чаще применяют кислоты, избыток осадителя или соли аммония.

На положительно заряженные частицы коллоидов оказывают влияние анионы, на отрицательно заряженные — катионы. При этом надо учитывать зарядность прибавляемых электролитов.

Более высокозарядные анионы и катионы сильнее коагулируют коллоидные растворы. Например, на коллоидные частицы гидроксида алюминия производит более сильное коагулирующее действие $(NH_4)_2SO_4$, чем NH_4Cl. Для коагуляции положительно заряженного золя $Fe(OH)_3$ достаточно нескольких капель раствора аммиака: для выделения 2 г $Fe(OH)_3$ из его золя нужно 1 мг NH_4OH. При коагуляции часто происходит загрязнение осадка ионами электролита, что мешает дальнейшему проведению анализа.

Повышение температуры усиливает коагуляцию коллоидных частиц, так как способствует снижению адсорбции ионов, придающих заряд коллоидам.

В анализе катионов III, IV и V аналитических групп имеет большое значение процесс коагуляции коллоидов. При осаждении катионов III группы к раствору смеси ионов добавляют хлорид аммония, который способствует коагуляции коллоидных систем сульфида никеля и кобальта, гидроксида алюминия и других соединений.

Часто коагуляция коллоидов зависит от pH раствора. Это в основном относится к коллоидам, которые адсорбируют на своей поверхности анионы слабых кислот. При уменьшении pH раствора, т. е. повышении содержания H^+-ионов, происходит соединение H^+-ионов с анионами слабых кислот, заряд коллоида понижается и может быть уничтожен совсем.

Для коагуляции применяют вещества, которые легко улетучиваются при прокаливании (например, соли аммония). При прибавлении больших концентраций электролита к коллоидному раствору его ионы отнимают молекулы растворителя от коллоидных частиц. Частицы приобретают свойства лиофобного коллоида, разрушаются при разряжении, и происходит коагуляция коллоида, называемая процессом высаливания.

Прибавление гидрофильного коллоида к золю гидрофобного коллоида увеличивает его устойчивость к действию электролитов вследствие адсорбции гидрофильным коллоидом частиц гидрофобного. Это явление называют коллоидной защитой. В этом случае образуются соответствующие сольватные оболочки. Например, к раствору нитрата серебра прибавляют защитный коллоид — желатин — и действуют раствором HCl. Обычно творожистый осадок AgCl (гидрофильный) не выделяется, а образуется мутный раствор золя AgCl (гидрофобный). Указанный золь не коагулирует даже при добавлении в большом количестве избытка осадителя.

Пептизация является процессом, обратным коагуляции, т. е. процессом приобретения зарядов коллоидными частицами. При промывании или выстаивании осадков, а также при действии некоторых реагентов осадки переходят в коллоидное состояние и частицы снова заряжаются. Например, если осадок гидроксида железа отфильтровать и тщательно промыть водой, то он не пептизируется. При взбалтывании же осадка $Fe(OH)_3$ с небольшим количеством $FeCl_3$ в воде он пептизируется, коллоидные частицы заряжаются. Явление пептизации объясняется понижением концентрации коагулирующих ионов, окружающих частицы осадка. При промывании происходит их удаление, осадки разрушаются, переходя в коллоидную систему. Поэтому рекомендуется при промывании осадков добавлять к воде электролит или проводить промывание соответствующим электролитом, чтобы понизить пептизацию. Например, осадок хлорида серебра промывают разбавленной кислотой, осадки сульфидов и гидроксидов — раствором, содержащим гидроксид и хлорид аммония, и т. д.

Образование золей нежелательно, так как они препятствуют проведению анализа смесей ионов. В некоторых случаях для обнаружения следов ионов специально получают золи с яркой окраской. Например, ничтожное количество ионов Fe^{3+} обнаруживают по ярко-голубой окраске коллоидных растворов берлинской лазури (чувствительность 10^{-5} г/мл), ионов Al^{3+} — по интенсивной окраске золя с алюминоном (чувствительность 10^{-8} г/мл).

Для предупреждения образования коллоидов рекомендуется:

1) вводить небольшой избыток осадителя, что способствует уменьшению растворимости осадка и предупреждению перехода малорастворимого соединения в коллоидное состояние;

2) осаждение вести при нагревании;

3) прибавлять электролит в промывные воды при промывании осадков;

4) по возможности не разбавлять водой анализируемые растворы, находящиеся над осадком.

§ 7. ДВОЙНЫЕ СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соли относятся к сложным веществам, в состав которых входят атомы металлов, соединенные с кислотными остатками. Если соль образована двумя металлами и одной кислотой, то она называется двойной. Вместо атома металла может быть группа аммония NH_4^+. Двойные соли существуют только в твердом виде. В растворе они ведут себя как смеси солей. К широко известным двойным солям относятся: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — сульфат калия и алюминия (алюмокалиевые квасцы), $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — сульфат калия и хрома (хромокалиевые квасцы), $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — сульфат аммония и железа (соль Мора). Названные соли диссоциируют по следующим уравнениям:

$$KAl(SO_4)_2 \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

$$KCr(SO_4)_2 \rightarrow K^+ + Cr^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \rightarrow 2NH_4^+ + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}$$

Таким образом, сульфат калия и алюминия в растворе диссоциирует на те же ионы, которые образуются при диссоциации сульфата калия и сульфата алюминия, взятых раздельно:

$$K_2SO_4 \rightarrow 2K + SO_4^{2-}$$

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

т. е. образуются только ионы K^+, Al^{3+} и SO_4^{2-}.

Аналогично протекает и диссоциация $KCr(SO_4)_2$ и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. $KCr(SO_4)_2$ диссоциирует с образованием K^+-, Cr^{3+}- и SO_4^{2-}-ионов, а $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ — с образованием NH_4^+-, Fe^{2+}- и SO_4^{2-}-ионов. Таким образом, при диссоциации двойных солей не происходит образования новых ионов.

Образование и свойства двойных солей можно объяснить обычными представлениями о валентности. При образовании двойных солей взаимодействуют самостоятельно существующие электрически нейтральные молекулы. Но в процессе взаимодействия электрически нейтральных молекул могут возникать особые соединения, которые называют комплексными. Некоторые из них, как и двойные соли, образованы одной кислотой и двумя металлами. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат(II) калия, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — сульфат тетраммин меди(II). В растворах комплексных соединений присутствуют сложные комплексные ионы. Их выделяют, как правило, квадратными скобками. (Исключением является ион NH_4^+; не принято писать $[NH_4]Cl$, а пишут NH_4Cl.) Образование комплексных соединений не связано с образованием новых электронных пар.

Квадратные скобки подчеркивают, что заключенный в них ион практически не диссоциирует. Диссоциация выше приведенных комплексных солей протекает по уравнениям:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

гексацианоферрат(II) калия

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

сульфат тетраммин меди(II)

В результате диссоциации образуются комплексные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, для которых характерны свои собственные реакции. Например, гексацианоферрат(II)-ионы образуют с ионами Fe^{3+} осадок «берлинской лазури». (Реакция будет изучена позже.)

Комплексные соединения многочисленны и разнообразны. Если в состав комплексного иона входят молекулы воды, то такие соединения называют *аквакомплексами*. К ним, например, относится $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$.

Если в состав комплексного иона входят молекулы аммиака, то такие соединения называют *аммиакатами*. К ним, например, относится $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

К *ацидокомплексам* относят комплексные кислоты, например $H_2[SiF_6]$. Известны комплексы типа двойных солей, как, например, $K_4[Fe(CN)_6]$, и *гидроксокомплексы*, содержащие гидроксогруппы, например $Na_2[Zn(OH)_4]$.

В химическом анализе важное место занимают хелаты.

Хелатами называют комплексные соединения, в состав которых входят циклические группировки, включающие комплексообразователь.

Они образуются при взаимодействии ионов металлов с молекулами некоторых органических соединений. К числу этих органических соединений относятся ализарин, 8-оксихинолин, диметилглиоксим, ЭДТА и др.

Характеристика комплексных соединений. В 1893 г. А. Вернер опубликовал основные положения теории, которую назвал координационной. Согласно этой теории молекула комплексного соединения состоит из *комплексообразователя* — центрального иона, который обычно несет положительный заряд. Около него координируются ионы с противоположным зарядом или полярные молекулы, называемые *лигандами* или *аддендами*. Молекула комплексного соединения состоит из внутренней координационной сферы, заключаемой в квадратные скобки, и внешней координационной сферы. Внутренняя сфера может быть катионом и анионом, например $[Cr^{3+}(H_2O)_6]^{3+}Cl_3$, $[Co^{3+}(NH_3)_5Cl^-]^{2+}Cl_2$ — катион-комплексы, $K_4[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$, $K_2[Zn^{2+}(OH)_4^-]^{2-}$ — анион-комплексы.

Во внутреннюю сферу входит комплексообразователь с координируемыми около него лигандами. Например, в молекуле $K_4[Fe(CN)_6]$ комплексообразователем является Fe^{2+}, лигандами — 6 ионов CN^-. Они составляют внутреннюю сферу $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Во внешней координационной сфере находятся ионы K^+. Лигандами обычно служат однозарядные отрицательные ионы, а также молекулы, подобные H_2O, NH_3, C_2H_5OH и др., занимающие одно координационное место в комплексе. Встречаются лиганды, занимающие сразу два места и больше, их называют бидентатными, тридентатными, тетрадентатными и т. д. Это зависит от количества мест во внутренней сфере комплексного соединения, которое данный лиганд может занять.

Заряды комплексных ионов равны алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Заряд $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — определяется по сумме зарядов ионов: $(2+)+(6-)=4-$. Если в молекуле в качестве лиганда имеются нейтральные молекулы, их присутствие не отражается на заряде комплекса. Например, заряд иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ является равным заряду иона Cu^{2+}, т. е. комплексообразователя. Заряд комплекса

можно также определить по составу внешней сферы, после чего, найдя заряд комплексного иона, легко определить степень окисления комплексообразователя. Например, в соединении $K_4[Fe(CN)_6]$ заряд внешней сферы равен 4+, следовательно, внутренняя сфера имеет заряд 4−. Молекула электронейтральна и, зная, что CN^--ионы имеют 6 отрицательных зарядов, комплексообразователь должен иметь заряд, равный 2+. Координируемое комплексообразователем число лигандов называют его координационным числом. Наиболее распространенные координационные числа ионов (катионов металлов) 2, 4 и 6. Реже встречаются координационные числа 3, 7, 8, 9, 12. Комплексообразователь может не проявлять максимального координационного числа в координационных ненасыщенных соединениях. Например, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$-ион является координационно насыщенным, а $[Zn(NH_3)_4^{2+}]$-ион — координационно ненасыщенным.

Большое значение для изучения комплексных соединений имели работы Л. А. Чугаева, который создал школу советских химиков, плодотворно работающих над развитием теории и синтеза комплексных соединений.

Образование комплексных соединений. Образование комплексных соединений не может быть объяснено обычными представлениями о валентности. Можно предположить проявление сил электростатического притяжения, которые действуют между лигандами и ионом-комплексообразователем. Силы электростатического притяжения между противоположными зарядами притягивают неравное количество частиц по их зарядам. Например, ион Fe^{2+} может притянуть два CN^--иона, образуя $Fe(CN)_2$, но также равнозначно еще четыре CN^--иона с образованием комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$. В настоящее время нет всеобъемлющей теории, а скорее есть несколько удачных теорий, каждая из которых обладает отдельными достоинствами при рассмотрении той или иной группы комплексов.

С точки зрения электростатического подхода (В. Косселя и А. Магнуса) образование комплексного соединения происходит за счет кулоновского притяжения частиц и их взаимной поляризации. Например, при взаимодействии аммиака с HCl ион водорода одновременно притягивается и хлорид-ионом, и азотом аммиака. Так как притяжение азотом выражено более сильно, образуется соль аммония с катионом NH_4^+ и анионом Cl^-, на которые она и диссоциирует при растворении в воде. Очевидно, ион-комплексообразователь будет притягивать к себе также и полярные молекулы. Окружающие комплексообразователь частицы будут отталкивать друг друга, при этом энергия отталкивания будет тем значительней, чем больше частиц группируется вокруг центрального иона.

Расчеты В. Косселя и А. Магнуса показали, что при значительном увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними

настолько возрастают, что комплексы становятся непрочными. Так, было найдено, что достаточно прочные комплексы должны в случае одновалентных комплексообразователей иметь координационные числа 2 и 3, а в случае двухвалентных — 4, трехвалентных — 4, 5 и 6.

В теории комплексообразования Д. Льюиса и Сиджвика (1927) допущена возможность существования донорно-акцепторной связи (координативной). По этим представлениям атомы, обладающие свободными электронными парами, имеют тенденцию использовать их для связи с другими частицами. Атомы, не обладающие законченной электронной конфигурацией, имеют тенденцию пополнять свой внешний электронный слой за счет использования чужих электронных пар. Атомы первого типа носят названия *доноров*, второго — *акцепторов*. Если обе тенденции выражены достаточно сильно, то между атомами возникает связь за счет электронной пары донора. Например, образование иона NH_4^+ происходит за счет свободной электронной пары азота.

При сопоставлении процессов образования обычной валентной и донорно-акцепторной связей получаются следующие схемы:

$$A^{\cdot} + B^{\cdot} = A:B$$ — обычная химическая связь

$$A: + B = A:B$$ — донорно-акцепторная связь

донор акцептор

Из этих схем видно, что оба процесса различаются происхождением связующей электронной пары, но сами образующиеся в конечном счете связи однотипны и имеют более или менее четко выраженный ковалентный характер.

По теории Льюиса — Сиджвика химическая связь всегда осуществляется электронной парой. Эта пара становится общей для комплексообразователя и лиганда. Поэтому в случае присоединения лиганда число электронов комплексообразователя увеличивается на два, т. е. увеличивается «эффективный атомный номер». Таким образом, под названием «эффективный атомный номер» комплексообразователя следует понимать число электронов, имеющихся у комплексообразователя в свободном состоянии, плюс число электронов, осуществляющих донорно-акцепторные связи с лигандами. Присоединение лигандов к комплексообразователю должно продолжаться до тех пор, пока последний не достигнет «эффективного атомного номера», равного такому числу электронов, которое имеет ближайший благородный газ. Эта теория позволила объяснить образование ряда ковалентных комплексов с качественной стороны. Однако она не дает сведений о количественной стороне комплексообразования и не позволяет объяснить физические и химические свойства комплексных соединений. Теория донорно-акцепторной связи в принципе является правильной и поэтому получила свое дальнейшее развитие в квантово-механических теориях.

Теория валентных связей, разработанная Л. Полингом (1930), явилась первой квантово-механической теорией, позволяющей исследовать химические связи в комплексных соединениях. Согласно теории валентных связей при образовании комплексов возникают донорно-акцепторные связи за счет неподеленных электронных пар лигандов. Эти электронные пары поступают в общее пользование лиганда и центрального иона, занимая при этом свободные гибридные орбитали комплексообразователя.

Теория ковалентных связей правильно подсказывает возможное значение координационного числа, дает ценные сведения о строении комплексных соединений и объясняет их магнитные свойства. Однако она не объясняет некоторые свойства комплексных соединений, а именно, оптические свойства (цвет комплексных соединений, спектры поглощения). В связи с этим в последнее время большое значение получили теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей.

Теория кристаллического поля основывается на предположении, что связи между комплексообразователем и лигандами являются ионными или ионно-дипольными. Лиганды при этом рассматривают только как источники электростатического поля, т. е. как точечные заряды, не имеющие определенного строения. Комплексообразователь рассматривают как квантово-механическую систему, состоящую из ядра и электронов. Теория кристаллического поля хорошо объясняет природу окраски некоторых соединений. Она также объясняет внутреннюю асимметрию комплексных соединений.

На основании ранних теорий образования комплексных соединений делали вывод, что однотипные лиганды связаны с комплексообразователем одинаково, т. е. все лиганды должны находиться на одном и том же расстоянии от комплексообразователя. Рентгенографические исследования показывают, что встречаются комплексы, где это правило нарушается. Анализ строения комплексных соединений показывает, что внутренняя асимметрия проявляется не во всех случаях, когда имеются одинаковые лиганды. Однако для комплексных соединений, химические связи в которых близки к ковалентным связям, теория кристаллического поля не дает качественного объяснения явления комплексообразования, а именно, в случае карбонилов и аммиакатов металлов.

В этих случаях необходимо пользоваться теорией молекулярных орбиталей, являющейся более приближенной к действительности. Эта теория учитывает квантово-механическое поведение комплексообразователя и лигандов, которые образуют комплекс. С помощью ее можно количественно охарактеризовать степень ионности и ковалентности связи. Все остальные теории образования комплексных соединений, хотя и основываются на рассмотрении либо ковалентной, либо ионной связей, количественно не могут объяснить степень ионности или ковалентности.

Математические формулы квантовой механики позволяют выяснить, какие молекулярные орбитали имеются в данном комплексном соединении, какова их энергия и каково распределение электронной плотности. Все это зависит как от природы лиганда и комплексообразователя, так и от строения комплексного соединения.

Формально положения теорий кристаллического поля и молекулярных орбиталей совпадают. Для качественного объяснения магнитных и оптических свойств комплексных соединений используют теорию кристаллического поля, поскольку она проще. В случаях же, когда требуется рассмотреть магнитные и оптические свойства с количественной стороны, используют теорию молекулярных орбиталей, которая дает более точные результаты.

Таким образом, теорию молекулярных орбиталей следует признать наиболее перспективной из всех теорий комплексных соединений. Широкому применению этой теории в некоторой мере препятствуют сложность математического аппарата и трудности, связанные с наглядностью изображения ее результатов.

Номенклатура комплексных соединений. Номенклатура комплексных соединений строится следующим образом. Когда имеется соединение, содержащее комплексный катион, сначала называют внешнесферные анионы, затем — лиганды. Если имеется Cl^-, говорят — хлоро, Br^- — бромо, NO_2^- — нитро, N_2O — аква, NH_3 — аммин, OH^- — гидроксо, O^{2-} — оксо, NCS — тиоцианато, CN^- — циано, SO_3^{2-} — сульфито.

Перед названием лигандов ставят греческие числительные — ди, три тетра, пента, гекса и т. д., обозначающие их количества. После лигандов следует наименование иона-комплексообразователя. Степень окисления иона-комплексообразователя обозначают римскими цифрами в скобках. Например, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — хлорид гексааквахрома (III), $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]ClO_4$ — перхлорат хлоронитротетрааммин кобальта (III).

В номенклатуре комплексных анионов сначала называют лиганды в том же порядке, что и в комплексных катионах. Далее идет название иона-комплексообразователя, которое составляют из его латинского названия с добавлением окончания *-ат*.

$K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (III) калия, $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (II) калия, $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ — тетранитродиамминкобальтиат (III) аммония, $K_2[Zn(OH)_4]$ — тетрагидроксоцинкат (II) калия.

При названии комплексных неэлектролитов (электронейтральных комплексных соединений) указание степени окисления опускается. Например, $[Co^{3+}(NO_2)_3^-(NH_3)_3^0]^0$ — триамминтринитрокобальт, $[Pt^{4+}Cl_4^-(NH_3)_2]$ — диамминтетрахлороплатина.

Согласно номенклатуре Вернера степень окисления обозначают различными окончаниями, которые добавляют к корню латинского названия.

Для облегчения освоения номенклатуры комплексных соединений ниже даны примеры. Первым из них является название по проекту номенклатуры 1968 г., вторым — название по новой номенклатуре, принятой Международным союзом по чистой и прикладной химии в 1960 г., третьим — название по номенклатуре Вернера: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — сульфат тетрааммин меди (2+), сульфат тетрааммин меди (II), тетрааммикупросульфат; $[Ag(NH_3)_2]Cl$ — хлорид диаммин серебра (1+), хлорид диаммин серебра (I), диамминаргентахлорид; $[CoCl_2H_2O(NH_3)_3]Cl$ — хлорид триамминаквадихлоро кобальта (3+), хлорид дихлороакватриаммин кобальта (III), дихлороакватриамминкобальтихлорид; $K_2[PtCl_6]$ — гексахлоро (4+) платинат калия, гексахлороплатинат (IV) калия, гексахлороплатинат калия; $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ — диамминтетратиоциано (3+) хромат аммония, тетратиоциано-диамминхромат (III) аммония, тетратиоцианодиамминхромиат аммония.

Наиболее современной и совершенной является номенклатура, предложенная номенклатурной комиссией Научного совета по неорганической химии АН СССР. Она строится на принципе однозначного описания состава соединения и дает сразу словесное описание химической формулы.

Для комплексных соединений приходится часто прибегать к использованию совместных числовых приставок для отдельных атомных группировок. Эти приставки имеют окончание **-с**. Например, вместо ди — дис, вместо три — трис и т. д.

Приставка «с» означает совместное удваивание, утраивание и т. д. всех атомов, упомянутых либо до конца, либо до следующей приставки или, наконец, до вставки «эс».

Например, нужно назвать соединение $[Pt(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_4$. В нем мысленно выделяем 2 части: $[Pt(NH_3)_6]_3$ и $[Fe(CN)_6]_4$. Совместной числовой приставкой в первой части будет три, принявшая форму трис. После этого ставим двоеточие и характеризуем состав в квадратных скобках. В квадратных скобках у нас атом платины, занимающий центральное место в формуле, поэтому придаем окончание *-ал* (платинал) и 6 групп NH_3 (аммин), т. е. гексаммин. У нас получается — трис: платинал, гексаммин.

Затем ставим дефис и характеризуем состав второй части комплекса. Здесь совместная числовая приставка 4, т. е. тетра. Добавляем букву с, получаем тетрас. После этого характеризуем состав в квадратной скобке: феррал, гексацианид. Соединив в целое, получим полное название $[Pt(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_4$ трис: платинал, гексаммин-тетрас: феррал, гексацианид.

Назовем теперь другое соединение $[CoCl(NH_3)_5]_3(PO_4)_2$. Опять за квадратной скобкой числовая приставка три принимает форму трис. Состав в квадратной скобке — кобальт, хлор, пентаммин. За квадратной скобкой две группы PO_4. Чтобы подчеркнуть, что приставка 3 не относится к фосфату, вводим вставку «эс» и характеризуем состав за квадратной скобкой — эс-дифосфат. Объединив, имеем $[CoCl(NH_3)_5]_3(PO_4)_2$ — трис: кобальтал, хлор, пентаммин: эс-дифосфат.

Непосредственно связанные с комплексообразователем атомы лигандов в случае надобности отмечаются значком ^ над их символами. Например, в формуле $[Cu(\hat{N}H_2CH_2C\hat{O}O)_2]$ показаны атомы аминоацетат-иона, связанные с ионом меди.

Заряд той или иной сложной частицы фиксируется добавлением к ее названию через апостроф слова катион или анион. Например,

$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ — кобальтал, пентаммин, акво'трикатион
$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ — феррал, пентацианат, нитрозил'дианион.

Пользуясь рассмотренными номенклатурами, можно однозначно назвать любое комплексное соединение.

Устойчивость комплексов. При диссоциации комплексного соединения внешняя сфера легко отщепляется от внутренней координационной сферы в виде свободных ионов. Следовательно, они связаны с комплексным ионом ионогенно. Связь между комплексообразователем и лигандами имеет неионогенный характер. Диссоциация комплексных соединений проходит по двум стадиям. Первая стадия — отщепление ионов внешней сферы:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Комплексные ионы различных соединений по устойчивости значительно различаются. К устойчивым комплексным ионам относят $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{4+}$ и др.

В растворах комплексных солей, содержащих эти ионы, последние практически не диссоциируют даже при действии на них сильных электролитов.

Другие комплексные ионы в растворе вторично диссоциируют. Вторая стадия:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3^0$$

К процессу диссоциации комплексного иона применим закон действующих масс, и состояние равновесия можно выразить с помощью константы диссоциации, например для первой ступени:

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[AgNH_3]^+[NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+},$$

для второй ступени:

$$[AgNH_3]^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3^0; \quad K_{[AgNH_3]^+} = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[AgNH_3]^+}.$$

Диссоциация комплекса идет лишь в незначительной степени и может быть охарактеризована общей константой диссоциации, ее называют константой нестойкости или константой распада комплекса, которая является произведением констант диссоциации по отдельным ступеням. Чем больше эта константа, тем сильнее комплекс диссоциирует и тем менее он устойчив. Например, $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5{,}8 \cdot 10^{-8}$, $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 8 \cdot 10^{-22}$, следовательно, $[Ag(CN)_2]^-$-ион является более устойчивым, чем ион $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Величину, обратную константе нестойкости, называют *константой образования* комплекса или *константой устойчивости*:

$$K_{уст} = 1/K_{нест}.$$

Электролитической диссоциации не подвергаются комплексные соединения-неэлектролиты ($[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и др.).

Числовые значения констант нестойкости могут быть использованы для вычисления концентрации свободных ионов комплексообразователя и лигандов в растворах комплексных соединений. Если эти концентрации известны, то путем математических вычислений можно выяснить, каким реагентом эти ионы могут быть осаждены в виде малорастворимых соединений или связаны в виде малодиссоциированных веществ.

§ 8. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В АНАЛИЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Комплексные соединения широко используют для обнаружения многих катионов. Органические соединения, в молекуле которых содержится группа $=CHOH$ (лимонная, винная кислоты, различные сахара и т. п.), образуют комплексы со многими катионами. Поэтому ионы, входящие в состав комплекса, не могут быть обнаружены, и результаты анализа получаются неверными. Вследствие этого, приступая к анализу, необходимо удалить органические вещества из раствора. Но образование комплексов может и облегчить анализ неорганических веществ.

Почти для всех катионов имеются чувствительные реагенты, образующие с катионами соединения, имеющие характерные свойства. Например, ионы никеля образуют характерное розовое соединение с диметилглиоксимом. Ионы кобальта образуют нерастворимое комплексное соединение $Co[Hg(NCS)_4]$ синего цвета. Ионы железа(III) обнаруживают по образованию синего осадка берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ или растворимых тиоцианатных комплексов различного состава. Ионы меди обнаруживают по образованию бурого осадка $Cu_2[Fe(CN)_6]$ или синего аммиачного растворимого комплекса $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и др.

Большое практическое значение в анализе имеет связывание мешающих ионов (Fe^{3+}, Cu^{2+} и др.) в прочные комплексы, так называемая маскировка. Это дает возможность обнаруживать многие ионы дробным путем. Например, в присутствии ионов Fe^{3+} трудно обнаружить некоторые другие ионы, например Co^{2+}. Поэтому ионы Fe^{3+} связывают в прочный комплекс прибавлением лимонной, винной или фосфорной кислот, а также фторида аммония. Железо(III) образует прочные комплексы типа $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$, и концентрация Fe^{3+} в растворе сильно понижается.

При обнаружении ионов Cu^{2+} в присутствии ионов Cd^{2+} применяют цианид калия для получения комплексов $[Cu(CN)_4]^{2-}$

и $[Cd(CN)_4]^{2-}$. Концентрация ионов Cu^{2+} в растворе сильно понижается, так как комплекс $[Cu(CN)_4]^{2-}$ более прочный, чем $[Cd(CN)_4]^{2-}$, и при действии сероводорода выпадает желтый осадок сульфида кадмия.

При прибавлении глицерина к раствору смеси ионов IV и V аналитических групп образуются комплексы с ионами Cu^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, которые легко разлагаются щелочами. В этих условиях ионы Cd^{2+} не образуют комплекса с глицерином.

В результате комплексообразования изменяются кислотно-основные свойства соединений. Например, при связывании анионов слабой кислоты в комплекс ослабляется связь их с ионами H^+ и образуется более сильная кислота, чем исходная. Ионы магния связывают $C_2O_4^{2-}$-ионы в комплекс и тем самым значительно усиливают кислотные свойства щавелевой кислоты. В присутствии глицерина, глюкозы и других веществ усиливаются кислотные свойства борной кислоты.

Фторид-ионы образуют прочный комплекс с ионами Al^{3+} в виде $[AlF_6]^{3-}$ и тем самым препятствуют образованию гидроксида алюминия. Это приводит к уменьшению гидролиза солей алюминия.

С помощью комплексообразования можно изменять окислительно-восстановительные свойства соединений, входящих в комплекс. Этим приемом часто пользуются в анализе неорганических веществ. Например, химическая активность окислителя ионов Fe^{3+} уменьшается вследствие понижения его концентрации в растворе при связывании ионов Fe^{3+} фторидом до образования комплекса $[FeF_6]^{3-}$. В присутствии фторида ионы Fe^{3+} теряют способность окислять I^- до I_2.

В присутствии избытка молибденовой кислоты, образующей с щавелевой кислотой комплекс, восстановительная способность последней понижается и перманганат калия ее не окисляет.

Комплексообразование дает возможность перевести некоторые малорастворимые соединения в раствор. Например, AgCl нерастворим в кислотах, однако его очень легко можно растворить в NH_4OH. При этом образуются комплексные ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$. Осадок Hg_2Cl_2 легко растворим в избытке KI с образованием комплексных $[HgI_4]^{2-}$-ионов и ртути. Подобных примеров можно привести много. Все они показывают большое значение образования комплексных соединений в анализе неорганических веществ.

§ 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В АНАЛИЗЕ

Химические процессы, при которых происходят изменения степеин окисления ионов, участвующих в реакциих, называются реакциими окисления — восстановления.

Многие элементы катионов III группы (Fe, Mn, Cr и др.) имеют в своих соединениях разную степень окисления и могут

отдавать или присоединять электроны. Следовательно, они являются окислителями или восстановителями. Чем сильнее окислитель, тем более слабый восстановитель им окисляется, и наоборот. Рассмотрим на примере взаимодействие группы окислителей с группой восстановителей.

1-й опыт. Нальем в 3 колбы по 20 мл растворов окислителей: соответственно 0,1 н. растворов $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и $Fe_2(SO_4)_3$. В каждую колбу прибавим по 1 мл концентрированного раствора серной кислоты (среда) и затем восстановитель: по 5 мл 5%-ного раствора KI. Во всех трех колбах выделяется иод. Окислители окислили иодид-ионы:

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow 2FeSO_4 + I_2 + K_2SO_4$$

2-й опыт. Повторяем предыдущий опыт, но вместо KI вводим бромид калия и содержимое в колбах нагреваем. Бром выделяется только при взаимодействии с $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$. При взаимодействии с $Fe_2(SO_4)_3$ бром не выделяется даже при кипячении. Следовательно, $Fe_2(SO_4)_3$ не способен окислять бромоводородную кислоту:

$$2KMnO_4 + 10KBr + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Br_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6KBr + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + KBr + N_2SO_4 \rightarrow \text{Реакция не происходит}$$

3-й опыт. Методика та же, что в предыдущих опытах, но вместо иодида и бромида калия берем хлорид натрия. Хлор выделяется только в колбе, содержащей окислитель $KMnO_4$:

$$2KMnO_4 + 10NaCl + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Cl_2 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$$

Отсюда вытекает, что наиболее сильным окислителем является $KMnO_4$, затем $K_2Cr_2O_7$ и самым слабым окислителем будет $Fe_2(SO_4)_3$. На основании приведенных опытов можно сделать вывод, что и восстановители бывают сильными и слабыми. Наиболее сильный восстановитель KI, затем KBr и наиболее слабый NaCl. Так как окислительная способность зависит от того, что входящий в состав молекул ион может присоединять электроны, а восстановительные свойства обусловлены способностью иона отдавать электроны, то MnO_4^--ион обладает большей способностью присоединять электроны, чем $Cr_2O_7^{2-}$- и Fe^{3+}-ионы, и соответственно I^--ион легче отдает электроны, чем Br^-- и Cl^--ионы.

Окислительно-восстановительные потенциалы или редокс-потенциалы. Интенсивность присоединения или отдачи электронов различными ионами измеряется окислительно-восстановительным (редокс-) потенциалом.

Редокс-потенциал определяют электрометрическими методами. Чем больше редокс-потенциал данного вещества, тем интенсивнее его окисляющее действие, а чем меньше потенциал, тем интенсивнее восстанавливающее действие данного вещества.

При погружении электрода в раствор окислителя или восстановителя он отдает или принимает электроны. Электрод будет заряжаться положительно или отрицательно до определенного потенциала, уравновешивающего стремление электронов к перераспределению, причем положительный заряд электрода становится тем выше, чем сильнее окислительные свойства раствора. Потенциал, до которого заряжается электрод при погружении его в данный раствор, является мерой окислительной активности последнего. Его называют *электродным окислительным потенциалом* раствора.

Обычно раствор содержит окислитель и восстановитель. Например, восстановитель ион Fe^{2+} всегда содержит примесь образующихся ионов Fe^{3+}, обладающих свойствами окислителя, и т. д., поэтому правильнее считать потенциалы окислительно-восстановительных пар Fe^{3+}/Fe^{2+}, $Cl_2/2Cl^-$, MnO_4^-/Mn^{2+} и др. Чем сильнее указанный окислитель в паре, тем слабее должен быть восстановитель и наоборот. Например, Cl_2 является сильным окислителем, легко присоединяет электроны, превращаясь в слабый восстановитель Cl^-.

Значение окислительно-восстановительного потенциала зависит от природы окислителя и восстановителя, от их концентраций и температуры. Если концентрации одинаковы, то полученные редокс-потенциалы называют *стандартными* и обозначают через φ^0. Определение абсолютных значений окислительно-восстановительных потенциалов отдельных пар невозможно. Практически стандартный редокс-потенциал пары определяют по сравнению со стандартной парой, т. е. со стандартным водородным электродом, путем определения электродвижущей силы (ЭДС), полученного гальванического элемента (т. е. разность редокс-потенциалов обеих пар).

Стандартный водородный электрод — это пара $2H^+/H_2$ при концентрации, точнее активности ионов H^+, равной 1 моль/л, и нормальном давлении.

Схема прибора для определения стандартного окислительно-восстановительного потенциала приведена на рис. 17.

В сосуд *2* помещают 1 М раствор H_2SO_4, в него погружают платиновый электрод, покрытый слоем мелкораздробленной платины — платиновой черни *1*. Химически чистый водород пропускают по трубке *3* в раствор серной кислоты. Водород сорбируется мелкораздробленной платиной, а поэтому электрод действует так, будто он состоит из водорода.

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю при любой температуре.

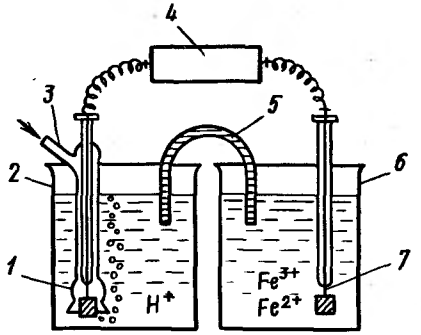


Рис. 17. Схема прибора для определения стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+}:

1 — платинированный платиновый электрод; *2, 6* — стаканы; *3* — трубка для пропускания водорода; *4* — потенциометр; *5* — электролитический ключ; *7* — платиновый электрод

При определении стандартного окислительно-восстановительного потенциала любой пары, например Fe^{3+}/Fe^{2+}, ее комбинируют со стандартным водородным электродом и получают гальванический элемент.

В сосуд *6* помещают смесь из равных объемов растворов одинаковой молярной концентрации (активности), равной единице, растворов $FeCl_3$ и $FeCl_2$. В стакан опускают индикаторный электрод — гладкую платиновую пластинку *7*. Сосуды соединяют U-образной трубкой *5* (электролитический ключ), в которую помещен раствор KCl и агар-агар или желатин. По трубке ионы диффундируют из одного сосуда в другой. Оба электрода соединяют проводником, включив в цепь потенциометр *4*, которым измеряют ЭДС полученного гальванического элемента.

Работа гальванического элемента идет следующим образом. Стандартный водородный электрод является катодом (отрицательный полюс), пара Fe^{3+}/Fe^{2+} является анодом (положительный полюс). На катоде молекулы H_2 отдают электроны платине, сами заряжаются положительно по схеме:

$$H_2 - 2e^- = 2H^+$$

Освобождающиеся электроны идут по проводнику к аноду, где их присоединяют ионы Fe^{3+}, восстанавливаясь до ионов Fe^{2+}:

$$2Fe^{3+} + 2e^- = 2Fe^{2+}$$

Сложив оба уравнения, получим общее уравнение реакции в цепи:

$$H_2 + 2Fe^{3+} \rightleftarrows 2H^+ + 2Fe^{2+}$$

ЭДС этого элемента равна +0,77 В. Она представляет собой разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов обеих пар, т. е.

$$E_1 = \varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \varphi^0_{2H^+/H_2} = +0{,}77\ В;$$

так как φ_{2H^+/H_2} условно принят за нуль, $\varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77$ В.

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар приводятся в справочных таблицах. Знак плюс показывает, что данная пара при комбинировании ее со стандартным водородным электродом играет роль положительного полюса. Если же она является отрицательным полюсом (т. е. при работе элемента отдает электроны ионам H^+, восстанавливая их до H_2), то потенциал ее считается отрицательным.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+}, равный +0,77 В, является мерой стремления ионов Fe^{3+} отнять электроны у молекул H_2, т. е. окислить их до ионов $2H^+$. $\varphi^0_{Cl_2/2Cl} = +1{,}36$ В, следовательно, окислительная активность Cl_2 больше, чем ионов Fe^{3+}, а хлорид-ионы Cl^- являются более слабым восстановителем, чем ионы Fe^{2+}.

Чем больше стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является ее окисленная форма и тем более слабым восстановителем — восстановленная форма. К сильным окислителям относят F_2, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$. Их стандартные потенциалы соответственно равны +2,87 В; +1,51 В (кислая среда); +1,33 В (кислая среда). Отнятие электронов у F^--ионов может быть осуществлено только путем электролиза.

К сильным восстановителям относят щелочные, щелочноземельные металлы, алюминий, цинк, железо(II) и др.

При комбинировании двух окислительно-восстановительных пар более сильный окислитель отнимает электроны у более сильного восстановителя, причем образуются более слабые восстановители и окислители. Например, имеем две пары: $Cl_2/2Cl^-$ и Fe^{3+}/Fe^{2+}, φ^0 соответственно равен +1,36 и 0,77 В. Реакции пройдут между этими парами в направлении

$$Cl_2 + 2Fe^{2+} = 2Cl^- + 2Fe^{3+}$$

В результате реакции образуются более слабые восстановитель Cl^- и окислитель Fe^{3+}.

Окислители с большим стандартным потенциалом способны окислять любой восстановитель с меньшим стандартным потенциалом. Точно так же восстановители с меньшим потенциалом способны восстанавливать окислители с большим потенциалом.

Например, MnO_4^--ионы ($\varphi^0 = +1{,}51$ В) окисляют Cl^--, Br^--, Fe^{2+}-, Sn^{2+}-ионы; $Cr_2O_7^{2-}$ ($\varphi^0 = +1{,}33$ В) окисляют те же восстановители, кроме ионов Cl^- ($\varphi^0 = 1{,}36$ В), стандартный потенциал которого больше, чем у $Cr_2O_7^{2-}$-ионов.

Это правило позволяет предвидеть направление течения окислительно-восстановительных реакций, выбирать окислители и восстановители для каждого случая. Необходимо учитывать влияние концентраций отдельных компонентов соответствующих пар на окислительно-восстановительный потенциал, иначе можно прийти к ошибочным заключениям.

Влияние концентрации и реакции среды. Зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом φ данной пары и концентрациями (точнее активностями) окисленной (Ок) и вос-

становленной (Вос) форм выражается уравнением Нернста, выведенным на основе законов термодинамики:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]},$$

где R — молярная газовая постоянная, равная 8,313 Дж/(моль · К); T — абсолютная температура, К; n — число электронов (отдаваемых или присоединяемых); F — постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль).

Если от натуральных логарифмов перейти к десятичным, то для комнатной температуры (20° С) получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]}.$$

По уравнению Нернста можно рассчитать окислительно-восстановительный потенциал пары при любых соотношениях концентраций окислителя и восстановителя.

Для пары Sn^{4+}/Sn^{2+}, где $n=2$; $\varphi^\circ_{Sn4+/Sn2+} = 0{,}15$В, следовательно,

$$\varphi_{Sn4+/Sn2+} = 0{,}15 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}.$$

Для пары Fe^{3+}/Fe^{2+}, где $n=1$, $\varphi^\circ_{Fe3+/Fe2+} = +0{,}77$В, если концентрация $Fe^{3+} = 1$ моль/л, а концентрация $Fe^{2+} = 0{,}01$ моль/л. Тогда

$$\varphi_{Fe3+/Fe2+} = 0{,}77 + 0{,}058 \lg \frac{1}{10^{-2}} = 1{,}002\text{В}.$$

При сравнении со стандартным потенциалом $\varphi^\circ_{Fe3+/Fe2+}$ видим, что концентрация веществ сильно изменяет окислительно-восстановительный потенциал данной пары.

Для пары $Cl_2/2Cl^-$

$$\varphi_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}.$$

Стехиометрические коэффициенты, не равные единице, входят в уравнение Нернста в качестве показателей степени для соответствующих концентраций.

Для пары Ag^+/Ag, где один из компонентов практически нерастворимое в воде вещество (Ag),

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0{,}799 + \frac{0{,}058}{1} \lg [Ag^+].$$

Концентрация серебра является величиной постоянной и потому в выражение $\varphi_{Ag^+/Ag}$ не входит.

При превращении окисленных форм анионов кислородсодержащих кислот в восстановленную реакции протекают при участии ионов H^+:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

В этом случае уравнение Нернста принимает следующий вид:

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]},$$

где $\varphi^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$В;

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = \varphi^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2},$$

где $\varphi^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = +1{,}33$В.

Концентрация ионов водорода сильно влияет на окислительно-восстановаительный потенциал раствора, а следовательно, и на его окислительную активность.

Таким образом, если концентрации отдельных компонентов окислительно-восстановительных пар и среду раствора изменять, то будут меняться и их окислительно-восстановительные потенциалы. Может получиться даже так, что пара с бóльшим стандартным окислительно-восстановительным потенциалом будет иметь в результате такого изменения меньший потенциал, чем другая пара с меньшим стандартным потенциалом. Направление реакции может стать в таком случае обратным.

Изменение направления реакции иногда требует незначительного изменения концентрации какого-либо из реагирующих ионов или pH среды.

Так, для реакции

$$2Pb^{2+} + Sn \rightarrow 2Pb + Sn^{4+}$$

которой соответствует разность стандартных потенциалов 0,01В, достаточно понизить концентрацию ионов Pb^{2+} по сравнению с концентрацией ионов Sn^{4+} примерно в 10 раз, чтобы реакция пошла в обратном направлении:

$$2Pb + Sn^{4+} \rightarrow 2Pb^{2+} + Sn$$

Пользуясь таблицей стандартных потенциалов, можно предвидеть направление окислительно-восстановительных реакций, а также иметь возможность выбирать соответствующие окислители и восстановители для проведения любого окислительно-восстановительного процесса. При этом необходимо учитывать влияние концентраций отдельных компонентов соответствующих пар на окислительно-восстановительный потенциал. Если не учитывать это влияние, то можно прийти к ошибочным результатам анализа.

Насколько огромно влияние среды, т. е. концентрации ионов H^+, на ход окислительно-восстановительных реакций, видно из следующих примеров.

При действии окислителя KNO_2 на восстановитель KI в нейтральной среде изменений не наблюдается. При действии KNO_2 на KI в кислой среде происходит бурная реакция с выделением газа:

$$2KNO_2 + 2KI + 4HCl = I_2 + 2NO\uparrow + 4KCl + 2H_2O$$

При окислении перманганатом одного и того же восстановителя образуются разные продукты реакции. Например, при окислении сульфита натрия в водной среде образуется MnO_2, в щелочной среде MnO_4^{2-}-ионы и в кислой среде ионы Mn^{2+}. Реакции протекают по уравнениям:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 2Na_2SO_4 + 2KOH$$

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Окислительно-восстановительные реакции широко используют в анализе неорганических веществ. В качественном анализе с их помощью отделяют ионы друг от друга и обнаруживают присутствие ионов в растворе. В количественном анализе на них основаны оксидиметрические методы титриметрии.

§ 10. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ. ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАГЕНТА

К III аналитической группе катионов относятся Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и др. Большинство соединений катионов III группы малорастворимо в воде и многие из них окрашены. В водных растворах бесцветны ионы Al^{3+} и Zn^{2+}. Растворы солей Fe^{3+} имеют желтую окраску, Fe^{2+} — бледно-зеленую, Mn^{2+} — бледно-розовую, а разбавленные растворы бесцветны, Cr^{3+} — зеленую или фиолетовую, растворы хроматов — желтую, дихроматов — оранжевую. К малорастворимым солям в воде относят сульфиды, фосфаты, цианиды, гексацианоферраты, карбонаты и др. Хорошо растворяются в воде сульфаты, хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, ацетаты, роданиды.

Катионы данной группы образуют слабые основания, малорастворимые в воде. Соли их в водных растворах подвергаются гидролизу, соли, образованные сильными кислотами, имеют кислую реакцию. Соли ионов Al^{3+}, Fe^{3+} и Cr^{3+}, образованные слабыми кислотами, гидролизуются практически полностью. Катионы Al^{3+}, Zn^{2+} и Cr^{3+} образуют амфотерные гидроксиды. Амфотерные свойства гидроксидов алюминия, хрома(III) и цинка используют при анализе для отделения от большинства других

катионов третьей группы. Часто в растворы солей для подавления гидролиза прибавляют кислоты.

Сульфиды катионов III группы в отличие от сульфидов катионов I и II групп малорастворимы в воде, но растворяются в кислотах в отличие от сульфидов IV и V групп.

Заряд ионов постоянный только у ионов Al^{3+} и Zn^{2+}, как у элементов с законченными 8- и 18-электронными слоями. Остальные элементы высших групп периодической системы имеют недостроенные 18-электронные соли и находятся в растворе в нескольких степенях окисления. Ионы Mn^{3+} и Cr^{2+} весьма неустойчивы и легко превращаются в ионы Mn^{2+} и Cr^{3+}.

При анализе катионов III группы широко применяют окислительно-восстановительные реакции, например MnO_4^--, CrO_4^{2-}-, $Cr_2O_7^{2-}$-, Fe^{3+}-ионы, являясь окислителями, восстанавливаются до ионов с низшей степенью окисления. В свою очередь, указанные ионы низших степеней окисления могут быть переведены в высшие степени окисления.

Катионы больших периодов периодической системы Д. И. Менделеева, такие, как Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, проявляют способность к образованию комплексных аммиаков $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$. Большое значение имеет образование комплексных цианидов, тиоцианатов, ртутьтиоцианатов при обнаружении катионов Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}. Широко используют для анализа реакции образования комплексов с органическим основанием пиридином, диметилглиоксимом, α-нитрозо-β-нафтолом, ализарином, дитизоном, арсеназо.

Осаждение III группы катионов проводят с помощью группового реагента $(NH_4)_2S$ в слабощелочной среде. Соль $(NH_4)_2S$ является солью, образованной из аниона слабой кислоты и катиона слабого основания. Она гидролизуется в водном растворе с образованием NH_4^+-, HS^--, OH^--, S^{2-}-ионов:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_4OH$$

$$NH_4HS + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H_2S$$

Действие $(NH_4)_2S$ на катионы III аналитической группы различно. При осаждении ионов Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} выделяются осадки сульфидов:

$$2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S = Fe_2S_3\downarrow + 6NH_4Cl$$

При растворении Fe_2S_3 в растворе HCl ионы Fe^{3+} частично восстанавливаются до Fe^{2+} и выпадает свободная сера:

$$Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + S\downarrow + 2H_2S\uparrow$$

При действии $(NH_4)_2S$ на двухзарядные ионы реакции протекают по уравнению

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = ZnS\downarrow + 2NH_4Cl$$

При осаждении ионов Al^{3+} и Cr^{3+} выпадают осадки гидроксидов $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$. Осаждение ионов Al^{3+} и Cr^{3+} в виде гидроксидов связано с тем, что они менее растворимы, чем их сульфиды. Произведение растворимости $Al(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$ достигается раньше, чем произведение растворимости их сульфидов, и гидроксиды выпадают в осадок. Осадки сульфидов и гидроксидов катионов III группы хорошо растворимы в кислотах. Осаждение всех катионов III группы достигается при $pH \approx 9$. Раствор NH_4OH и NH_4Cl является аммонийной буферной смесью с pH 9,25. Ввиду того, что катионы III аналитической группы гидролизуются в водном растворе и имеют $pH < 7{,}00$, необходимо поддерживать практически постоянно значение $pH \approx 9$. Для нейтрализации кислот, образованных вследствие гидролиза солей, расходуется большое количество $(NH_4)_2S$:

$$(NH_4)_2S + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + H_2S\uparrow$$

При этом pH раствора сильно снижается и осаждение проходит не полностью. Кроме того, растворы $(NH_4)_2S$ часто содержат полисульфиды типы $(NH_4)_2S_2$ или $(NH_4)_2SO_4$, образующиеся в результате реакции окисления $(NH_4)_2S$ кислородом воздуха, а также $(NH_4)_2CO_3$ в результате поглощения из воздуха CO_2. При действии кислот на $(NH_4)_2S_2$ выделяется сера:

$$(NH_4)_2S_2 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + H_2S\uparrow + S\downarrow$$

Сера затрудняет проведение анализа катионов III группы.

Перед осаждением III группы необходимо проверить реактив $(NH_4)_2S$ на его взаимодействие с катионами второй группы. Если образуется осадок, то в растворе могут быть сульфаты или карбонаты катионов II группы, образующиеся с возможно присутствующими SO_4^{2-}- и CO_3^{2-}-ионами. Это нежелательно и приводит к потере катионов второй группы.

Повышение pH раствора с помощью только одного раствора NH_4OH нежелательно, так как при $pH > 9{,}30$ осаждаются ионы Mg^{2+} в виде гидроксида магния, а амфотерные гидроксиды алюминия и хрома растворяются с образованием AlO_2^-- и CrO_2^-- или $[Al(OH)_4]^-$- и $[Cr(OH)_4]^-$-ионов, которые вместе с ионами I и II групп остаются в растворе. Поэтому добавление к NH_4OH достаточного количества NH_4Cl обеспечивает постоянное значение $pH \approx 9$ и способствует полному осаждению всех катионов III группы. NH_4Cl играет также роль электролита-коагулянта, способствующего коагуляции коллоидных растворов сульфидов, особенно NiS. Кроме того, во избежание образования коллоидного раствора осаждение катионов проводят при нагревании.

Таким образом, осаждение III аналитической группы катионов проводят групповым реагентом $(NH_4)_2S$ в присутствии буферной смеси NH_4OH и NH_4Cl при $pH \approx 9$ из раствора, нагретого до 60—70° С.

Действие группового реагента на отдельные катионы III аналитической группы проводят следующим образом.

1. Осаждение сульфидов Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}. В пробирки вносят по 2 капли растворов солей указанных ионов и прибавляют к ним по 2—3 капли растворов $(NH_4)_2S$, NH_4OH и NH_4Cl. Выпадают осадки сульфидов различной окраски:

$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Fe_2S_3\downarrow$ (осадок черного цвета)

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$ (осадок черного цвета)

$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS\downarrow$ (осадок телесного или зеленоватого цвета в зависимости от условий осаждения)

$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$ (осадок белого цвета)

Осадки легко растворяются в разбавленных кислотах:

$$Fe_2S_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2S\uparrow$$

$$FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S\uparrow$$

Выделившийся сероводород частично восстанавливает ионы Fe^{3+} до ионов Fe^{2+} с образованием белой мути в результате выделения серы:

$$Fe_2S_3 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H_2S\uparrow$$

2. Осаждение сульфидов Co^{2+} и Ni^{2+}. Осаждение ионов проводят так же, как и в первом случае:

$$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS\downarrow$$

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS\downarrow$$

Выпадают осадки CoS и NiS черного цвета. Сульфиды никеля и кобальта отличаются от других сульфидов катионов III группы нерастворимостью их в разбавленной HCl. При первом соприкосновении CoS и NiS с разбавленной HCl они находятся в модификации наиболее растворенного состояния и отделить их от катионов III группы затруднительно. Через некоторое время они превращаются в другие модификации и растворимость в HCl утрачивается. Сульфиды никеля и кобальта рекомендуется растворять в «царской водке»:

$$3NiS + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3NiCl_2 + 4H_2O + 3S\downarrow + 2NO\uparrow$$

Кроме того, они хорошо растворяются в разбавленных кислотах HCl и H_2SO_4 в присутствии окислителя пероксида водорода:

$$NiS + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + 2H_2O + S\downarrow$$

Для растворения малорастворимых сульфидов никеля и кобальта, образуемых в результате старения осадка, применяют реактив Комаровского (смесь H_2O_2 с CH_3COOH). Растворение ведут при нагревании:

$$NiS + H_2O_2 + 2CH_3COOH \rightarrow Ni(CH_3COO)_2 + 2H_2O + S\downarrow$$

Сульфиды никеля и кобальта хорошо растворимы в окислителе 6 М растворе азотной кислоты при нагревании. Реакция ускоряется при добавлении нескольких кристаллов KNO_2 или $NaNO_2$:

$$3CoS + 8HNO_3 \rightarrow 3Co(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

3. Осаждение групповым реагентом ионов Al^{3+} и Cr^{3+}. При действии на соли алюминия и хрома групповым реагентом $(NH_4)_2S$ в присутствии буферной смеси $NH_4OH + NH_4Cl$ по методике, приведенной в первом опыте, выпадают осадки гидроксидов $Al(OH)_3$ (белого цвета) и $Cr(OH)_3$ (серо-фиолетового или серо-зеленого цвета):

$$3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightleftarrows 6NH_4OH + 3H_2S\uparrow$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \rightleftarrows 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

Гидроксиды алюминия и хрома хорошо растворимы в разбавленных кислотах.

При осаждении катионов III аналитической группы необходимо соблюдать следующие условия:

1. Проводить осаждение свежеприготовленным раствором $(NH_4)_2S$.

2. Избегать разбавления водой растворов, находящихся над осадком.

3. Групповой реагент $(NH_4)_2S$ вводить в небольшом избытке для достижения полноты осаждения.

4. Не оставлять на длительное время осадок сульфидов в соприкосновении с воздухом. Сульфиды никеля, кобальта и железа могут окисляться кислородом воздуха и частично переходить в растворимые сульфаты:

$$NiS + 2O_2 \rightarrow NiSO_4$$

Кроме того, образуются нерастворимые оксиды:

$$3MnS + 2O_2 \rightarrow Mn_3O_4 + 3S\downarrow$$

5. Проводить осаждение при нагревании до 60—70° С и в присутствии аммонийной буферной смеси при $pH \approx 9$.

Присутствие в растворе NH_4Cl препятствует образованию коллоидных растворов и выделению гидроксида магния, если в исследуемом растворе содержатся катионы I аналитической группы.

§ 11. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Al^{3+}

1. Гидроксиды KOH, NaOH образуют с ионами Al^{3+} белый аморфный осадок тригидроксида алюминия:

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

Тригидроксид алюминия является амфотерным соединением, поэтому при действии кислот и щелочей осадок растворяется:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

В первой реакции проявляются основные свойства тригидроксида алюминия, во второй — кислотные. Тригидроксид алюминия в избытке щелочи образует комплексные ионы:

$$2Al(OH)_3 + 2OH^- = 2[Al(OH)_4]^-$$

2. Гидроксид аммония NH_4OH образует с ионами Al^{3+} белый аморфный осадок тригидроксида алюминия:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

Действуя смесью NH_4OH и NH_4Cl, можно обнаружить ионы Al^{3+} в присутствии солей Zn^{2+}, дигидроксид которого при этом в осадок не выпадает, так как образуется растворимое комплексное соединение цинка (см. § 14).

3. Карбонаты Na_2CO_3 и K_2CO_3 образуют с ионами Al^{3+} белый аморфный осадок тригидроксида алюминия. OH^--Ионы получаются в результате гидролиза карбонатов, концентрация их достаточна для осаждения ионов Al^{3+}:

$$3Na_2CO_3 + 2AlCl_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$$

4. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с ионами Al^{3+} белый осадок фосфата алюминия $AlPO_4$:

$$AlCl_3 + 2Na_2HPO_4 = AlPO_4\downarrow + NaH_2PO_4 + 3NaCl$$

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

5*. Алюминон с гидроксидом $Al(OH)_3$ образует лак красного цвета. К 2—3 каплям соли алюминия в присутствии CH_3COOH добавляют 1—2 капли 0,01%-ного раствора алюминона и нагревают на водяной бане. Затем добавляют раствор NH_4OH до слабощелочной реакции и 2 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Выпадают красные хлопья алюминиевого лака.

6. Ализарин (1,2-диоксиантрахинон) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ способствует образованию алюминиевого лака. На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю раствора соли алюминия. Держат бумагу 1—2 мин над концентрированным раствором NH_4OH. Затем проводят по пятну свежеприготовленным раствором ализарина и снова держат над концентрированным раствором NH_4OH. Осторожно подсушивают бумагу над горелкой. Розовое (но не фиолетовое) пятно указывает на присутствие ионов Al^{3+} в виде алюминиевого лака, нерастворимого в уксусной кислоте.

§ 12. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Fe^{3+}

1. Гидроксиды NaOH или KOH и гидроксид аммония NH_4OH образуют с ионами Fe^{3+} красно-бурый осадок тригидроксида железа $Fe(OH)_3$:

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

Тригидроксид железа растворяется в кислотах:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$

В избытке щелочи осадок нерастворим, так как тригидроксид железа не обладает амфотерными свойствами.

2. Тиоцианат аммония NH_4NCS или калия KNCS образует с ионами Fe^{3+} тиоцианат железа $Fe(NCS)_3$, окрашивающий раствор в темно-красный цвет:

$$FeCl_3 + 3KNCS \rightarrow Fe(NCS)_3 + 3KCl$$

3*. Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с ионами Fe^{3+} темно-синий осадок берлинской лазури:

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

Осадок разлагается в щелочах, поэтому реакцию следует проводить в кислой среде. В присутствии оксалатов осадок не выпадает, а появляется только синее окрашивание.

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

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

Проведению реакции препятствуют окислители, окисляющие $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$, и восстановители, восстанавливающие ионы Fe^{3+} до ионов Fe^{2+}.

§ 13. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Fe^{2+}

1. Гидроксиды KOH или NaOH и гидроксид аммония образуют с ионами Fe^{2+} зеленый осадок дигидроксида железа:

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

Осадок растворим только в кислотах, так как $Fe(OH)_2$ не обладает амфотерными свойствами.

2*. Гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ образует с ионами Fe^{2+} синий осадок турнбулевой сини:

$$FeCl_2 + KCl + K_3[Fe(CN)_6] = FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6]$$
$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$$

Состав осадка турнбулевой сини совпадает с составом берлинской лазури, но меняется в зависимости от условий осаждения, а также включает ионы K^+.

3. Пероксид водорода H_2O_2 образует с ионами Fe^{2+} в щелочной среде при нагревании красно-бурый осадок $Fe(OH)_3$:

$$2FeSO_4 + 4NaOH + H_2O_2 = 2Fe(OH)_3\downarrow + 2Na_2SO_4$$

4. Окисление ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} легко осуществляется при нагревании с 1—3 каплями H_2O_2 или HNO_3:

$$3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 \rightarrow 3Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

§ 14. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Zn^{2+}

1. Гидроксиды NaOH или KOH образуют с ионами Zn^{2+} белый аморфный осадок дигидроксида цинка:

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

Осадок растворяется в кислотах и щелочах:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Дигидроксид цинка является амфотерным соединением: в первой реакции проявляются его основные свойства, во второй — кислотные. В водном растворе образуются комплексные ионы:

$$ZnO_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

2. Гидроксид аммония NH_4OH образует с ионами Zn^{2+} осадок дигидроксида $Zn(OH)_2$:

$$ZnCl_2 + 2NH_4OH = Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

В избытке NH_4OH дигидроксид цинка растворяется, образуя комплексное соединение:

$$Zn(OH)_2 + 6NH_4OH = [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

К 3—4 каплям раствора соли цинка прибавляют по каплям раствор аммиака. Сначала образуется осадок, который в избытке аммиака растворяется.

3. Сероводород H_2S образует с ионами Zn^{2+} белый аморфный осадок сульфида цинка:

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS\downarrow + H_2SO_4$$

Сульфид цинка растворим в сильных кислотах. Осаждение может быть осуществлено при $pH > 2$. Вместо сероводорода для осаждения ZnS можно использовать $(NH_4)_2S$ в уксуснокислой среде. Для укрупнения осадка сульфида цинка осаждение его лучше проводить при нагревании в уксуснокислом растворе.

Осаждение сероводородом нужно вести в отсутствие окислителей, они могут окислить S^{2-}-ионы в серу и замаскировать осадок ZnS. Осадок ZnS растворяют в концентрированной HCl (добавляют ее по каплям). Растворение осадка указывает на присутствие ионов Zn^{2+}.

4*. Тетратиоцианомеркуриат аммония $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$ в присутствии следов $CoCl_2$ образует с ионами Zn^{2+} бледно-голубой или синий осадок (смешанные кристаллы обоих соединений) в зависимости от количества цинка. В пробирку с 2—3 каплями 0,02%-ного раствора $CoCl_2$ прибавляют равный объем раствора $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$ и 2 капли раствора соли цинка. При трении о стенки пробирки стеклянной палочкой выпадает осадок:

$$CoCl_2+(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]=Co[Hg(NCS)_4]\downarrow+2NH_4Cl$$

$$ZnSO_4+(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]=Zn[Hg(NCS)_4]\downarrow+(NH_4)_2SO_4$$

Ионы Co^{2+} с $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$ образуют синий осадок, который с осадком $Zn[Hg(NCS)_4]$ белого цвета дает смешанные бледно-голубые кристаллы.

§ 15. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Cr^{3+}

1. Гидроксиды KOH и NaOH образуют с ионами Cr^{3+} осадок серо-фиолетового или серо-зеленого цвета:

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

Тригидроксид хрома — амфотерное соединение, он растворяется в кислотах и щелочах:

$$Cr(OH)_3+3HCl=CrCl_3+3H_2O$$

$$Cr(OH)_3+NaOH=NaCrO_2+2H_2O$$

Растворы хромитов $NaCrO_2$ и $KCrO_2$ окрашены в зеленый цвет, при кипячении они гидролизуются с образованием $Cr(OH)_3$:

$$NaCrO_2+2H_2O\rightleftarrows Cr(OH)_3\downarrow+NaOH$$

В действительности в водном растворе образуются комплексные ионы:

$$CrO_2^-+2H_2O=[Cr(OH)_4]^-$$

2. Пероксид водорода в щелочной среде окисляет Cr(III) до Cr(VI):

$$2NaCrO_2+3H_2O_2+2NaOH=2Na_2CrO_4+4H_2O$$

К 2—3 каплям раствора соли хрома (III) прибавляют 4—5 капель 2 н. раствора NaOH, 2—3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода и нагревают на водяной бане несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора не перейдет в желтую.

3*. Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в кислой среде окисляет Cr(III) до Cr(VI):

$$Cr_2(SO_4)_3+3(NH_4)_2S_2O_8+7H_2O=(NH_4)_2Cr_2O_7+2(NH_4)_2SO_4+7H_2SO_4$$

Составляют окислительную смесь: несколько кристаллов $(NH_4)_2S_2O_8$, несколько капель воды, 2 капли раствора $AgNO_3$ (катализатор), 2—3 капли 2 н. раствора H_2SO_4. Добавляют 5—6 капель соли хрома $Cr_2(SO_4)_3$ или $Cr(NO_3)_3$, затем осторожно кипятят 5—6 мин на горелке. Раствор имеет желтую окраску.

4*. Перманганат калия $KMnO_4$ в кислой среде окисляет Cr(III) до Cr(VI):

$$Cr_2(SO_4)_3+2KMnO_4+5H_2O=2MnO(OH)_2\downarrow+K_2Cr_2O_7+3H_2SO_4$$

К 5—6 каплям раствора соли хрома (III) добавляют 3 капли 2 н. раствора H_2SO_4, 5—6 капель раствора $KMnO_4$ и осторожно кипятят на горелке. Выпадает осадок марганцовистой кислоты H_2MnO_3, раствор над осадком имеет желтую окраску.

5. Соли тяжелых металлов Pb^{2+}, Ag^+ и Ba^{2+} образуют с CrO_4^{2-}-ионами в растворе, подкисленном уксусной кислотой, малорастворимые осадки:

$$Na_2CrO_4+Pb(NO_3)_2=\underset{\text{желтый}}{PbCrO_4}\downarrow+2NaNO_3$$

$$Na_2CrO_4+BaCl_2=\underset{\text{желтый}}{BaCrO_4}\downarrow+2NaCl$$

$$Na_2CrO_4+2AgNO_3=\underset{\text{кирпично-красный}}{Ag_2CrO_4}\downarrow+2NaNO_3$$

6*. Пероксид водорода образует с $Cr_2O_7^{2-}$-ионами в кислой среде надхромовую кислоту H_2CrO_6:

$$Cr_2O_7^{2-}+4H_2O_2+2H^+=2H_2CrO_6+3H_2O$$

К раствору дихромата, подкисленному H_2SO_4, добавляют 8—10 капель амилового спирта или диэтилового эфира и несколько капель H_2O_2. При этом образуется надхромовая кислота, которая при взбалтывании переходит в слой амилового спирта или другого органического растворителя, окрасив его в синий цвет. В водных растворах надхромовая кислота неустойчива, в среде органических растворителей устойчивость ее повышается.

§ 16. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Mn^{2+}

1. Гидроксиды NaOH и KOH образуют с ионами Mn^{2+} белый осадок $Mn(OH)_2$, буреющий на воздухе в результате образования H_2MnO_3:

$$Mn(NO_3)_2+2NaOH=Mn(OH)_2\downarrow+2NaNO_3$$

$$2Mn(OH)_2+O_2=2MnO(OH)_2\downarrow$$

Дигидроксидоксомарганец (IV) растворим в кислотах, но нерастворим в щелочах, так как не обладает амфотерными свойствами:

$$MnO(OH)_2 + 4HCl = MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2\uparrow$$

2. Висмутат натрия $NaBiO_3$ окисляет ионы Mn^{2+} до MnO_4^--ионов:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

К 1—2 каплям раствора соли марганца (II) добавляют 3—4 капли раствора HNO_3, 6—8 капель воды и вносят небольшое количество порошка $NaBiO_3$. После перемешивания центрифугируют, раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет за счет образования MnO_4^--ионов.

3. Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ окисляет ионы Mn^{2+} до MnO_4^--ионов:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Составляют окислительную смесь, как для обнаружения ионов Cr^{3+}, нагревают, вносят минимальное количество раствора соли марганца, не содержащего хлорид-ионов Cl^-, и перемешивают. Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет за счет MnO_4^--ионов.

4. Диоксид свинца PbO_2 окисляет ионы Mn^{2+} до MnO_4^--ионов:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

В пробирку помещают PbO_2 и несколько капель HNO_3 плотностью 1,2 г/см^3, нагревают, центрифугируют и добавляют 1—2 капли раствора соли марганца (II), перемешивают и снова нагревают. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

§ 17. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Co^{2+}

1. Гидроксиды NaOH и KOH образуют с ионами Co^{2+} осадок основной соли синего цвета:

$$CoCl_2 + NaOH = CoOHCl\downarrow + NaCl$$

При действии избытка щелочи и нагревании образуется дигидроксид кобальта розового цвета:

$$CoCl_2 + 2NaOH = Co(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Осадок растворим только в кислотах, так как $Co(OH)_2$ не обладает амфотерными свойствами. Дигидроксид кобальта на воздухе постепенно окисляется до тригидроксида кобальта темно-бурого цвета:

$$4Co(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Co(OH)_3\downarrow$$

К 3—4 каплям раствора соли Co^{2+} прибавляют 1 каплю раствора NaOH, образуется синий осадок CoOHCl, в избытке щелочи осадок становится розовым, так как образуется $Co(OH)_2$.

2. Гидроксид аммония NH_4OH образует с ионами Co^{2+} осадок основной соли CoOHCl, который в избытке NH_4OH растворяется с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета:

$$CoCl_2 + NH_4OH = CoOHCl\downarrow + NH_4Cl$$

$$CoOHCl + 7NH_4OH = [Co(NH_3)_6](OH)_2 + NH_4Cl + 6H_2O$$

К 3—4 каплям раствора соли Co^{2+} прибавляют 1 каплю раствора NH_4OH, образуется синий осадок CoOHCl; в избытке реактива осадок растворяется.

3. Тиоцианат аммония NH_4NCS с ионами Co^{2+} образует комплексное соединение синего цвета:

$$Co(NO_3)_2 + 2NH_4NCS \rightleftarrows Co(NCS)_2 + 2NH_4NO_3$$

$$Co(NCS)_2 + 2NH_4NCS \rightleftarrows (NH_4)_2[Co(NCS)_4]$$

К 3—4 каплям раствора соли Co^{2+} прибавляют 10—12 капель насыщенного раствора тиоцианата аммония, несколько кристаллов твердой соли и 6—8 капель амилового спирта. В его присутствии чувствительность реакции повышается. Образовавшиеся $[Co(NCS)_4]^{2-}$-ионы окрашивают кольцо амилового спирта в интенсивно синий цвет.

4. α-Нитрозо-β-нафтол $C_{10}H_6(NO)OH$ (реактив Ильинского) образует с ионами Co^{2+} красный осадок $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$.

К 3—4 каплям раствора соли Co^{2+} прибавляют 2—3 капли CH_3COOH и свежеприготовленный раствор α-нитрозо-β-нафтола, пробирку нагревают на водяной бане. Если осадок сразу не выпадает, то надо потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки.

5. Тетратиоцианомеркуриат (II) аммония образует с ионами Co^{2+} интенсивно синие кристаллы:

$$Co(NO_3)_2 + (NH_4)_2[Hg(NCS)_4] = Co[Hg(NCS)_4]\downarrow + 2NH_4NO_3$$

На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли Co^{2+}, 1 каплю CH_3COOH и 1 каплю раствора $(NH_4)_2[Co(NCS)_4]$, полученные синие кристаллы $Co[Hg(NCS)_4]$ рассматривают под микроскопом. Прибавление 1 капли раствора ионов Zn^{2+} ускоряет выпадение осадка.

§ 18. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Ni^{2+}

1. Гидроксиды NaOH и KOH образуют с ионами Ni^{2+} осадок дигидроксида никеля зеленого цвета:

$$NiSO_4 + 2NaOH = Ni(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Осадок растворим в кислотах.

2. Гидроксид аммония NH_4OH образует с ионами Ni^{2+} осадок основной соли $(NiOH)_2SO_4$, который в избытке раствора аммиака растворяется с образованием комплексного соединения интенсивно синего цвета:

$$NiSO_4 + 6NH_4OH = [Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$$

3. Диметилглиоксим $[CH_3CNOH]_2$ образует с ионами Ni^{2+} ярко-красный кристаллический осадок внутрикомплексной соли диметилглиоксимата никеля $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ — реакция Чугаева:

$$NiSO_4 + 2C_4H_8N_2O_2 + 2NH_4OH = Ni(C_4H_7N_2O_2)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O.$$

Проведению этой реакции мешают ионы Fe^{2+}, образующие с диметилглиоксимом растворимые комплексы красного цвета.

На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю Na_2HPO_4, образующийся осадок $FePO_4$ остается в центре пятна, а лучше растворимый $Ni_3(PO_4)_2$ — на периферии. Обводят вокруг пятна капилляром с диметилглиоксимом. Бумагу обрабатывают аммиаком (держат над склянкой с концентрированным аммиаком). На бумаге появляется розовое кольцо или пятно, указывающее на присутствие ионов Ni^{2+}.

4. Хлорная вода в присутствии NaOH или KOH образует с ионами Ni^{2+} зеленый осадок дигидроксида никеля $Ni(OH)_2$, окисляющийся в черно-бурый тригидроксид никеля $Ni(OH)_3$:

$$NiSO_4 + 2NaOH = Ni(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2NaOH = 2Ni(OH)_3\downarrow + 2NaCl$$

К 3—4 каплям раствора соли никеля прибавляют 5—6 капель раствора NaOH, нагревают на водяной бане, затем вносят 2—3 капли хлорной или бромной воды. Образуется осадок $Ni(OH)_3$.

§ 19. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ (БЕЗ ИОНОВ Co^{2+} И Ni^{2+})

Сначала обнаруживают ионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и Mn^{2+} дробно, ионы Al^{3+} и Zn^{2+} после удаления остальных катионов III группы. Для анализа используют реактивы, приведенные в табл. 5. Последовательность хода анализа.

1. Обнаружение ионов Fe^{2+}. К 3—4 каплям раствора катионов III группы добавляют по 1 капле HCl и $K_3[Fe(CN)_6]$. Образуется синий или темно-зеленый осадок.

2. Обнаружение ионов Fe^{3+}. К 3—4 каплям раствора катионов III группы добавляют по 1 капле HCl и $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется синий осадок берлинской лазури. Кроме того, ионы Fe^{3+} можно обнаружить реактивом KNCS или NH_4NCS, при этом образуется раствор темно-красного цвета.

3. Обнаружение ионов Mn^{2+}. Составляют окислительную смесь: несколько кристаллов $(NH_4)_2S_2O_8$, 5—7 капель воды, по 2 капли $AgNO_3$ и H_2SO_4. Эту смесь нагревают на водяной бане. Осторожно палочкой вносят следы разбавленного раствора катионов III группы в горячую окислительную смесь. Появляющаяся розовая окраска указывает на присутствие марганца в виде MnO_4^--ионов. Если вместо розовой окраски появляется коричневая, то следует повторить опыт с еще более разбавленным раствором катионов III группы.

4. Обнаружение ионов Cr^{3+}. Проводят путем окисления ионов Cr^{3+} в надхромовую кислоту в две стадии:

I. $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$ (зеленый цвет переходит в оранжевый)

II. $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow H_2CrO_6$ (оранжевый цвет переходит в синий)

Для проведения первой стадии можно использовать два способа:

а) окисление ионов Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$-ионов персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Составляют такую же окислительную смесь, как для обнаружения ионов Mn^{2+}, добавляют в нее 6—8 капель раствора катионов III группы и нагревают 5—6 мин на водяной бане. Полученный желтый раствор используют для II стадии (если при кипячении получился осадок, то его предварительно отделяют центрифугированием и отбрасывают);

б) окисление ионов Cr^{3+} в $Cr_2O_7^{2-}$-ионы перманганатом калия $KMnO_4$.

Если при окислении персульфатом аммония (пункт «а») раствор желтого цвета не получился, то к 5—6 каплям раствора катионов III группы добавляют 3 капли H_2SO_4 и 5—6 капель $KMnO_4$. Осторожно кипятят на горелке. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, а желтый раствор используют для II стадии.

Для проведения II стадии окисления составляют окислительную смесь: 5—6 капель изоамилового спирта (или эфира), 2 капли H_2SO_4, 3—4 капли пероксида водорода H_2O_2. В эту смесь добавляют предварительно охлажденный раствор, полученный по пункту «а» или «б», и встряхивают пробирку. При этом слой спирта окрашивается в синий цвет, что указывает на присутствие надхромовой кислоты. Со временем или при нагревании надхромовая кислота разлагается и синий цвет исчезает.

5. Отделение ионов Al^{3+} и Zn^{2+}. К 10—12 каплям раствора катионов III группы добавляют 12—13 капель концентрированного раствора NaOH, перемешивают, кипятят и центрифугируют. Полученный раствор, содержащий ионы AlO_2^- и ZnO_2^{2-}, нейтрализуют CH_3COOH до кислой среды (проба на лакмус) и используют для обнаружения алюминия и цинка.

6. Обнаружение ионов Al^{3+}. К 2—3 каплям раствора, полученного по пункту 5 и содержащего ионы Al^{3+} и Zn^{2+}, добавляют 1—2 капли алюминона, нагревают, затем прибавляют NH_4OH до появления запаха и 2—3 капли NH_4Cl. Красные хлопья алюминиевого лака указывают на присутствие Al^{3+}.

На полоску фильтровальной бумаги наносят 1 каплю раствора, полученного по пункту 5. Держат бумагу 1—2 мин над концентрированным раствором NH_4OH, затем проводят по пятну раствором ализарина и снова держат над раствором NH_4OH. После этого осторожно подсушивают бумагу над горелкой. Розовое (но не фиолетовое) пятно указывает на присутствие ионов Al^{3+} в растворе.

Таблица 5. **Реактивы для обнаружения катионов III аналитической группы**

Реактивы	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
$(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$ белый аморфный осадок	Fe_2S_3 черный осадок	FeS черный осадок	ZnS белый осадок	$Cr(OH)_3$ серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок	MnS осадок телесного цвета	CoS черный осадок	NiS черный осадок
NaOH или KOH	То же	$Fe(OH)_3$ красно-бурый осадок	$Fe(OH)_2$ грязно-зеленый осадок, переходящий в красно-бурый	$Zn(OH)_2$ белый осадок	То же	$Mn(OH)_2$ белый буреющий осадок, следы Mn^{IV}	Синий осадок основных солей переменного состава	$Ni(OH)_2$ зеленоватый осадок
NaOH или KOH в избытке	$[Al(OH)_4]^-$ бесцветный раствор	То же	$Fe(OH)_2$ грязно-зеленый осадок	$Na_2[Zn(OH)_4]$ или $K_2[Zn(OH)_4]$ бесцветный раствор	$NaCrO_2$, $KCrO_2$, $K[Cr(OH)_4]$ зеленый раствор	То же	$Co(OH)_2$ розовый осадок	То же
NH_4OH	$Al(OH)_3$ белый аморфный осадок	» »	То же	$Zn(OH)_2$ белый осадок	$Cr(OH)_3$ серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок	» »	Синий осадок основных солей переменного состава	Зеленоватый осадок основных солей переменного состава
NH_4OH в избытке в присутствии солей	То же	» »	—	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ бесцветный раствор	То же	Постепенно выпадает темно-бурый осадок $MnO(OH)_2$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ грязно-желтый раствор	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ раствор синего цвета
Na_2CO_3, K_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$	» »	Бурый осадок основных солей	Белый осадок, буреющий на воздухе	Белый осадок основного карбоната переменного состава	» »	$MnCO_3$ белый осадок	Синий осадок основного карбоната переменного состава	$NiCO_3$ зеленый осадок
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ синий осадок	$Fe_2[Fe(CN)_6]$ белый осадок	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ белый осадок	—	Белый осадок гексацианоферратов (II) переменного состава	Зеленый осадок гексацианоферратов (II) переменного состава	Бледно-зеленый осадок гексацианоферратов (II) переменного состава
$K_3[Fe(CN)_6]$	—	—	Синий осадок	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ желтый осадок	—	Бурый осадок гексацианоферратов (III) переменного состава	Темно-красный осадок гексацианоферратов (III) переменного состава	Желто-бурый осадок гексацианоферратов (III) переменного состава
$(NH_4)_2S_2O_8$, H_2SO_4 и $AgNO_3$	—	Темно-красный раствор	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	—	$Cr_2O_7^{2-}$ оранжевый раствор	Малиново-фиолетовый раствор	—	—
$(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$ и $CoCl_2$	—	—	—	$Co[Hg(NCS)_4]$, $Zn[Hg(NCS)_4]$ голубой осадок	Зеленовато-серый осадок	—	$Co[Hg(NCS)_4]$ синий осадок	—
H_2S в присутствии HCOOH и $HCOONH_4$	—	$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	—	ZnS белый осадок	—	—	—	—

7. Обнаружение ионов Zn^{2+}. К 2—3 каплям 0,02%-ного раствора $CoCl_2$ прибавляют 2—3 капли $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$. При потирании палочкой осадок выпадать не должен. Затем добавляют 3—4 капли раствора, полученного по пункту 5 и содержащего ионы Al^{3+} и Zn^{2+}. Образующийся при охлаждении и трении палочкой голубой осадок указывает на присутствие ионов Zn^{2+} в растворе.

Анализ катионов III группы приведен в схеме 3.

Схема 3. Ход анализа смеси катионов III аналитической группы (без ионов Co^{2+} и Ni^{2+})

<table>
<tr><td colspan="6">Раствор смеси катионов III группы (ионы Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+})</td></tr>
<tr><td>Обнаружение ионов Fe^{2+} действием $K_3[Fe(CN)_6]$ в кислой среде</td><td>Обнаружение ионов Fe^{3+} действием $K_4[Fe(CN)_6]$ в кислой среде</td><td>Обнаружение ионов Mn^{2+} окислением $(NH_4)_2S_2O_8$ до MnO_4^--ионов</td><td>Обнаружение ионов Cr^{3+} получением надхромовой кислоты</td><td colspan="2">Отделение ионов Al^{3+} и Zn^{2+} действием избытка концентрированного раствора NaOH от ионов Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}</td></tr>
<tr><td colspan="4"></td><td>Осадок: $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$

не исследуют</td><td>Раствор, содержащий AlO_2^-- и ZnO_2^{2+}-ионы</td></tr>
<tr><td colspan="4"></td><td></td><td>Нейтрализуют CH_3COOH до кислой реакции (проверка лакмусом)</td></tr>
<tr><td colspan="4"></td><td>Обнаружение ионов Al^{3+} действием алюминона или ализарина</td><td>Обнаружение ионов Zn^{2+} действием $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$ в присутствии следов раствора $CoCl_2$</td></tr>
</table>

§ 20. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I, II, III ГРУПП (БЕЗ ИОНОВ Co^{2+} и Ni^{2+})

1. Обнаружение ионов NH_4^+, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} и Cr^{3+}. Проводят дробным методом из отдельных порций определяемого раствора (смесь катионов I, II, III групп). Если ионы Mn^{2+} и Cr^{3+} не были обнаружены в растворе, содержащем I, II и III группы катионов, то обнаружение их повторяют еще раз в растворе катионов III группы.

2. Отделение катионов III группы. К 20—25 каплям исследуемого раствора добавляют по 1 капле, все время перемешивая, 6—8 капель смеси раствора NH_4OH и NH_4Cl до образования небольшой мути или щелочной среды. Затем смесь нагревают на водяной бане и добавляют при перемешивании 15—20 капель раствора $(NH_4)_2S$. Снова нагревают содержимое пробирки, затем осадок центрифугируют. Проверяют полноту осаждения прибавлением 1 капли $(NH_4)_2S$. Если осаждение неполное, добавляют еще 5—6 капель $(NH_4)_2S$, нагревают, центрифугируют и снова проверяют полноту осаждения. В растворе содержится смесь I, II аналитических групп катионов, в осадке — III аналитическая группа катионов.

3. Подготовка раствора катионов I и II групп. К раствору катионов I и II групп добавляют CH_3COOH или HCl до кислой среды и кипятят для удаления H_2S, упаривают примерно до $^1/_2$ объема. Если при этом выпадает осадок, то его центрифугируют и отбрасывают. Раствор I и II групп катионов упаривают и прокаливают для удаления солей аммония. Осадок

Схема 4. Ход анализа смеси катионов I, II и III аналитических групп

<table>
<tr><td colspan="6">Раствор смеси катионов I, II, III групп (NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+})</td></tr>
<tr><td>Обнаружение ионов NH_4^+ действием щелочи при нагревании или реактивом Несслера</td><td>Обнаружение ионов Fe^{3+} действием $K_4[Fe(CN)_6]$ в кислой среде</td><td>Обнаружение ионов Fe^{2+} действием $K_3[Fe(CN)_6]$ в кислой среде</td><td>Обнаружение ионов Mn^{2+} окислением $(NH_4)_2S_2O_8$ до MnO_4^--ионов</td><td>Обнаружение ионов Cr^{3+} получением надхромовой кислоты</td><td>Отделение III группы катионов от I и II групп катионов действием $(NH_4)_2S$ в присутствии NH_4OH, NH_4Cl и при нагревании до 70—80° С</td></tr>
<tr><td colspan="5"></td><td>Осадок III группы катионов</td><td>Раствор I и II групп катионов</td></tr>
<tr><td colspan="5"></td><td>Растворение осадка III группы в HNO_3 при нагревании</td><td>Подготовка раствора I и II групп к обнаружению катионов</td></tr>
<tr><td colspan="5"></td><td>Анализ смеси катионов III группы (см. схему хода анализа смеси катионов III группы)</td><td>Анализ смеси катионов I и II групп (см. схему хода анализа смеси катионов I и II групп)</td></tr>
</table>

растворяют в 5—6 мл 2 М раствора CH_3COOH. Полученный раствор проверяют на присутствие катионов I и II групп, начиная со 2 пункта хода анализа смеси катионов I и II аналитических групп (см. гл. 4, § 14).

4. Растворение осадка катионов III группы. Осадок сульфидов и гидроксидов катионов III группы промывают 3—4 раза горячей водой с NH_4NO_3. К промытому осадку добавляют 8—10 капель HNO_3 плотностью 1,2 г/см^3, кристалл $NaNO_2$ нагревают на водяной бане до растворения. В полученном растворе определяют ионы Mn^{2+} и Cr^{3+}, если они не были обнаружены в смеси катионов I, II и III групп.

Обнаружение ионов Al^{3+} и Zn^{2+} проводят, как указано в гл. 5, § 19.

Ход анализа смеси катионов I, II и III групп приведен на схеме 4.

§ 21. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Для проведения хроматографического качественного анализа используют избирательную сорбируемость ионов на оксиде алюминия для хроматографии. Если вещества обладают различной способностью к сорбции, то они могут быть разделены на хроматографической колонке и определены непосредственно в зоне их расположения на колонке либо визуально, либо посредством проявления хроматограммы. Разделение ионов будет осуществляться тем лучше, чем дальше друг от друга в сорбционном ряду располагаются хроматографируемые вещества. Сорбционные ряды показывают расположение ионов в колонке по уменьшению их сорбируемости сверху вниз.

Исследуемый раствор вносят в колонку с сорбентом и полученную первичную хроматограмму после промывания водой проявляют специфическим реагентом. Сорбированные ионы, находящиеся в различных зонах хроматограммы, вступают во взаимодействие с проявителем и образуют окрашенные химические соединения. Образуется цветная хроматограмма, обнаруживающая ионы, содержащиеся в исследуемом растворе, по характерной окраске зон для каждого иона в отдельности (рис. 18).

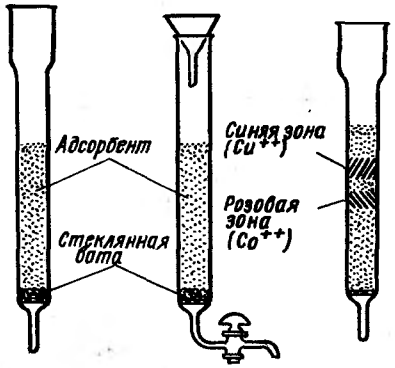


Рис. 18. Хроматографические колонки и хроматограмма

Перед анализом проводят подготовку колонки. В хроматографическую стеклянную колонку диаметром 0,5—0,6 см, длиной 10 см помещают на дно небольшой ватный тампон. Колонку наполняют сухим сорбентом — оксидом алюминия — на $^1/_2$ высоты. Сорбент вносят в колонку целиком всей порцией, после чего утрамбовывают сначала постукиванием о твердую поверхность до прекращения усадки, а затем уплотняют стеклянным пестиком. В таком виде колонка готова для работы. Исследуемый раствор из 2—6 компонентов 0,25 н. растворов различных солей смешивают в равных объемах по 1 мл в отдельном сосуде. Пипеткой вносят в колонку 1—5 капель раствора. Образуется хроматограмма, в которой ионы располагаются сверху вниз соответственно их избирательной сорбируемости. Хроматограмму промывают водой, после чего в хроматографическую колонку вносят по каплям проявитель, указанный ниже в каждом отдельном случае.

Растворы, проявители и воду вводят в колонку после того, как каждый из них полностью впитается сорбентом, в противном случае не происходит образование четких хроматограмм.

Сорбционный ряд катионов III аналитической группы

$$Fe^{3+} > Cr^{3+} > Al^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} = Ni^{2+} = Fe^{2+} > Mn^{2+}$$

Анализ раствора смеси катионов проводят по следующим методикам.

1. Обнаружение ионов железа (III) и марганца (II). Исследуемый раствор пропускают через колонку с высотой сорбента 2 см. Появление желто-бурой зоны $Fe(OH)_3$ указывает на присутствие ионов Fe^{3+} в растворе.

В вытекающем из колонки растворе обнаруживают ионы марганца. В связи с тем, что ионы Mn^{2+} обладают наименьшей сорбируемостью, они появляются в выходных каплях первыми и легко обнаруживаются в 1—4 каплях фильтрата. Для этого на полоску фильтрованной бумаги наносят последовательно капли раствора, вытекающие из колонки, и обрабатывают их парами аммиака, после чего бумагу смачивают раствором бензидина. Появление синего пятна на бумаге указывает на присутствие ионов марганца.

2. Обнаружение ионов хрома (III) и кобальта (II) в присутствии ионов железа (III). Три капли исследуемого раствора пропускают через колонку с оксидом алюминия, предварительно промытую пятью каплями насыщенного раствора Na_2HPO_4. Наверху образуется зона фосфата железа, ниже располагается серо-голубая зона фосфата хрома, затем — розово-фиолетовая зона фосфата кобальта.

Примечание. При предварительном промывании оксида алюминия раствором Na_2HPO_4 ионы железа (III) связываются в виде белого фосфата железа, вследствие чего появляется возможность обнаружить ионы хрома в виде серо-голубоватого фосфата хрома. Ионы хрома и железа (III) имеют почти

одинаковую сорбируемость и сорбируются в одной и той же зоне. Если ионы Fe^{3+} не будут связаны в виде белого фосфата железа, на оксиде алюминия образуется бурая окраска $Fe(OH)_3$, которая будет маскировать серо-голубую окраску ионов хрома.

3. Обнаружение ионов цинка. Полученную первичную хроматограмму промывают тремя каплями воды, после чего через колонку пропускают 3—4 капли раствора тетратиоцианомеркурията аммония $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$ и 2 капли раствора азотной кислоты. Зона железа окрашивается в желтый цвет. Между серо-голубой зоной хрома и розовой зоной кобальта образуется ярко-голубая зона ионов цинка. Если ионы кобальта в растворе отсутствуют, что легко определить по отсутствию розовой зоны на колонке, в раствор вводят 2—3 капли 0,0018 н. раствора соли кобальта, после чего раствор вновь исследуют на присутствие ионов цинка.

4. Обнаружение ионов никеля и кобальта. После получения первичной хроматограммы ее проявляют раствором рубеановодородной кислоты. При наличии в растворе ионов никеля и кобальта образуется бордовая зона. При отсутствии ионов кобальта в присутствии ионов никеля образуется фиолетовая зона. В отсутствие никеля, но в присутствии ионов кобальта зона окрашена в желто-коричневый цвет.

5. Обнаружение ионов железа (III, II) и алюминия. Эти ионы определяют непосредственно в растворе капельными реакциями. На полоску фильтровальной бумаги наносят 1 каплю раствора гексацианоферрата (II) калия и 1 каплю исследуемого раствора. В присутствии ионов железа (III) появляется синяя окраска. Хроматограмму обрабатывают парами аммиака и смачивают раствором ализарина. При наличии алюминия зона окрашивается в розовый цвет.

На другую полоску фильтровальной бумаги наносят 1 каплю исследуемого раствора и 1 каплю $K_3[Fe(CN)_6]$. Образование синего пятна указывает на присутствие в растворе ионов железа (II).

ГЛАВА 6

ЧЕТВЕРТАЯ И ПЯТАЯ ГРУППЫ КАТИОНОВ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТИОНОВ IV И V АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП. ДЕЙСТВИЕ ГРУППОВОГО РЕАГЕНТА

К IV аналитической группе относят катионы Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{2+}, Sn^{IV}. К V аналитической группе относят катионы Ag^+, Pb^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$.

Ниже будут рассмотрены способы обнаружения ионов Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^+ и Pb^{2+}.

Водные растворы катионов IV и V групп бесцветны, исключение составляют ионы Cu^{2+}, растворы которого окрашены в голубой или зеленый цвет.

Катионы данных групп образуют оксиды и гидроксиды: $Cu(OH)_2$ — сине-зеленый осадок, который при нагревании переходит в темно-бурый оксид CuO, Ag_2O — бурый осадок оксида серебра; $Bi(OH)_3$ — белый осадок тригидроксида висмута; $Pb(OH)_2$ — белый осадок дигидроксида свинца. Ионы Pb^{2+} и Cu^{2+} образуют амфотерные дигидроксиды, плюмбиты и куприты:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O$$

Куприты образуются только в концентрированных растворах щелочей, так как амфотерность гидроксида меди выражена слабо.

Гидроксиды меди и серебра легко растворяются в растворе аммиака с образованием комплексных солей. В присутствии NH_3, I^-, CN^- и других лигандов Cu^{2+}-, Bi^{3+}-, Ag^+- и Pb^{2+}-ионы образуют комплексные ионы: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_4]^{2-}$, $[PbI_4]^{2-}$, $[BiI_4]^-$. Постоянную степень окисления в соединениях имеют ионы Ag^+, остальные катионы проявляют переменную степень окисления.

В присутствии восстановителей катионы IV и V аналитических групп ведут себя как окислители и восстанавливаются до соединений низших степеней окисления или до свободных металлов. При действии сильных окислителей ионы Cu^+, Pb^{2+} и Bi^{3+} окисляются до высшей степени окисления.

Металлы, образующие рассматриваемые катионы IV и V аналитических групп, расположены во второй половине четвертого, пятого и шестого больших периодов периодической системы элементов. Катионы этих металлов имеют либо законченные 18-электронные слои, либо слои, содержащие 18+2 электрона в двух наружных слоях. Исключением является ион Cu^{2+}, имеющий недостроенный слой.

К труднорастворимым солям в воде относят сульфиды, фосфаты, карбонаты и др.

Групповым реагентом на катионы IV группы является сероводород в кислой среде.

В качестве кислоты надо использовать только HCl, так как HNO_3 окислила бы H_2S до свободной серы, с H_2SO_4 вводится SO_4^{2-}-ион, осаждающий ион Pb^{2+}, что усложнило бы дальнейший анализ, а CH_3COOH, как слабая кислота, не создала бы нужной концентрации ионов H^+ в растворе.

Для предупреждения образования коллоидных растворов сульфидов осаждение ведут из горячего раствора. Сульфиды меди и висмута имеют очень малые произведения растворимости, поэтому они образуются не только от действия сульфида

аммония, но и при пропускании сероводорода через их растворы, т. е. при незначительном содержании S^{2-}-ионов. Сульфиды меди и висмута не растворяются в сульфидах и полисульфидах натрия, калия и аммония.

Групповым реагентом на катионы V группы (Ag^+ и Pb^{2+}) является хлороводородная кислота HCl. Ионы Ag^+ и Pb^{2+} образуют малорастворимые в воде хлориды, что отличает их от хлоридов меди и висмута, хорошо растворимых в воде. Это позволяет отделить ионы Cu^{2+} и Bi^{3+} от катионов V группы. Соли катионов IV и V групп являются солями слабых оснований и поэтому подвергаются значительному гидролизу. Нитраты меди и висмута вследствие гидролиза имеют кислую реакцию.

§ 2. УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ КАТИОНОВ СЕРОВОДОРОДОМ

Сероводород является очень слабой кислотой и диссоциирует по двум стадиям:

$$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^-$$
$$HS^- \leftrightarrows H^+ + S^{2-}$$

Сульфид-ионы S^{2-} могут связываться ионами H^+ и образовывать последовательно HS^--ионы и далее H_2S. Следовательно, концентрация сульфид-ионов зависит от концентрации ионов H^+, т. е. от pH исследуемого раствора. Отсюда выпадение в осадок сульфидов и сернистых соединений IV группы катионов и полнота их осаждения определяется величиной pH раствора. Из сильнокислых растворов сероводород может осаждать малорастворимые сульфиды с ничтожными значениями произведения растворимости: CuS ($ПР = 8{,}5 \cdot 10^{-45}$) и Bi_2S_3 ($ПР = 1{,}6 \cdot 10^{-72}$). Если же $pH \geqslant 7$, то концентрация S^{2-}-ионов велика и осаждаются сульфиды с довольно большими значениями произведения растворимости. К ним относятся сульфиды III аналитической группы, в которой наименее растворимым является сульфид цинка ($ПР = 1{,}2 \cdot 10^{-23}$).

Сульфиды IV группы менее растворимы, чем сульфиды III группы и могут осаждаться S^{2-}-ионом в кислой среде. При этом катионы III группы остаются в растворе.

Для разделения ионов IV и V групп к смеси их в растворе приливают групповой реагент на катионы V группы — HCl. Из раствора осаждаются белые осадки AgCl и $PbCl_2$. Затем в кислый раствор при pH 0,5—1,0, т. е. при концентрации водородных ионов около 0,3 моль/л, пропускают сероводород для осаждения катионов IV группы (Cu^{2+} и Bi^{3+}). Практически осаждение катионов ведут в присутствии 0,3 н. HCl. При этом выпадают черные осадки сульфидов Bi_2S_3, CuS и частично PbS, если ионы Pb^{2+} не полностью были осаждены групповым реагентом HCl:

$$Cu^{2+} + H_2S = CuS\downarrow + 2H^+$$

$$2Bi^{3+} + 3H_2S = Bi_2S_3\downarrow + 6H^+$$

Сульфиды IV группы катионов не растворяются в разбавленной HCl, но растворяются в азотной кислоте при нагревании:

$$3CuS + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 3S\downarrow + 4H_2O$$
$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 \rightarrow 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 3S\downarrow + 4H_2O$$

Для ускорения растворения сульфидов прибавляют немного KNO_2 или $NaNO_2$. При этом образуются оксиды азота, каталитически ускоряющие реакции.

§ 3. ТИОСОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА И ОЛОВА

Сернистые соединения ионов мышьяка и олова As_2S_3, As_2S_5, SnS_2 являются сульфидами и отличаются малыми произведениями растворимости. В отличие от сульфидов CuS и Bi_2S_3 они проявляют кислотные свойства и растворяются в растворах сульфидов натрия, калия и аммония Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$. При растворении сульфидов образуются соли тиокислот — тиосоли:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$
$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$

Тиокислоты являются производными кислородсодержащих кислот, в молекулах которых атомы кислорода замещены атомами серы. Например, мышьяковой кислоте H_3AsO_4 соответствует тиомышьяковая кислота H_3AsS_4, оловянной кислоте тиооловянная кислота H_2SnS_3. Тиокислоты могут разлагаться с выделением сероводорода и соответствующего сернистого соединения, которое и является сульфидом:

$$H_2SnS_3 \rightarrow H_2S + SnS_2$$

Эта реакция подобна разложению кислородсодержащих кислот:

$$H_2SnO_3 = H_2O + SnO_2$$

Олово, мышьяк и сурьма расположены в IV и V группах периодической системы Д. И. Менделеева, они обладают металлоидными свойствами. Кислотные свойства резко выражены у As^{III} и As^{V} и менее резко у Sn^{IV}. Сульфид олова (II) обладает основными свойствами и в сульфиде натрия не растворяется, т. е. не образует тиосоли.

Сульфиды мышьяка и олова (IV) образуются при осаждении сероводородом из кислых растворов ($pH < 1$):

$$2Na_3AsO_3 + 3H_2S + 6HCl = As_2S_3\downarrow + 6NaCl + 6H_2O$$
$$2Na_3AsO_4 + 5H_2S + 6HCl = As_2S_5\downarrow + 6NaCl + 8H_2O$$

Осадки As_2S_3 и As_2S_5 желтого цвета.

При действии сероводорода на соли олова образуется SnS — темно-бурый осадок и SnS_2 — желтый осадок:

$$SnCl_2 + H_2S = SnS\downarrow + 2HCl$$
$$H_2[SnCl_6] + 2H_2S = SnS_2\downarrow + 6HCl$$

Сульфиды As_2S_3, As_2S_5 и SnS_2 растворяются в сульфиде натрия:

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$

Тиосоли Na_3AsS_4, Na_3AsS_3 и Na_2SnS_3 разрушаются минеральными кислотами:

$$Na_3AsS_3 + 3HCl = H_3AsS_3 + 3NaCl$$

$$2H_3AsS_3 = 3H_2S + As_2S_3$$

$$Na_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2NaCl$$

Свойство сульфидов мышьяка (III, V) и олова (IV) растворяться в сульфидах натрия, калия и аммония дает возможность отделить их от сульфидов катионов IV аналитической группы (Cu^{2+} и Bi^{3+}).

§ 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ КАТИОНОВ IV И V АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП С ГРУППОВЫМ РЕАГЕНТОМ

В пробирки наливают по 1—2 капли растворов соответствующих солей катионов IV группы, разбавляют 4—5 каплями воды, подкисляют 1—2 каплями 2 н. раствора HCl и пропускают сероводород. При этом образуются черные осадки сульфидов CuS и Bi_2S_3:

$$CuCl_2 + H_2S = CuS\downarrow + 2HCl$$

$$2BiCl_3 + 3H_2S = Bi_2S_3\downarrow + 6HCl$$

Сульфиды IV аналитической группы нерастворимы в разбавленных кислотах (HCl и HNO_3), но легко растворяются при нагревании в разбавленной HNO_3 в присутствии катализаторов KNO_2 или $NaNO_2$, при этом S^{2-}-ионы окисляются до свободной серы.

Пятую аналитическую группу катионов осаждают действием 2 н. раствора HCl:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

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

§ 5. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Bi^{3+}

1. Хлорид висмута $BiCl_3$ гидролизуется, образуя белый осадок основной соли хлорида оксовисмута BiOCl:

$$BiCl_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2Cl = 2HCl$$

$$Bi(OH)_2Cl = BiOCl + H_2O$$

BiOCl растворим в кислотах, при разбавлении раствора водой BiOCl снова выделяется в осадок.

2. Гидроксиды NaOH или KOH образуют с ионами Bi^{3+} белый осадок $Bi(OH)_3$:

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$$

$Bi(OH)_3$ растворим в кислотах, но нерастворим в щелочах.

3. Станниты натрия Na_2SnO_2 и калия K_2SnO_2 образуют с ионами Bi^{3+} черный осадок металлического Bi. Раствор станнита натрия готовят следующим образом: к нескольким каплям раствора $SnCl_2$ прибавляют избыток 2 н. раствора NaOH до растворения $Sn(OH)_2$. К полученному раствору Na_2SnO_2 добавляют 3—4 капли раствора соли висмута, при этом ионы Bi^{3+} восстанавливаются до металлического Bi, а станнит окисляется до станната:

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

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{станнит натрия}}{Na_2SnO_2} + 2H_2O$$

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$$

$$2Bi(OH)_3 + 3\underset{\text{станнат натрия}}{Na_2SnO_2} = 2Bi\downarrow + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

§ 6. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Cu^{2+}

1. Гидроксиды KOH или NaOH образуют с ионами Cu^{2+} голубой осадок дигидроксида меди $Cu(OH)_2$:

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

$Cu(OH)_2$ обладает слабыми амфотерными свойствами: растворяется в кислотах и частично в щелочах, образуя синие CuO_2^{2-}-ионы (куприт-ионы).

2. Гидроксид аммония NH_4OH образует с ионами Cu^{2+} осадок основной соли зеленоватого цвета $(CuOH)_2SO_4$:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH = (CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$(CuOH)_2SO_4$ растворяется в избытке NH_4OH с образованием аммиачного комплекса меди интенсивно синего цвета:

$$(CuOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_4OH = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8H_2O$$

3. Гексоцианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ образует с ионами Cu^{2+} бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$:

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4$$

$Cu_2[Fe(CN)_6]$ разлагается едкими щелочами и нерастворим в разбавленных кислотах.

4. Металлические Zn, Al, Fe, стоящие в электрохимическом ряду напряжений впереди меди, при взаимодействии с ионами

меди восстанавливают его до свободного металла, выделяющегося в виде губчатой массы:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu\downarrow$$

§ 7. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Ag^+

1. Гидроксиды NaOH или KOH образуют с ионами Ag^+ осадок AgOH, разлагающийся с выделением оксида серебра Ag_2O бурого цвета:

$$2AgNO_3 + 2NaON = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

2. Хромат калия K_2CrO_4 образует с ионами Ag^+ кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4:

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$$

осадок растворяется в HNO_3 и NH_4OH, но не растворяется в уксусной кислоте.

3. Растворы хлоридов, бромидов и иодидов образуют с ионами Ag^+ белый творожистый осадок AgCl, бледно-желтый — AgBr и желтый — AgI:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$AgNO_3 + NaBr = AgBr\downarrow + NaNO_3$$

$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3$$

AgCl растворяется в NH_4OH с образованием аммиачных комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

AgBr растворяется в NH_4OH частично, а AgI — практически нерастворим.

§ 8. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ Pb^{2+}

1. Гидроксиды NaOH или KOH, а также NH_4OH образуют с ионами Pb^{2+} белый осадок дигидроксида $Pb(OH)_2$:

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

Осадок растворяется в кислотах и щелочах, т. е. обладает амфотерными свойствами:

$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{плюмбит натрия}}{Na_2PbO_2} + 2H_2O$$

в NH_4OH образуется белый осадок основной соли, которая не растворяется в избытке реагента:

$$Pb(NO_3)_2 + NH_4OH = Pb(OH)NO_3 + NH_4NO_3$$

2. Серная кислота или растворимые сульфаты (SO_4^{2-}) образуют с ионами Pb^{2+} белый осадок сульфата свинца $PbSO_4$:

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

$PbSO_4$ растворяется при нагревании в едких щелочах с образованием плюмбитов:

$$PbSO_4 + 4NaOH = Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

3. Хромат калия K_2CrO_4 образует с ионами Pb^{2+} желтый осадок хромата свинца $PbCrO_4$:

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

$PbCrO_4$ растворим в едких щелочах, нерастворим в NH_4OH и уксусной кислоте, трудно растворим в разбавленной азотной кислоте.

4. Иодид калия KI образует с ионами Pb^{2+} желтый осадок иодида свинца PbI_2:

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

PbI_2 при перекристаллизации из разбавленного раствора уксусной кислоты выпадает в виде блестящих кристаллов. Для этого к полученному осадку PbI_2 добавляют несколько капель воды, 2 н. раствора CH_3COOH и нагревают на водяной бане. Полученный раствор медленно охлаждают. Образуются красивые золотистые кристаллы иодида свинца. С избытком реактива PbI_2 дает растворимое комплексное соединение:

$$PbI_2 + 2KI = K_2[PbI_4]$$

5. Дитизон (0,05%-ный раствор дифенилтиокарбазона в тетрахлориде углерода) с ионами Pb^{2+} образует внутрикомплексное соединение кирпично-красного цвета. Этой реакции мешают ионы Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+, Cd^{2+} и Bi^{3+}.

§ 9. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV И V АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП (Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^+, Pb^{2+})

Смесь катионов IV и V групп анализируют, используя реактивы, приведенные в табл. 6.

1. Отделение катионов V группы от катионов IV аналитической группы. К 10—12 каплям раствора (или смеси раствора с осадком) добавляют 10 капель 2 н. раствора HCl, перемешивают и центрифугируют. Затем проверяют полноту осаждения. Раствор IV группы переносят в другую пробирку, а осадок катионов V группы (AgCl и $PbCl_2$) промывают холодной водой, подкисленной HCl.

Таблица 6. **Реактивы, применяемые для анализа катионов IV и V аналитических групп**

Реактивы	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Ag^{+}	Pb^{2+}
H_2S (в кислой среде)	CuS черный осадок	Bi_2S_3 черный осадок	Ag_2S черный осадок	PbS черный осадок
HCl	—	Основные соли, белый осадок	AgCl белый осадок	$PbCl_2$ белый осадок
NaOH или KOH	$Cu(OH)_2$ голубой осадок	$Bi(OH)_3$ белый осадок	Ag_2O бурый осадок	$Pb(OH)_2$ белый осадок
NaOH или KOH в избытке	То же	То же	То же	PbO_2^{2-} бесцветный раствор
NH_4OH в избытке	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ интенсивно синий раствор	Основные соли, белый осадок	$[Ag(NH_3)_2]^{+}$ бесцветный раствор	$Pb(OH)_2$ белый осадок
KI	CuI желтоватый осадок цвета слоновой кости и коричневый раствор	BiI_3 черный осадок	AgI бледно-желтый осадок	PbI_2 золотистый осадок
K_2CrO_4	—	$(BiO)_2Cr_2O_7$ желтый осадок	Ag_2CrO_4 кирпично-красный осадок	$PbCrO_4$ желтый осадок
H_2SO_4	—	—	Ag_2SO_4 белый осадок	$PbSO_4$ белый осадок
Na_2SnO_2	—	Bi черный осадок	Ag серый осадок	—

2. Растворение осадка $PbCl_2$ и обнаружение ионов Pb^{2+}. К промытому осадку катионов V группы добавляют 10 капель воды, перемешивают и затем нагревают пробирку на водяной бане. При этом часть $PbCl_2$ растворяется. Быстро центрифугируют и в растворе открывают ионы Pb^{2+}, прибавляя 3—4 капли 0,5 н. раствора KI. Полученный желтый осадок перекристаллизовывают в присутствии 2—3 капель уксусной кислоты. Образование золотистых кристаллов иодида свинца указывает на присутствие ионов Pb^{2+}. Нерастворившийся осадок катионов V группы дважды промывают горячей водой для полного удаления $PbCl_2$ и центрифугируют. Центрифугат не исследуют.

3. Растворение AgCl. К осадку катионов V группы (после удаления $PbCl_2$) добавляют 8—10 капель концентрированного раствора NH_4OH и перемешивают. При этом AgCl растворяется с образованием комплексной соли, которую используют для обнаружения ионов серебра. В осадке может присутствовать белый осадок основных солей висмута.

4. Обнаружение ионов Ag^{+}. Раствор комплексной соли серебра делят на две части; добавляют к одной порции 1 каплю KI, а к другой — 2 н. раствор HNO_3 до кислой среды. Образование бледно-желтой мути AgI в первой пробирке и белой мути AgCl во второй указывает на присутствие ионов Ag^{+}.

5. Растворение основных солей висмута. Осадок, оставшийся после обработки раствором NH_4OH (см. пункт 3), нагревают с 5—6 каплями HCl и центрифугируют. Полученный раствор, в котором могут содержаться ионы Bi^{3+}, добавляют к раствору IV группы.

6. Отделение ионов Bi^{3+} и обнаружение ионов Cu^{2+}. К раствору IV группы, полученному по пункту 1, прибавляют концентрированный раствор NH_4OH до щелочной реакции, а затем еще 3—4 капли раствора NH_4OH. При этом ионы Bi^{3+} осаждаются в виде основной соли (белый осадок), а ионы Cu^{2+} образуют ярко-синий раствор комплексных ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Осадок отделяют на центрифуге и промывают раствором NH_4OH до белого цвета.

7. Обнаружение ионов Bi^{3+}. К промытому белому осадку основной соли ионов Bi^{3+} добавляют раствор станнита натрия Na_2SnO_2. Для приготовления раствора Na_2SnO_2 к 3—4 каплям $SnCl_2$ добавляют концентрированный раствор NaOH до щелочной среды, а затем избыток NaOH до полного растворения осадка дигидроксида $Sn(OH)_2$. Почернение осадка вследствие восстановления до металлического висмута указывает на присутствие ионов Bi^{3+}.

Схема 5. **Ход анализа смеси катионов IV и V аналитических групп**

<table>
<tr><td colspan="4">Раствор смеси катионов IV и V групп (Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^{+}, Pb^{2+})</td></tr>
<tr><td colspan="4">Отделение ионов Ag^{+} и Pb^{2+} от ионов Cu^{2+} и Bi^{3+} раствором HCl</td></tr>
<tr><td colspan="2">Осадок: AgCl и $PbCl_2$</td><td colspan="2">Раствор: ионы Cu^{2+} и Bi^{3+}</td></tr>
<tr><td colspan="2">Растворение $PbCl_2$ в горячей воде</td><td colspan="2">Отделение и обнаружение ионов Cu^{2+} действием избытка NH_4OH</td></tr>
<tr><td>Осадок: AgCl</td><td>Раствор: ионы Pb^{2+}</td><td>Осадок: $Bi(OH)_3$</td><td>Раствор: ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ синего цвета</td></tr>
<tr><td>Растворение AgCl действием избытка NH_4OH</td><td>Обнаружение ионов Pb^{2+} действием KI</td><td>Обнаружение ионов Bi^{3+} действием Na_2SnO_2</td><td></td></tr>
<tr><td>Обнаружение ионов Ag^{+} действием HNO_3 или KI</td><td></td><td></td><td></td></tr>
</table>

Ход анализа смеси катионов IV и V аналитических групп представлен на схеме 5, а III, IV и V аналитических групп — на схеме 6.

Схема 6. Ход анализа смеси катионов III, IV, V аналитических групп

<table>
<tr><td colspan="3">Раствор смеси катионов III, IV и V групп
(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^{+}, Pb^{2+})</td></tr>
<tr><td colspan="3">Отделение катионов V группы действием HCl</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Осадок хлоридов катионов V группы</td><td colspan="2">Раствор катионов IV и III группы</td></tr>
<tr><td rowspan="3">См. ход анализа смеси катионов V группы</td><td colspan="2">Отделение IV группы катионов от III группы катионов действием H_2S в присутствии HCl</td></tr>
<tr><td>Осадок сульфидов катионов IV группы</td><td>Раствор катионов III группы</td></tr>
<tr><td>См. ход анализа смеси катионов IV группы</td><td>См. ход анализа смеси катионов III группы</td></tr>
</table>

§ 10. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ IV И V АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Анализ катионов I подгруппы IV группы (подгруппа меди)

Сорбционный ряд: $Bi^{3+} > Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$.

Готовят колонки с оксидом алюминия и раствор смеси катионов IV группы из 1 М раствора нитратов указанных ионов (см. гл. 5, § 21). Проводят анализ раствора смеси катионов по следующим методикам.

1. Обнаружение ионов висмута и меди. Через колонку пропускают 2 капли исследуемого раствора, образуется хроматограмма с голубой зоной ионов меди. Хроматограмму проявляют раствором тиокарбамида. Появление в верхней ее части желтой зоны свидетельствует о наличии ионов висмута в виде внутрикомплексной соли. Если в растворе присутствуют следы ртути (I), то ниже желтой зоны образуется черная полоса.

2. Обнаружение ионов ртути (II) в присутствии ионов висмута. Через колонку с оксидом алюминия пропускают 2—3 капли исследуемого раствора, и после промывания водой хроматограмму проявляют станнитом натрия. Образуется темно-серая зона выделившегося металлического висмута. Ниже этой зоны располагается черная зона восстановленной ртути (I), которая может присутствовать в растворе как продукт восстановления ртути (II). При дальнейшем проявлении хроматограммы иодид-ионами обнаруживается ртуть (II) в виде ярко-оранжевой полосы HgI_2.

Не рекомендуется вводить сначала избыток иодида калия, так как HgI_2 растворим в избытке реактива с образованием бесцветного комплекса и может быть не обнаружен:

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

Ионы висмута мешают обнаружению ртути (II), так как при действии KI вверху образуется серо-черная зона BiI_3, переходящая в желто-оранжевую зону вследствие образования комплексного иона $[BiI_4]^-$, которая маскирует красно-оранжевую зону HgI_2, а поэтому Bi^{3+} восстанавливают Na_2SnO_2 до металлического состояния.

3. Обнаружение ионов ртути (II) и меди в отсутствие ионов висмута. Через колонку пропускают исследуемый раствор, образуется голубая зона меди. Хроматограмму промывают водой и проявляют раствором KI. Сверху образуется ярко-красная полоса HgI_2. Ниже располагается голубая зона ионов меди, постепенно переходящая в буро-зеленую от выделившегося свободного иода:

$$Cu^{2+} + 2I^- \rightarrow CuI_2; \qquad 2CuI_2 \rightarrow 2CuI + I_2$$

4. Обнаружение ионов кадмия. Через колонку пропускают 2—3 капли исследуемого раствора и 2 капли концентрированного раствора HCl, а затем газообразный H_2S. В течение нескольких секунд в конце колонки образуется ярко-желтая зона CdS, в средней части колонки — черная зона сульфидов других ионов.

Ионы кадмия располагаются в нижней части хроматограммы, так как они имеют наименьшую сорбируемость по сравнению с другими катионами.

Анализ катионов II подгруппы IV группы (подгруппа олова)

Сорбционный ряд: $As^{III} > Sb^{III} > Sn^{2+}$.

Готовят колонку с сорбентом по методике, указанной в гл. 5, § 21. Через колонку пропускают 5 капель раствора смеси ионов мышьяка (III), сурьмы (III) и олова (II). Хроматограмму промывают 5 каплями концентрированного раствора HCl и проявляют газообразным сероводородом. В течение 1 мин образуется хроматограмма: вверху — бледно-желтая зона As_2S_3, а затем — оранжевая зона Sb_2S_3 и ниже — коричневая зона SnS. Для того чтобы хроматограмма была более четкой, необходимо перед пропусканием сероводорода пропустить 2 н. азотную кислоту, иначе не будет отчетливой границы между зонами ионов мышьяка и сурьмы.

Анализ катионов V группы

Сорбционный ряд: $[Hg_2]^{2+} > Pb^{2+} > Ag^+$.

Готовят колонку по методике, указанной в гл. 5, § 21. Через колонку пропускают 2 капли исследуемого раствора.

Хроматограмму промывают 1—2 каплями воды и проявляют раствором иодида калия. Образуется хроматограмма: темно-зеленая зона ионов ртути (I), затем желтая зона иодида свинца и ниже узкая ярко-красная полоса ионов ртути (II), которая всегда присутствует в растворах ртути (I) как продукт ее окисления.

В другую колонку с оксидом алюминия пропускают 2 капли концентрированного раствора щелочи NaOH, 1 каплю воды и затем 5—6 капель исследуемого раствора. Вверху образуется смешанная зона ионов ртути с серо-желтой окраской, ниже — коричневая зона оксида серебра Ag_2O в виде узкой полосы.

ГЛАВА 7

АНИОНЫ

§ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА АНИОНОВ

Анионами называют отрицательно заряженные ионы, например Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и т. д. Если многие катионы состоят из одного атома (например, H^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}), то анионы часто имеют сложный состав (например, CH_3COO^-, SCN^-, SO_4^{2-}, $B_4O_7^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, PO_4^{3-}). Анионы в меньшей степени мешают обнаружению друг друга, поэтому при их анализе чаще используют дробный метод и только в более сложных случаях прибегают к систематическому анализу. В анализе катионов последовательное отделение групп ведут при помощи групповых реагентов. В анализе анионов групповые реагенты чаще используют только для предварительного обнаружения групп. Отсутствие какой-либо группы значительно облегчает ход анализа смеси анионов. Если обнаружение катионов часто основано на реакциях с анионами, то, в свою очередь, обнаружение анионов можно провести, используя реакции с катионами. Например, для обнаружения ионов Pb^{2+} используют реакцию с I^--ионами, следовательно, I^--ионы можно обнаружить реакцией с ионами Pb^{2+}.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Существует несколько классификаций анионов по группам. Ниже приведена классификация анионов на три аналитические группы, основанная на различной растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот.

I аналитическая группа анионов: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-} и др. Эта группа анионов образует с ионами Ba^{2+} соли, малорастворимые в воде, но растворимые в кислотах

(за исключением $BaSO_4$). Поэтому анионы первой группы не осаждаются в виде солей бария из кислых растворов. С ионами Ag^+ они образуют соли, растворимые в воде или в разбавленных кислотах.

В качестве группового реактива используют $BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе.

II аналитическая группа анионов: Cl^-, Br^-, I^-; S^{2-} и др. Эта группа анионов образует с ионами Ag^+ соли, малорастворимые в воде и в разбавленной азотной кислоте, благодаря чему анионы II группы осаждаются в виде солей серебра из азотнокислого раствора. С ионами Ba^{2+} они образуют соли, хорошо растворимые в воде.

В качестве группового реактива используют $AgNO_3$ в присутствии разбавленной HNO_3.

III аналитическая группа анионов: NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^- и др. Эта группа анионов образует с ионами Ba^{2+} и Ag^+ растворимые соли, вследствие чего $BaCl_2$ и $AgNO_3$ не осаждают анионов III группы.

III группа анионов не имеет группового реактива.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ I ГРУППЫ

§ 3. РЕАКЦИИ SO_4^{2-}-ИОНОВ

Сульфат-ионы являются анионами серной кислоты, несколько уступающей по силе азотной кислоте и галогеноводородным кислотам HCl, HBr, HI. SO_4^{2-}-Ионы бесцветны. Многие соли серной кислоты хорошо растворимы в воде. Трудно растворимы в воде соли бария, стронция, кальция, свинца.

1. Хлорид бария $BaCl_2$ образует с SO_4^{2-}-ионами белый кристаллический осадок $BaSO_4$:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

$BaSO_4$ нерастворим в кислотах и щелочах.

2. Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ образует с SO_4^{2-}-ионами белый осадок $PbSO_4$:

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

$PbSO_4$ растворим в едких щелочах.

§ 4. РЕАКЦИИ SO_3^{2-}-ИОНОВ

Сульфит-ионы являются анионом сернистой кислоты. В свободном состоянии H_2SO_3 непрочное соединение. При растворении SO_2 в воде получается двухосновная сернистая кислота. Константа диссоциации по первой ступени равна $2 \cdot 10^{-2}$, по второй ступени — $6 \cdot 10^{-8}$, SO_3^{2-}-ионы бесцветны. Сульфиты щелочных

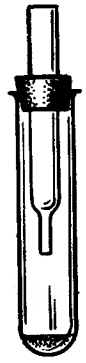


Рис. 19. Прибор для обнаружения SO_3^{2-}-ионов

металлов растворимы в воде. Остальные сульфиты трудно растворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах. В водных растворах SO_3^{2-}-ионы постепенно окисляются до SO_4^{2-}-ионов.

1. Хлорид бария $BaCl_2$ образует с SO_3^{2-}-ионами белый осадок $BaSO_3$, который растворяется в кислотах с выделением газа SO_2:

$$Na_2SO_3 + BaCl_2 = BaSO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$BaSO_3 + 2HCl = BaCl_2 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Реакцию ведут в отсутствие SO_4^{2-}-ионов.

При пропускании SO_2 через растворы окрашенных окислителей ($KMnO_4$ или I_2) происходит их обесцвечивание:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$$

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Выполнению реакции мешают $S_2O_3^{2-}$-ионы, а также другие окислители.

Капилляр пипетки прибора, состоящего из пробирки и пробки с пипеткой (рис. 19), заполняют разбавленным раствором $KMnO_4$ (розового цвета) или I_2 (желтого цвета). В пробирку прибора наливают 5—7 капель раствора сульфита и столько же 2 М раствора HCl. Пробирку лучше слегка нагреть на водяной бане. Выделяется диоксид серы, который проходит через капилляр пипетки и обесцвечивает находящийся в нем раствор.

2. Минеральные кислоты разлагают сульфиты с выделением SO_2:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

Выделившийся SO_2 пропускают через растворы окрашенных окислителей. Для этого также используют прибор, описанный выше. Обесцвечивание окрашенных окислителей указывает на присутствие SO_3^{2-}-ионов.

§ 5. РЕАКЦИИ $S_2O_3^{2-}$-ИОНОВ

Тиосульфат-ионы $S_2O_3^{2-}$ являются анионами тиосерной или серноватистой кислоты $H_2S_2O_3$. Кислота очень неустойчива, в свободном состоянии $H_2S_2O_3$ неизвестна. $S_2O_3^{2-}$-Ионы бесцветны. Тиосульфаты щелочных металлов и стронция хорошо растворимы в воде.

1. Хлорид бария $BaCl_2$ образует с $S_2O_3^{2-}$-ионами белый осадок BaS_2O_3, который растворяется в кислотах с выделением диоксида серы:

$$Na_2S_2O_3 + BaCl_2 = BaS_2O_3\downarrow + 2NaCl$$

$$BaS_2O_3 + 2HCl = BaCl_2 + SO_2\uparrow + S + H_2O$$

Для выпадения осадка необходимо потереть стеклянной палочкой стенки пробирки. Реакцию ведут в отсутствие SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, и CO_3^{2-}-ионов.

2. Кислоты при взаимодействии с $S_2O_3^{2-}$-ионами образуют свободную тиосерную кислоту $H_2S_2O_3$, она разлагается с выделением свободной серы, которая дает помутнение:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

$$H_2S_2O_3 = S + SO_2\uparrow + H_2O$$

3. Иод I_2 окисляет $S_2O_3^{2-}$-ионы до тетратионата натрия $Na_2S_4O_6$ и восстанавливается до I^--ионов. При этом происходит обесцвечивание раствора иода:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Реакции мешают SO_3^{2-}-ионы и другие восстановители.

§ 6. РЕАКЦИИ CO_3^{2-}-ИОНОВ

Карбонат-ионы CO_3^{2-} являются анионами угольной кислоты H_2CO_3. Это очень слабая кислота, она может существовать только в водном растворе ($K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$), CO_3^{2-}-ионы бесцветны. Средние соли катионов калия, натрия и аммония хорошо растворимы в воде, остальные карбонаты трудно растворимы.

1. Хлорид бария $BaCl_2$ образует с CO_3^{2-}-ионами белый осадок $BaCO_3$:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

2. Кислоты разлагают карбонаты с выделением CO_2:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

Для обнаружения CO_3^{2-}-ионов CO_2 пропускают через известковую или баритовую воду [насыщенный раствор $Ca(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$], которые мутнеют, образуя $CaCO_3$ или $BaCO_3$:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Капилляр пипетки прибора (см. рис. 19) заполняют известковой или баритовой водой. В пробирку прибора наливают 5—7 капель раствора карбоната и столько же 2 н. раствора HCl. Пробирку лучше слегка нагреть на водяной бане. Выделяется CO_2, который проходит через капилляр пипетки. Раствор, находящийся в капилляре, мутнеет. Обнаружению CO_3^{2-}-ионов мешают SO_3^{2-}- и $S_2O_3^{2-}$-ионы.

§ 7. РЕАКЦИИ PO_4^{3-}-ИОНОВ

Фосфат-ионы PO_4^{3-} являются анионами ортофосфорной кислоты H_3PO_4. Это кислота средней силы по первой ступени диссоциации ($K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$), по второй и третьей ступеням она

является слабой кислотой ($K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 10^{-12}$). PO_4^{3-}-Ионы бесцветны. Трехосновная кислота H_3PO_4 образует три ряда солей, например фосфаты Na_3PO_4, $Ba_3(PO_4)_2$, гидрофосфаты Na_2HPO_4, $BaHPO_4$ и дигидрофосфаты NaH_2PO_4, $Ba(H_2PO_4)_2$. Фосфаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде. Растворимы также дигидрофосфаты щелочно-земельных металлов. Остальные фосфаты нерастворимы в воде, но растворимы в минеральных кислотах.

1. Хлорид бария $BaCl_2$ образует с HPO_4^{2-}-ионами белый аморфный осадок $BaHPO_4$ при pH 5—6:

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 = BaHPO_4\downarrow + 2NaCl$$

$BaHPO_4$ растворим в кислотах.

2. Магнезиальная смесь ($MgCl_2$, NH_4Cl и NH_4OH) образует с HPO_4^{2-}-ионами белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$:

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

3. Молибденовая жидкость — раствор молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$ в HNO_3 — образует с фосфатами желтый кристаллический осадок $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$:

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 10H_2O$$

§ 8. РЕАКЦИИ SiO_3^{2-}-ИОНОВ

Силикат-ионы SiO_3^{2-} являются анионами кремниевых кислот: метакремниевой H_2SiO_3, ортокремниевой H_4SiO_4 и поликремниевых кислот, состав которых может быть представлен общей формулой $mSiO_2 \cdot nH_2O$. Кремниевые кислоты в свободном виде выделить трудно, но они встречаются в виде солей. Среди солей метакремниевой кислоты растворимы в воде только Na_2SiO_3 и K_2SiO_3, которые называют растворимыми стеклами. При растворении эти соли гидролизуются, создавая сильнощелочную среду. Некоторые малорастворимые в воде силикаты разлагаются минеральными кислотами и образуют кремниевые кислоты.

1. Хлорид бария $BaCl_2$ образует с SiO_3^{2-}-ионами осадок $BaSiO_3$ белого цвета:

$$BaCl_2 + Na_2SiO_3 = BaSiO_3\downarrow + 2NaCl$$

При действии минеральной кислоты на осадок $BaSiO_3$ получается студенистый осадок, который состоит из смеси различных кремниевых кислот.

2. Разбавленные минеральные кислоты при медленном прибавлении к растворам силикатов образуют белый студенистый осадок кремниевых кислот. Растворы силикатов должны быть высокой концентрации. При аккуратном, медленном прибавлении кислоты можно перевести весь осадок в студень.

Чтобы полностью выделить кремниевые кислоты, раствор несколько раз выпаривают досуха с концентрированной HCl. Кремниевые кислоты переходят в осадок.

3. Соли аммония NH_4Cl, NH_4NO_3 или $(NH_4)_2SO_4$ выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту. В результате OH^--ионы связываются ионами NH_4^+, что нарушает равновесие гидролиза силиката:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2NaOH$$
$$SiO_3^{2-} + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2OH^-$$
$$2OH^- + 2NH_4^+ = 2NH_4OH$$
$$SiO_3^{2-} + 2H_2O + 2NH_4^+ = H_2SiO_3 + 2NH_4OH$$

Если осадок сразу не образуется, то раствор подогревают.

4. Растворимые силикаты образуют с молибдатами кремниймолибденовую кислоту $H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3$, которая окисляет бензидин до синего соединения. Одновременно молибден восстанавливается до молибденовой сини. На фильтровальную бумагу помещают 1 каплю анализируемого раствора и 1 каплю раствора молибдата. Слегка подогревают. Добавляют 1 каплю раствора бензидина и держат бумагу над аммиаком. Появляется голубое окрашивание.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ II ГРУППЫ

§ 9. РЕАКЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ Cl^-

Хлорид-ионы являются анионами хлороводородной кислоты HCl. Эта кислота является одной из самых сильных минеральных кислот. Хлорид-ионы Cl^- бесцветны. Хлориды серебра, ртути, свинца и основные соли висмута и олова трудно растворимы в воде, остальные соли хорошо растворимы.

1. Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с хлорид-ионами Cl^- белый творожистый осадок AgCl:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

AgCl нерастворим в кислотах, но растворим в NH_4OH с образованием аммиачного комплекса серебра:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

Раствор $[Ag(NH_3)_2]Cl$ разрушается при действии HNO_3 или KI с образованием осадков AgCl или AgI:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$
$$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI + 2H_2O = AgI\downarrow + 2NH_4OH + KCl$$

2. Концентрированная кислота H_2SO_4 при взаимодействии с сухими хлоридами образует газообразный HCl (проверка с помощью универсальной индикаторной бумаги):

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl\downarrow + NaHSO_4$$

§ 10. РЕАКЦИИ БРОМИД-ИОНОВ Br^-

Бромид-ионы являются анионами бромоводородной кислоты HBr. Кислота по силе аналогична соляной кислоте. Бромид-ионы бесцветны. Соли бромоводородной кислоты хорошо растворимы в воде, кроме малорастворимых солей серебра, ртути и свинца. Бромиды близки по свойствам к хлоридам, но менее устойчивы к действию окислителей.

1. Нитрат серебра $AgNO_3$ с бромид-ионами Br^- образует желтоватый осадок AgBr:

$$NaBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + NaNO_3$$

Бромид серебра нерастворим в кислотах, но растворяется в избытке NH_4OH с образованием $[Ag(NH_3)_2]Br$. Под действием цинковой пыли в присутствии воды или 2 н. раствора H_2SO_4 бромид серебра разлагается с выделением черного осадка серебра:

$$2AgBr + Zn = Zn^{2+} + 2Br^- + 2Ag\downarrow$$

2. Концентрированная кислота H_2SO_4 при взаимодействии с бромидами образует газообразный HBr:

$$NaBr + H_2SO_4 = HBr\uparrow + NaHSO_4$$

HBr частично окисляется в этих условиях до свободного Br_2, который имеет бурую окраску:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

3. Хлорная вода (раствор Cl_2 в воде) при взаимодействии с бромид-ионами Br^- в кислой среде окисляет последний до свободного брома:

$$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$$

При взбалтывании содержимого пробирки с 2—3 каплями бензола слой его окрашивается в желтый или бурый цвет.

4. Для проведения капельной реакции наносят 3 капли анализируемого раствора на фарфоровую пластинку, добавляют 1 каплю 2М CH_3COOH, 10—20 мг $CaCO_3$, 1 каплю насыщенного раствора флюоресцеина и 1 каплю 1%-ного раствора хлорамина Т. В присутствии бромид-ионов Br^- появляется розовое окрашивание.

§ 11. РЕАКЦИИ ИОДИД-ИОНОВ I^-

Иодид-ионы являются анионами иодоводородной кислоты HI. Кислота сильная, как и кислоты HCl и HBr. Бромид-ионы бесцветны. Соли иодоводородной кислоты хорошо растворимы в воде, кроме солей серебра, ртути, свинца и меди (I). Иодоводородная кислота и ее соли окисляются до свободного I_2 легче, чем HBr и бромиды, так как стандартный окислительный

потенциал, пары $I_2/2I^-$ (+0,54 В) меньше, чем пары Br_2/Br^- (+1,07 В).

1. Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с иодид-ионами I^- бледно-желтый осадок AgI:

$$KI + AgNO_3 = AgI\downarrow + KNO_3$$

Иодид серебра нерастворим в кислотах и в растворе NH_4OH.

2. Соли свинца Pb^{2+} образуют с иодид-ионами I^- желтый осадок PbI_2:

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

При добавлении CH_3COOH и нагревании PbI_2 растворяется. При медленном охлаждении полученного раствора образуются красивые золотистые кристаллы.

3. Концентрированная H_2SO_4 при взаимодействии с иодидами реагирует так же, как и с бромидами, но окисление образующейся HI до свободного иода идет легче, чем окисление HBr:

$$8HI + H_2SO_4 = 4H_2O + H_2S\uparrow + 4I_2$$

Иод выделяется в виде темно-серого осадка или окрашивает раствор в бурый цвет. При нагревании наблюдается выделение фиолетовых паров иода.

4. Хлорная вода (раствор Cl_2 в воде) при взаимодействии с иодид-ионами I^- в кислой среде окисляет последний до свободного I_2:

$$2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$

Эта реакция позволяет одновременно обнаружить I^-- и Br^--ионы при их совместном присутствии.

Смешивают по 2 капли раствора KI и KBr, прибавляют 3—4 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и 3—4 капли бензола C_6H_6 или хлороформа $CHCl_3$. Прибавляют по 1 капле хлорную воду, энергично взбалтывая содержимое пробирки. Сначала окисляются иодид-ионы I^-, являющиеся более сильным восстановителем, чем бромид-ионы Br^-, а потом окисляются бромид-ионы Br^-.

В результате бензольный слой окрашивается в розовый или фиолетовый цвет. При дальнейшем добавлении хлорной воды и встряхивании окраска исчезает, так как I_2 окисляется до иодноватой кислоты HIO_3:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

Затем появляется желто-бурая окраска Br_2, которая сменяется желтой окраской BrCl.

5. Сульфат меди $CuSO_4$ окисляет иодид-ионы I^- до свободного иода:

$$4KI + 2CuSO_4 = I_2 + 2CuI\downarrow + 2K_2SO_4$$

При этом выпадает осадок CuI цвета слоновой кости.

§ 12. РЕАКЦИИ СУЛЬФИД-ИОНОВ S^{2-}

Сульфид-ионы являются анионами сероводородной кислоты H_2S. Это одна из самых слабых кислот.

1. Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с сульфид-ионами черный осадок Ag_2S:

$$Na_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S\downarrow + 2NaNO_3$$

Осадок нерастворим в растворе NH_4OH.

2. Кислоты H_2SO_4 или HCl разлагают сульфиды с образованием газообразного H_2S:

$$Na_2S + 2HCl = H_2S\uparrow + 2NaCl$$

Сероводород обнаруживают по почернению бумаги, смоченной раствором $Pb(CH_3COO)_2$.

3. Нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ образует с сульфид-ионами S^{2-} в щелочной среде комплексное соединение $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ красно-фиолетового цвета.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ III ГРУППЫ

§ 13. РЕАКЦИИ НИТРАТ-ИОНОВ NO_3^-

Нитрат-ионы являются анионами азотной кислоты — одной из самых сильных минеральных кислот. Она является сильным окислителем, окисляющим многие восстановители. Азотную кислоту широко используют в анализе для растворения металлов и сплавов, сульфидов и других соединений. NO_3^--ионы бесцветны. Нитраты — соли азотной кислоты — хорошо растворяются в воде, кроме основных солей висмута и ртути.

1. Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ (раствор в концентрированной H_2SO_4) образует с NO_3^--ионами продукт окисления синего цвета. К 3—4 каплям дифениламина в концентрированной H_2SO_4 на фарфоровой сухой пластинке добавляют палочкой очень немного раствора нитрата натрия. Появляется синяя окраска.

2. Сульфат железа $FeSO_4$ образует с NO_3^--ионами комплексное соединение $[Fe(NO)SO_4]$ бурого цвета:

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

$$NO + FeSO_4 = [Fe(NO)SO_4]$$

На пластинку помещают кристалл сульфата железа $FeSO_4$ и добавляют 1 каплю концентрированной H_2SO_4. Образуется бурое кольцо.

§ 14. РЕАКЦИИ НИТРИТ-ИОНОВ NO_2^-

Нитрит-ионы являются анионами азотистой кислоты HNO_2. Азотистая кислота слабая и легко разлагается. В свободном виде существует только в холодных разбавленных растворах.

NO_2^--ионы бесцветны. Нитриты более устойчивы, чем HNO_2. Нитриты хорошо растворяются в воде, кроме $AgNO_2$, который растворяется при нагревании.

1. Разбавленные кислоты разлагают нитриты с выделением диоксида азота NO_2 (бурый газ):

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = NO_2\uparrow + NO\uparrow + Na_2SO_4 + H_2O$$

К 8 каплям раствора нитрита добавляют 6 капель H_2SO_4. На белом фоне наблюдают выделение бурого газа.

2. Сульфаниловая кислота и α-нафтиламин образуют с нитритами соединение красного цвета. К 1—2 каплям нейтрального или уксуснокислого раствора нитрита на пластинке прибавляют 2—3 капли смеси сульфаниловой кислоты $H[SO_3C_6H_4NH_2]$ и α-нафтиламина $C_{10}H_7NH_2$ (реактив Грисса — Илосвая). Появляется красное окрашивание. Сульфаниловая кислота диазотируется азотистой кислотой, а образовавшееся диазосоединение дает с α-нафтиламином азокраситель красного цвета. NO_3^--Ионы не дают этой реакции.

3. Нитриты окисляют иодид-ионы I^- до свободного иода в кислой среде:

$$2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = I_2 + 2NO\uparrow + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

К 3 каплям раствора нитрита прибавляют 3 капли 2 н. H_2SO_4, 3 капли раствора KI и 2 капли бензола (или раствора крахмала). Бензольный слой окрашивается в фиолетовый цвет, а крахмал в присутствии иода окрашивается в синий цвет.

§ 15. РЕАКЦИИ АЦЕТАТ-ИОНОВ CH_3COO^-

Ацетат-ионы являются анионами уксусной кислоты CH_3COOH слабой одноосновной кислоты. Почти все соли уксусной кислоты хорошо растворимы в воде. Менее других растворяется ацетат серебра.

1. При взаимодействии серной кислоты с CH_3COONa происходит вытеснение свободной уксусной кислоты CH_3COOH, которая при нагревании дает характерный запах:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$

При растирании твердого CH_3COONa с сухими $NaHSO_4$ или $KHSO_4$ в ступке проходит та же реакция.

2. При взаимодействии CH_3COONa с H_2SO_4 и C_2H_5OH образуется этилацетат с характерным приятным запахом. К небольшому количеству CH_3COONa прибавляют по 3—4 капли концентрированной H_2SO_4 и этилового спирта C_2H_5OH. Смесь нагревают 2—3 мин на водяной бане и быстро переливают в стакан с холодной водой, образуется этилацетат $CH_3COOC_2H_5$:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Если вместо этилового спирта используют амиловый спирт $C_5H_{11}OH$, то образуется грушевая эссенция с приятным грушевым запахом.

3. Хлорид железа $FeCl_3$ образует с CH_3COO^--ионами раствор $(CH_3COO)_3Fe$ красно-бурового цвета:

$$3CH_3COONa + FeCl_3 = (CH_3COO)_3Fe + 3NaCl$$

При прибавлении к раствору $(CH_3COO)_3Fe$ воды и при нагревании выпадает осадок основной соли $Fe(OH)_2CH_3COO$:

$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

Эту реакцию проводят в нейтральной среде.

§ 16. АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ I, II И III ГРУПП

(SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_3^-)

При анализе раствора, содержащего анионы I, II и III групп, необходимо иметь в виду следующее:

PO_4^{3-} и NO_3^--ионы можно обнаружить дробными реакциями;

обнаружению SO_4^{2-}-ионов мешает совместное присутствие SO_3^{2-} и S^{2-}-ионов;

обнаружению SO_3^{2-}-ионов мешают S^{2-}-ионы;

обнаружению CO_3^{2-}-ионов мешают SO_3^{2-}-ионы;

обнаружению Cl^--ионов мешают Br^-- и I^--ионы;

обнаружению Br^- и I^--ионов S^{2-} и SO_3^{2-}-ионы;

обнаружению Br^--ионов мешают I^--ионы;

катионы II—V аналитических групп и Mg^{2+}-ионы должны быть предварительно удалены из раствора.

Перед тем как приступить к анализу, проводят предварительные испытания.

1. Определение реакции раствора. Кислая реакция раствора указывает на отсутствие в нем анионов летучих и неустойчивых кислот: CO_3^{2-}, SO_3^{2-}.

2. Обнаружение газов. К 3—4 каплям исследуемого раствора добавляют 3—4 капли 2 н. раствора HCl или H_2SO_4. Осторожно встряхивают пробирку, подогревают и следят за выделением газа. Запах тухлых яиц указывает на выделение H_2S, запах горящей серы — на SO_2; CO_2 запаха не имеет.

3. Обнаружение анионов-восстановителей S^{2-} и SO_3^{2-}. К 3—4 каплям анализируемого раствора добавляют H_2SO_4 до кислой среды (проба на лакмус), а затем 1—2 капли раствора I_2. Исчезновение окраски иода указывает на присутствие восстановителей: S^{2-} и SO_3^{2-}-ионов.

4. Обнаружение анионов I группы. К 3—4 каплям анализируемого раствора добавляют раствор $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$. Образование осадка указывает на присутствие анионов I группы. Если в растворе отсутствуют S^{2-}- или SO_3^{2-}-ионы, то по нерастворимости полученной соли бария в хлороводородной кислоте можно судить о наличии SO_4^{2-}-ионов.

Затем приступают к обнаружению отдельных ионов.

5. Отделение SO_4^{2-}- и SO_3^{2-}-ионов от S^{2-}-ионов. К 5—6 каплям анализируемого раствора анионов добавляют 3—4 капли $SrCl_2$ или $Sr(NO_3)_2$. Полученный осадок центрифугируют, центрифугат используют для обнаружения S^{-2}-ионов. Осадок, который может содержать $SrSO_4$, $SrSO_3$ и $SrCO_3$, промывают 2—3 раза горячей водой и используют для обнаружения SO_3^{2-}- и SO_4^{2-}-ионов.

6. Обнаружение S^{2-}-ионов. Проводят в приборе для обнаружения газов (см. рис. 19). В капилляр набирают раствор $Pb(NO_3)_2$ или $(CH_3COO)_2Pb$, а в пробирке смешивают по 3—4 капли HCl и раствора, полученного после осаждения SO_4^{2-}- и SO_3^{2-}-ионов (пункт 5). Быстро закрыв пробирку пробкой с капилляром, следят за изменением цвета раствора в капилляре. Образование черного осадка PbS указывает на присутствие S^{2-}-ионов.

7. Обнаружение SO_3^{2-}-ионов. К части осадка, полученного по п. 5, добавляют HCl и 1—2 капли раствора I_2. Исчезновение окраски раствора иода указывает на присутствие SO_3^{2-}-ионов. Для открытия SO_3^{2-}-ионов используют также прибор для обнаружения газов.

8. Обнаружение SO_3^{2-}-ионов. К другой части осадка, полученного по п. 5, добавляют раствор HCl. Нерастворимость осадка в кислоте указывает на присутствие SO_4^{2-}-ионов.

9. Обнаружение CO_3^{2-}-ионов. К анализируемому раствору добавляют 3—4 капли H_2O_2, при этом SO_3^{2-}-ионы окисляются до SO_4^{2-}-ионов, затем обнаруживают в этом растворе CO_3^{2-}-ионы в присутствии кислоты, используя прибор для обнаружения газов (см. рис. 19). Помутнение известковой или баритовой воды, находящейся в капилляре, указывает на присутствие CO_3^{2-}-ионов.

10. Обнаружение PO_4^{3-}-ионов. К 3—4 каплям анализируемой смеси добавляют 5—6 капель HCl, затем 2 капли $MgCl_2$ и по каплям, резко встряхивая, раствор NH_4OH до образования осадка или до щелочной среды. Белый кристаллический осадок указывает на присутствие PO_4^{3-}-ионов. Если образуется аморфный осадок, то его растворяют в HCl и вновь осаждают, добавляя NH_4OH по каплям.

11. Обнаружение анионов II группы и осаждение Cl^-, Br^- и I^--ионов. К 3—4 каплям исследуемого раствора добавляют по 3—4 капли HNO_3 и $AgNO_3$. Образование осадка указывает на присутствие Cl^--, Br^-- и I^--ионов. Добившись полноты осаждения, центрифугируют осадок и про-

мывают его дистиллированной водой. Наблюдают за окраской осадка.

12. Растворение AgCl и обнаружение Cl^--ионов. К полученному осадку солей серебра добавляют 8—10 капель 12%-ного раствора $(NH_4)_2CO_3$ и энергично взбалтывают 1 мин. Полученный раствор $[Ag(NH_3)_2]Cl$ отделяют на центрифуге от осадка AgBr и AgI. Разделив центрифугат на две части, обнаруживают Cl^--ионы, прибавив к одной части HNO_3 до кислой среды, а к другой — 1—2 капли KBr. Образование белой мути в первой пробирке и желтоватой мути AgBr во второй пробирке указывает на присутствие Cl^--ионов.

13. Обнаружение I^-- и Br^--ионов. К осадку AgBr и AgI после промывания его водой добавляют 3—4 капли воды, 1—2 капли 2 н. H_2SO_4 и немного цинковой пыли. Полученную суспензию перемешивают 1 мин, а затем центрифугируют. К центрифугату, содержащему Br^-- и I^--ионы, добавляют бензол и по каплям при энергичном встряхивании — хлорную воду. В присутствии иодид-ионов выделяется свободный иод — водный слой окрашивается в желтый цвет, а бензольный — в розовый или фиолетовый. Если водный и бензольный слои окрашиваются в желтый цвет, это указывает на отсутствие иодид-ионов I^- и присутствие бромид-ионов Br^-.

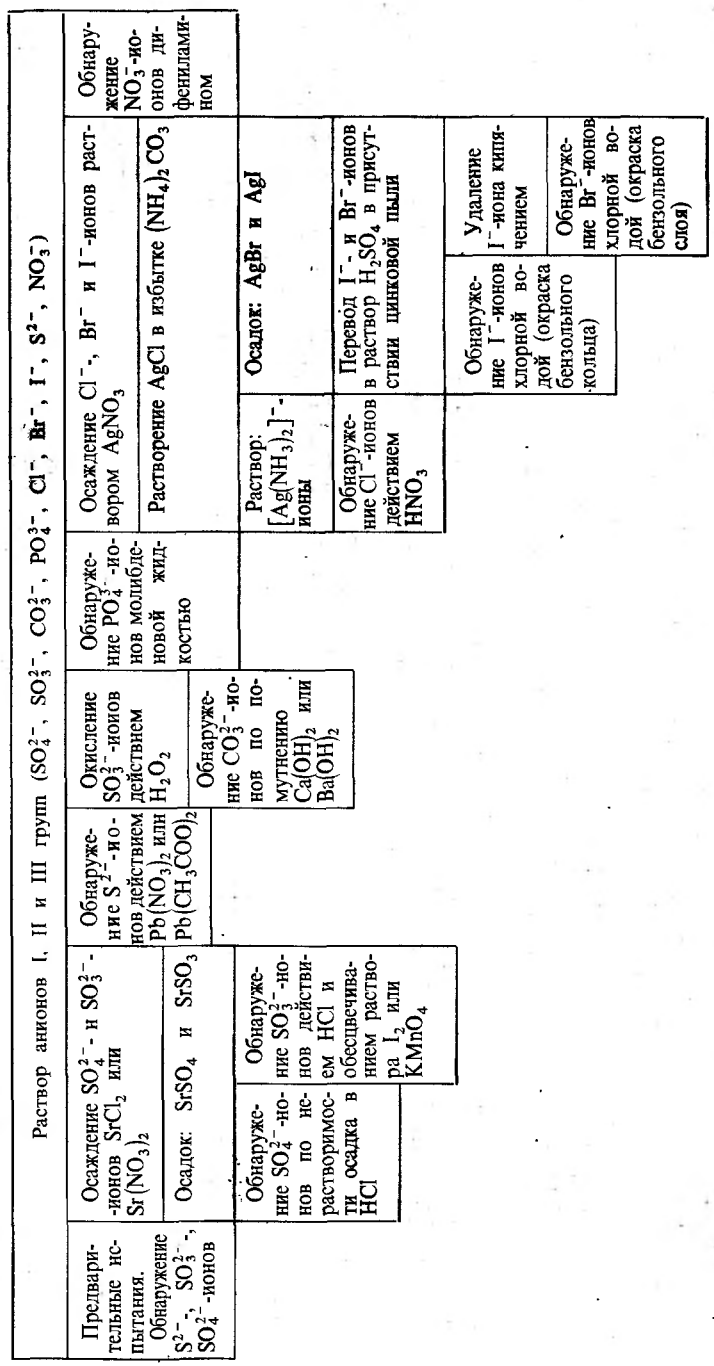
При совместном присутствии I^-- и Br^--ионов сначала выделяется свободный иод (водный слой желтый, а бензольный — розовый). Затем свободный иод окисляется до иодноватой кислоты (водный и бензольный слои обесцвечиваются), а затем выделяется свободный бром (водный и бензольный слои желтеют).

14. Повторное обнаружение Br^-- и I^--ионов. Если обнаружение Br^- и I^--ионов прошло неудачно, то можно повторить обнаружение I^--ионов непосредственно в анализируемом растворе. Для этого к 5—6 каплям раствора анионов добавляют 8—10 капель HNO_3, несколько капель крахмала и 2—3 кристалла $NaNO_2$ (или KNO_2). Образование синей окраски указывает на присутствие иодид-ионов I^-. Для обнаружения бромид-ионов Br^- надо предварительно удалить выделяющийся иод. Для этого всю смесь переливают в фарфоровую чашку и кипятят под тягой, добавляя воду по мере ее испарения до полного исчезновения синей или бурой окраски. В оставшемся растворе обнаруживают бромид-ионы Br^- действием хлорной воды в присутствии бензола.

15. Обнаружение NO_3^--ионов. На сухую фарфоровую капельную пластинку наливают 2 капли раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4, затем 2—3 капли исследуемого раствора анионов. Появление темно-синего окрашивания указывает на присутствие NO_3^-- ионов.

Ход анализа анионов приведен на схеме 7.

Схема 7. Ход анализа анионов I, II и III аналитических групп



ГЛАВА 8

АНАЛИЗ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

§ 1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВА К АНАЛИЗУ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Изучение аналитических реакций ионов создает возможность для проведения анализа неизвестных веществ или их смесей. Качественный анализ неизвестных веществ можно вести по следующей схеме: 1) предварительные испытания; 2) растворение образца; 3) анализ катионов; 4) анализ анионов.

Анализируемое вещество может быть в виде раствора без осадка или же в виде раствора с осадком, в виде порошка, смеси кристаллов, пластин, листов, кусков различной формы, разнообразных изделий. Наиболее легко по внешним признакам выделить металлы и их сплавы, что связано с их физическими свойствами: блеском, твердостью, цветом, ковкостью. При внимательном наблюдении, а еще лучше при использовании лупы и микроскопа легко обнаруживается однородность или неоднородность исследуемого образца. Если проба однородна, то можно предположить, что образец состоит только из одного химического соединения. Если есть частицы различной окраски и формы, это указывает на механическую смесь. Некоторые вещества выделяются своей окраской:

черная окраска — FeS, Fe_2S_3, NiS, CoS, PbS, Bi_2S_3, Ag_2O;

зеленая окраска — $CuCl_2$, $CuCO_3$, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+} (или фиолетовая);

желтая окраска — CdS, SnS_2, As_2S_5, Fe^{3+}, CrO_4^{2-};

оранжево-красная окраска — $Cr_2O_7^{2-}$;

красная окраска — HgO, HgI_2, BiOI;

розовая окраска — Mn^{2+}, Co^{2+} (красно-розовая);

синяя окраска — Cu^{2+} (гидратированные), Co^{2+} (обезвоженные).

По запаху можно обнаружить NH_4OH, H_2S, сульфиды, HCl и сульфиты.

Категорически запрещается испытывать исследуемые вещества на вкус, так как это может привести к тяжелым последствиям.

С помощью индикаторных бумаг можно определить среду водных растворов веществ, растворимых в воде. Кислую среду имеют соли слабого основания и сильной кислоты. В кислом растворе, при низких значениях pH не могут содержаться соли угольной, сернистой, сероводородной кислоты, так как при этих условиях они разлагаются. Щелочную среду имеют соли слабой кислоты и сильного основания. В такой среде отсутствуют соли слабых оснований и сильных кислот.

После рассмотрения образца его готовят к анализу. Твердые вещества подвергают измельчению. Измельченное вещество легче растворить. Многие вещества измельчают в фарфоровой или агатовой ступке. Металлы и их сплавы при помощи напильников можно превратить в опилки. Следует помнить, что некоторые смеси твердых веществ при измельчении их в ступке взрываются. Например, смесь хлоратов с углем, серой, сульфатами. Измельченное вещество делят на три части. Одна часть служит для предварительных испытаний, вторая — для обнаружения катионов, третья — для обнаружения анионов. Для обнаружения катионов рекомендуется брать около 0,02—0,03 г. При растворении объем раствора доводят до 1 мл. Для обнаружения анионов рекомендуется брать в 2—3 раза больше вещества, чем для обнаружения катионов.

Перед систематическим анализом можно провести ряд предварительных испытаний, которые могут облегчить дальнейший ход анализа: 1) провести реакцию с разбавленной H_2SO_4; 2) обнаружить окислители или восстановители; 3) обнаружить некоторые катионы. В отдельных случаях состав вещества устанавливают уже в ходе предварительных испытаний.

1. При действии разбавленной серной кислотой можно по характерным признакам обнаружить анионы и катионы (табл. 7).

Таблица 7. Ионы, обнаруживаемые при действии серной кислоты

Наблюдения	Выделяющийся газ	Ионы
Выделяется газ бесцветный, без запаха, вызывает помутнение известковой или баритовой воды	CO_2	CO_3^{2-}
Образуется газ с запахом горящей серы, вызывает помутнение известковой или баритовой воды и обесцвечивает растворы $KMnO_4$ и I_2	SO_2	SO_3^{2-}
	SO_2+S	$S_2O_3^{2-}$
Выделяется газ с запахом тухлых яиц, вызывает почернение бумаги, смоченной $Pb(CH_3COO)_2$	H_2S	S^{2-}
Образуется бурый газ с резким запахом	NO_2	NO_2^-
Ощущается острый запах уксуса	Пары CH_3COOH	CH_3COO^-
Образуется белый осадок сульфатов	—	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}

2. Обнаружение окислителей и восстановителей. Для обнаружения окислителей берут смесь разбавленной H_2SO_4 с KI, добавляют немного исследуемого раствора. При наличии окислителей выделяется свободный иод, который может быть обнаружен с помощью крахмала. Эту реакцию дают NO_2^--, MnO_4^--, CrO_4^{2-}- и AsO_4^{3-}-ионы.

Для обнаружения восстановителей берут смесь разбавленных растворов $H_2SO_4 + KMnO_4$. Обесцвечивание этого раствора вызывают SO_3^{2-}-, S^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$-, AsO_3^{3-}- и I^--ионы, а также ионы Fe^{2+}.

3. В предварительных испытаниях дробным методом можно обнаружить ионы NH_4^+, Fe^{3+} и Fe^{2+}. Для обнаружения ионов NH_4^+ используют реакцию с едкими щелочами, ионы Fe^{3+} обнаруживают реакцией с KNCS или NH_4NCS, а также по образованию берлинской лазури (реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$), ионы Fe^{2+} обнаруживают по образованию синего или темно-зеленого осадка — реакция с $K_3[Fe(CN)_6]$.

§ 2. МЕТОДЫ ПЕРЕВЕДЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОР

Важные указания о составе дает поведение исследуемого вещества в процессе растворения. Значительная часть солей растворяется в воде.

Некоторые вещества имеют частичную растворимость, например хлорид свинца (II). Об этом можно судить, если выпарить небольшое количество раствора на часовом стекле; сухой остаток будет указывать на частичную растворимость. Если вещество частично или совсем не растворяется, испытывают растворимость в разбавленных, а затем концентрированных кислотах. Хлороводородная кислота растворяет карбонаты и гидроксиды, большинство оксидов, но не растворяет соединения свинца и серебра, сульфиды никеля и олова. Азотная кислота растворяет все оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфиды (кроме HgS), все соли слабых кислот (исключая соли сурьмы и олова). В некоторых случаях растворение проводят в «царской водке».

Существуют малорастворимые вещества, которые предварительно переводят в другие соединение. Например, $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$ переводят в карбонаты путем длительного кипячения с содой. Оксиды алюминия, железа и хрома сплавляют с пиросульфатом калия ($K_2S_2O_7$) или $KHSO_4$. В результате образуются растворимые в воде сульфаты. К малорастворимым веществам относятся многие силикаты и минералы, природные и прокаленные оксиды металлов, галогениды серебра. Все они требуют специальных приемов переведения их в раствор. Например, Cr_2O_3 переводят в раствор сплавлением с 6-кратным количеством смеси, состоящей из 2 ч. Na_2CO_3 и 1 ч. $NaNO_3$ (или KNO_3). При этом Cr^{III} переходит в Cr^{VI}. Диоксид олова переводят в раствор сплавлением с 6-кратным количеством смеси Na_2CO_3 и серы в соотношении 1 : 1. В результате образуется растворимая в воде тиосоль (Na_2SnS_3).

Для растворения металлов используют кислоты, смеси кислот и щелочи. Например, разбавленная хлороводородная кислота (1 : 1) хорошо растворяет Mg, Al, Cr, Sn, Mn, Fe, Co, но плохо

растворяет Pb, так как образуется малорастворимая соль $PbCl_2$, которая и предохраняет металл от дальнейшего растворения. Азотная кислота (1 : 2) легко растворяет Cd, Ni, Pb, Bi, Cu, As, Ag, но Al и Cr растворяются медленно из-за образования на поверхности металла оксидной пленки. Сильным растворяющим действием обладает «царская водка». Она растворяет почти все металлы и некоторые сплавы с благородными металлами. Это связано с тем, что азотная кислота окисляет HCl до свободного хлора. Последний с металлами сразу образует хлориды. «Царская водка» легко растворяет золото, но не растворяет серебро. В 20%-ных едких щелочах растворяются Al и Zn и труднее Sn. Щелочные и щелочно-земельные металлы растворимы в воде.

В каждом металлическом сплаве принято выделять основу и различные примеси или добавки. В зависимости от природы основы выделяют 5 групп сплавов: черные, цветные, тяжелые, легкие сплавы, а также сплавы на основе благородных металлов. Основу черных сплавов (чугуны, стали, ферросплавы) составляет железо. В качестве добавок присутствуют углерод, марганец и нежелательные примеси — фосфор и сера. Легированные стали могут включать Ni, Co, Ti, V, W, Mo, Cr. Для растворения черных сплавов используют HCl (1 : 1), H_2SO_4 (1 : 3). Легирующие добавки растворяют кипячением с азотной кислотой (1 : 1). Ферротитан растворяют в «царской водке», а феррохром в смеси H_2SO_4, H_3PO_4 и $HClO_4$. Основу цветных сплавов составляет медь (бронзы, латуни). Основной растворитель HNO_3 (1 : 1). Главнейшие компоненты тяжелых сплавов — это Pb, Sn, Bi, Cd, Sb. Основной растворитель HNO_3. Основу легких сплавов составляют Al и Mg. При анализе алюминиевых сплавов растворителем служит NaOH или KOH, а остаток растворяют в H_2SO_4 (1 : 5) с добавкой HNO_3. Сплавы с магниевой основой растворяют в разбавленной H_2SO_4, 2 н. CH_3COOH, бромной воде и концентрированном растворе аммонийных солей.

§ 3. АНАЛИЗ СОЛИ, РАСТВОРИМОЙ В ВОДЕ

Анализ начинают с предварительных испытаний соли. Большинство предварительных испытаний является лишь ориентировочным, но они могут определить направление, в котором его следует вести, или значительно сократить время проведения систематического анализа. Рассмотрев анализируемый образец, определяют его цвет и форму кристаллов. Цветные соли могут быть образованы катионами III и IV групп.

1. Окрашивание пламени. Нихромовую проволоку промывают в соляной кислоте и прокаливают до тех пор, пока не исчезнет окрашивание пламени газовой горелки. Затем, прикоснувшись раскаленной проволокой к кристаллам анализируемого вещества,

вносят его в бесцветное пламя и наблюдают окраску. (Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в лиловый, бария — в зеленый, соли меди — в синий или зеленый цвет.)

2. Растворение соли. Измельчив (если это необходимо) анализируемую соль в фарфоровой ступке, растворяют около 0,3—0,4 г в минимальном количестве дистиллированной воды. Нагревание на водяной бане может ускорить растворение. Этот раствор используют для анализа катионов.

3. Определение реакции раствора соли. Его проводят по лакмусу или универсальному индикатору. Таким образом, узнают, гидролизуется ли анализируемая соль и ионы каких (слабых или сильных) кислот и оснований следует искать в полученном водном растворе.

Анализ катионов

4. Действие различных реактивов. В 5 пробирок наливают по 3—4 капли анализируемого раствора и добавляют поочередно следующие реактивы: 2 н. раствор HCl, 2 н. раствор H_2SO_4, концентрированные растворы H_2SO_4, NaOH до щелочной среды и 2 М раствор NH_4OH до щелочной среды. Полученные результаты записывают в лабораторный журнал, отмечая окраску осадков. Осадки гидроксидов растворяют в избытке NaOH, в избытке NH_4OH, а для определения Mg^{2+}-ионов — в избытке NH_4Cl. Ожидаемые наблюдения даны в табл. 8.

Таблица 8. Ионы, обнаруживаемые при действии различных реактивов

Реактив	Наблюдения	Ионы
2 н. HCl	Белый осадок	Ag^+, Pb^{2+}
2 н. H_2SO_4	» »	Pb^{2+}, Ba^{2+}
H_2SO_4 (конц.)	» »	Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}
NaOH	Образование осадка	Mg^{2+}, Ca^{2+}, катионы III и IV групп
NaOH (избыток)	Осадок гидроксидов растворяется	Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}
NH_4OH (до щелочной среды)	Цвет осадка	Mg^{2+}, катионы III, IV групп
NH_4OH (избыток)	Осадок гидроксидов растворяется	Zn^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}

5. Действие групповых реагентов. Обнаружение катионов V группы проведено раньше (п. 5). Обнаружение катионов IV группы (подгруппа Cu) проводят следующим методом. К 3—4 каплям анализируемого раствора добавляют 2 капли 2 М раствора HCl и пропускают сероводород. Выпадает осадок катионов IV группы, его анализируют. Если осадок не образуется, то в отдельной порции раствора обнаруживают III группу катионов. Для этого к 3—4 каплям анализируемого раствора добавляют 3—4 капли 2 М раствора NH_4Cl и до щелочной реакции раствор NH_4OH, а затем групповой реактив $(NH_4)_2S$. Если образуется осадок, он указывает на присутствие катионов III аналитической группы. В этом случае проводят обнаружение катионов III группы в анализируемом растворе. Если осадок III группы катионов не образуется, обнаруживают в отдельной порции раствора катионы II группы. Для этого к 3—4 каплям исследуемого раствора добавляют растворы NH_4Cl и NH_4OH, а затем групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$. Если образуется осадок, он указывает на присутствие катионов II аналитической группы. В этом случае проводят обнаружение катионов II группы в анализируемом растворе. Если осадок II группы катионов не образует, то переходят к обнаружению I аналитической группы катионов.

6. Характерные реакции. Определив группу, к которой принадлежит катион данной соли, выполняют характерные реакции в отдельных пробах анализируемого раствора всех предполагаемых катионов, начиная с тех, обнаружению которых другие катионы не мешают.

Анализ анионов

Прежде чем приступить к анализу анионов, по таблице растворимости солей определяют по уже обнаруженному катиону, какие из анионов могут присутствовать в анализируемой соли. Эти соли должны быть растворимы в воде.

7. Приготовление раствора для анализа анионов. Если в растворе присутствуют ионы K^+, Na^+ или NH_4^+, то для анализа анионов используют водный раствор исследуемой соли. Если же присутствуют катионы II—IV групп и магний, то их необходимо предварительно удалить. Для этого в фарфоровую чашку помещают около 1 г анализируемой соли и приблизительно столько же безводного карбоната натрия, добавляют 20—30 мл воды и кипятят при постоянном помешивании 3—5 мин. После центрифугирования и отделения осадка раствор осторожно нейтрализуют уксусной кислотой до нейтральной реакции и используют для обнаружения анионов.

8. Действие групповых реагентов. Присутствие анионов I группы проверяют, добавляя $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$ к 3—4 каплям раствора, приготовленного для анализа анионов. Анионы II группы обнаруживают по действию $AgNO_3$ в присутствии HNO_3.

9. Характерные реакции анионов. Определив группу, к которой принадлежит анион, выполняют характерные реакции всех

предполагаемых анионов, начиная с тех, обнаружению которых другие анионы не мешают, причем SO_3^{2-}- и CO_3^{2-}-ионы обнаруживают непосредственно в сухой соли.

10. Обнаружив анион, составляют формулу анализируемой соли.

§ 4. АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Рассмотрим, каким образом можно определить металл или тип сплава, используя химические методы. Если количество металла или сплава не очень мало, то можно слегка сделать качественную оценку плотности металла или сплава. Магний и алюминий, а также магниевые и алюминиевые сплавы по своей плотности достаточно резко отличаются от других металлов и сплавов. Плотность магниевых и алюминиевых сплавов составляет 1,8—2,7 г/см^3, тогда как плотность черных, цветных и тяжелых сплавов равна 7—11,5 г/см^3.

Если металл или сплав предположительно можно отнести к легким, то решают, будет ли этот алюминий или алюминиевый сплав или магний или магниевый сплав. Для этого крупинку металла обрабатывают несколькими каплями 25—30%-ного раствора NaOH. Если через несколько минут начинается обильное выделение водорода (вскипание), то это алюминий или алюминиевый сплав. Можно эту реакцию провести непосредственно на очищенной поверхности металла, не прибегая к разрушению образца. Если легкий металл не реагирует с NaOH, то его крупинку обрабатывают 2 н. раствором CH_3COOH. При энергичном выделении водорода можно предположить, что это магний или сплав на его основе. Магниевые сплавы дают характерную реакцию с $Fe_2(SO_4)_3$. Для ее проведения на очищенную поверхность металла помещают 1—2 капли 2 н. раствора $Fe_2(SO_4)_3$, подкисленного 2 н. раствором H_2SO_4. Через несколько минут наблюдается вскипание раствора и выделяется красно-бурый осадок гидроксида железа. Чувствительной реакцией определения магния является реакция со щелочным раствором красителя титанового желтого. Под действием $Mg(OH)_2$ желто-коричневая окраска раствора переходит в пламенно-красную или выпадает розовый осадок. Далее химический анализ сплава можно провести по общей схеме анализа катионов. В алюминиевые и магниевые сплавы в качестве компонентов входят Zn, Fe, Cu, а также могут быть Ca, Mn, Ni, Sn, Cd.

Черные сплавы (чугуны, углеродистые стали, легированные стали, ферросплавы) имеют стальной цвет, иногда почти черный. Для обнаружения железа небольшое количество стружки или опилок (5—10 мг) растворяют в небольшом количестве HCl (1 : 1), нагревают и прибавляют 1 каплю 6 н. раствора HNO_3 (для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+}). Если каплю полученного раствора

смешать с NH_4SCN или KSCN, то кроваво-красная окраска укажет на сплав железа. Если каплю раствора смешать с кристаллом $K_4[Fe(CN)_6]$, то образуется темно-синий осадок берлинской лазури или появляется синее окрашивание. Эти реакции можно провести на поверхности металлического изделия, предварительно очищенного наждачной бумагой. В сплавы железа могут входить Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Al, которые можно обнаружить по общей схеме анализа катионов. Кроме того черные сплавы могут содержать и такие элементы, как Mo, V, W, Ti, Nb, B.

К цветным сплавам относят бронзы, латуни, мельхиоры, нейзильберы и др. Бронзы и латуни выделяются своей окраской. Бронзы имеют светло-красную окраску, а латуни — желтую. Основа этих сплавов — медь. На долю легирующих элементов может приходиться в сумме до 50% массы сплава. В латунях главный легирующий элемент — цинк (до 45%). Латунь с высоким содержанием меди — томпак — по внешнему виду напоминает золото. Оловянные бронзы — самые древние сплавы, используемые человеком. Они могут содержать Zn, Pb, Ni, P. В настоящее время применение оловянных бронз сокращено из-за дефицитности олова. Кроме того, некоторые безоловянные бронзы превосходят по своим качествам оловянные, например алюминиевые бронзы, содержащие 5—10% Al с добавками Fe, Mn, Ni. Особенно ценными качествами обладают бериллиевые бронзы. Другими ценными сплавами являются медно-никелевые, к которым относятся мельхиоры и нейзильберы. Мельхиоры содержат 20—30% Ni, а также Fe и Mn. Нейзильберы содержат тройную систему Cu—Ni—Zn; Ni в них от 5 до 35%, а Zn — от 13 до 45%.

Для обнаружения меди на очищенную поверхность сплава наносят 1 каплю концентрированной HNO_3 и выдерживают 1—2 мин. К образовавшемуся раствору добавляют несколько капель концентрированного раствора NH_4OH. Синее окрашивание указывает на присутствие меди. Небольшое количество сплава растворяют в полумикропробирке в HNO_3 (1 : 1). Затем выпаривают в микротигле до сухого остатка и растворяют его в воде. Голубая окраска раствора укажет на медь. Если часть осадка не растворяется, то в сплаве содержится олово или сурьма.

Из тяжелых сплавов весьма важны сплавы на основе свинца и олова. Наибольшее значение из них имеют баббиты (антифрикционные сплавы), идущие на изготовление подшипников, припои, применяемые для пайки, типографские сплавы и сплавы для аккумуляторных пластин. В основе баббитов системы Sn—Sb—Cu или Pb—Sn—Sb—Cu, в основе припоев — системы Pb—Sn—Sb или Sn—Pb—Sb; в основе типографских сплавов — Pb—Sb—As или Pb—Sb—Sn.

Небольшую крупинку сплава нагревают с несколькими каплями 6 н. раствора HNO_3 и с таким же количеством воды. Белый осадок H_2SnO_3 и $HSbO_3$ свидетельствует о присутствии

Sn или Sb или обоих металлов. Осадок центрифугируют. Если у раствора синий цвет, то его делят на 2 ч. К одной части добавляют несколько капель NH_4OH. Интенсивная синяя окраска указывает на присутствие меди. К другой порции добавляют воду, увеличивая объем в 3 раза, и добавляют 2 капли 2 н. раствора H_2SO_4. Обильный осадок $PbSO_4$ свидетельствует о присутствии свинца.

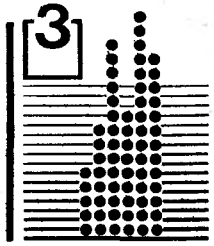
Для обнаружения Sb и Sn белый осадок после обработки 6 н. раствором HNO_3 нагревают несколько минут с концентрированной HCl. Помещают 1 каплю раствора на листок оловянной фольги. Черное пятно металлической сурьмы указывает на ее присутствие. Для обнаружения Sn можно проделать реакцию с NH_4OH; Sn^{IV} образует с NH_4OH белый студенистый осадок. Металлическое железо восстанавливает олово (IV) только до Sn^{2+}. К раствору Sn^{2+} прибавляют избыток 2 н. раствора NaOH до растворения $Sn(OH)_2$. К полученному щелочному раствору прибавляют 1 каплю соли висмута. Выпадает черный осадок металлического висмута. При этом протекают следующие реакции:

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2SnO_2 + 2H_2O$$

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$$

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2SnO_2 = 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

Станниты натрия или калия Na_2SnO_2 или K_2SnO_2 с ионами Bi^{3+} образуют осадок металлического висмута.



Количественный анализ

§ 1. ЗАДАЧИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Методами количественного химического анализа устанавливают, в каких количественных соотношениях находятся составные части в исследуемом веществе. Количественными методами можно определить соединение химического элемента или другой составной части в содержании, сплаве, смеси, растворе. Кроме того, количественные методы позволяют определять атомные, эквивалентные и молекулярные массы, константы равновесия, произведения растворимости, кислотность или щелочность среды.

Теоретической основой методов количественного анализа являются различные разделы химии и физики. Например, теории осаждения, кислотно-основных, окислительно-восстановительных процессов и реакций комплексообразования, теории физико-химических методов анализа.

С помощью количественного анализа решаются многообразные задачи. Именно методы количественного анализа подтвердили основные законы химии и способствовали развитию различных теорий химии. Возросшая точность количественного анализа позволила установить, что весьма часто твердые химические соединения не имеют точно фиксированного стехиометрического состава.

Объектами анализа могут быть все окружающие нас тела. Исключительно важное значение имеет разработка методов анализа металлов, сплавов, минерального сырья, разнообразных органических соединений, газов. Особую значимость приобрела разработка методов анализа особо чистых веществ.

Научно-исследовательская работа в области химии, а также во многих других областях (археология, медицина, искусство, судебная практика, сельское хозяйство, исследование земли Мирового океана и космических объектов) связана с использованием методов количественного анализа.

§ 2. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Во всех методах количественного анализа прибегают к точному измерению определенной физической величины, например массы, объема, интенсивности окраски, электрической проводимости

и т. д. Разнообразные количественные методы разделяют на три класса: химические, физико-химические и физические методы (см. введение, § 3). Первыми, наиболее хорошо разработанными методами химического анализа стали гравиметрический и титриметрический. В первом из них решающее значение имеет точное измерение массы, во втором — точное измерение объема. Поэтому гравиметрический метод называли весовым, а титриметрический — объемным.

В физических методах измеряют непосредственно определяемое физическое свойство без проведения химических реакций. Например, для определения содержания различных веществ (кислот, щелочей и др.) иногда достаточно измерить их плотность. На основе измерения электрической проводимости можно определить содержание воды в концентрированной серной или уксусной кислотах. Измеряемые свойства зависят от концентрации раствора, но не зависят от массы или объема анализируемого вещества. Поэтому при анализе физическими методами нет необходимости брать строго определенное количество данного вещества, т. е. не нужно брать навеску или отмерять строго определенный объем раствора.

Основные особенности современной аналитической химии охарактеризованы выше. Они в значительной степени относятся к количественному анализу, так как методы качественного и количественного анализа тесно связаны между собой. Необходимо обратить внимание прежде всего на наиболее значительные работы советских ученых в области развития количественного анализа. В теоретической области они относятся к развитию теорий ионных равновесий, комплексообразования, окислительно-восстановительных процессов, экстракции, соосаждения, неводного титрования. Ведущее положение занимают работы по анализу веществ высокой чистоты и по фотометрии. Разработаны методы контроля веществ, используемых в атомной, электронной, химической промышленности. Ведется анализ космических объектов — метеоритов, лунного грунта, горных пород и атмосферы Венеры.

Создание новых аналитических приборов в современных условиях имеет исключительное значение, даже не меньшее, чем крупное научное открытие, поэтому ведется большая работа по конструированию новых аналитических приборов. Эти приборы расширяют возможности анализа, позволяют определять атмосферные загрязнения, выявлять остаточные количества пестицидов в почве и сельскохозяйственной продукции и многое другое.

§ 3. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ НА НИХ

Одной из главных операций количественного анализа является измерение массы. Для измерения массы с точностью до 0,1—0,01 г служат технохимические весы. Хотя в этом случае операцию

принято называть взвешиванием, назначение ее состоит в определении массы тела, а не его веса, т. е. силы, с которой это количество вещества притягивается к земле. За единицу массы в Международной системе единиц (СИ) принят 1 кг. Вес тела в отличие от массы непостоянен и, например, на Луне вес тела будет в 6 раз меньше, чем на земле, а на космическом корабле существует состояние невесомости. За единицу силы в СИ принят ньютон.

Техноэкономическими весами пользуются тогда, когда не нужна большая точность взвешивания или в том случае, когда надо грубо прикинуть размер навески для более точного взвешивания.

В настоящее время в лабораторном обиходе встречаются новые технические весы 1-го класса Т1-1 с предельной нагрузкой до 1 кг. Они снабжены устройством для механического накладывания миллиграммовых гирь (от 0,01 до 0,99 г), которые имеют форму проволочных колец. Взвешивание на этих весах ускоряется по сравнению с прежними моделями, так как колебания стрелки коромысла быстро затухают под тормозящим действием лопатки стрелки, помещенной в масляную ванну.

Для взвешивания с точностью до 0,0002 г служат аналитические весы. Рычажные технохимические и аналитические весы имеют одни и те же рабочие части. Различие между ними только в размере деталей, точности их изготовления и в дополнительных приспособлениях. Наиболее распространены в наших лабораториях аналитические демпферные весы марки АДВ-200 (рис. 20). На базисной плите, которая опирается на ножки, прочно укреплена колонка. В верхней части ее находится небольшая площадка-подушка. Последняя является точкой опоры для главной рабочей части весов — коромысла. Материалом для коромысла служит прочный металлический сплав (бронза или дюралюминий). Коромысло имеет сложную конфигурацию и должно быть легким и прочным. Оно

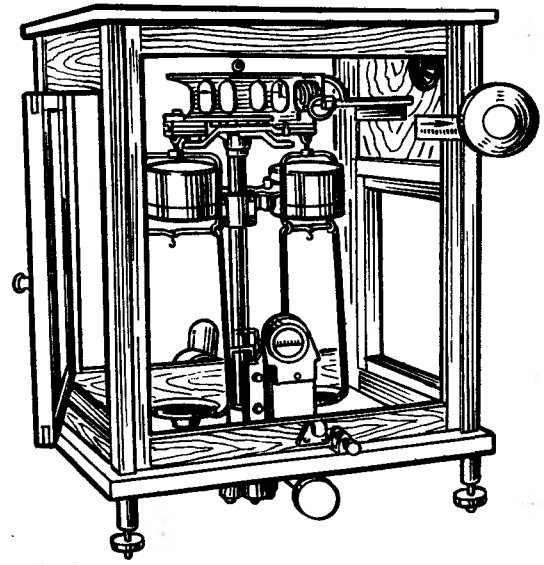


Рис. 20. Аналитические демпферные весы АДВ-200

удерживает три трехгранные равнобедренные призмы. Оси призм строго параллельны между собой и перпендикулярны плоскости коромысла. На крайние призмы подвешивают сережки. Центральная призма опирается на колонку. К крючкам сережек подвешено особое устройство — демпфер, а к последнему, в свою очередь,— чашки. Демпфер состоит из двух металлических стаканов, один из которых обращен донышком вверх. Демпферы тормозят колебания коромысла и ускоряют тем самым процесс взвешивания. На правой сережке коромысла укреплена планка. При помощи системы рычагов на нее можно навесить гирьки-колечки в интервале от 10 до 990 мг, т. е. определить при взвешивании десятые и сотые доли грамма. Десятые доли грамма показывает большой диск (лимб), сотые доли — меньший лимб. Тысячные и десятитысячные доли грамма считываются со шкалы специального приспособления — вейтографа.

Точность взвешивания в значительной степени зависит от состояния призм и поверхностей, на которые они опираются. Для предохранения от износа призм и мест их опоры служит приспособление, называемое арретиром (затвором). Поворотом ручки арретира приводят в соприкосновение призмы и подушки, т. е. точки их опоры. Это будет рабочее состояние весов. При обратном повороте весы приходят в нерабочее состояние. В этом случае разъединяются призмы и подушки, чем и предохраняется преждевременный износ важнейших деталей весов.

Наша промышленность выпускает одноплечные автоматические весы ВАО-200, взвешивание на которых производят без применения разновеса. Их конструкция основана на использовании при взвешивании способа Д. И. Менделеева (способ замещения). Уравновешивание массы взвешиваемого предмета проводят путем снятия гирь с подвески. Результат взвешивания появляется на табло.

В лабораториях используют и электронные весы, выпускаемые различными фирмами.

Требование к аналитическим весам. Три важнейших требования предъявляются к аналитическим весам: они должны быть правильными, устойчивыми и чувствительными.

На правильно установленных весах первоначальное равновесие сохраняется при одинаковых массах на чашках. Для этого необходимо, чтобы длина обоих плеч коромысла, т. е. расстояния от центральной призмы до точек опоры боковых призм была равной. Одновременно масса обоих плеч коромысла вместе с чашками должна быть одинаковой.

Устойчивость весов проявляется в том, что коромысло весов, будучи выведенным из равновесия после нескольких колебаний, вновь возвращается в первоначальное состояние.

Чувствительность весов принято характеризовать отклонением коромысла от положения при незначительной перегрузке. Чувствительность весов считается достаточной, если при перегрузке в 10 мг стрелка отклоняется на 10 делений шкалы. К каждым весам придан свой аналитический разновес. Все взвешивания необходимо проводить на одних и тех же весах, одним и тем же разновесом.

Правила обращения с весами.

1. Установленные весы нельзя сдвигать с места. После перестановки весы должны быть установлены вновь строго по отвесу.
2. Необходимо твердо помнить, что нагрузка на весах изменяется только после арретирования.
3. Взвешиваемые предметы должны находиться в температурном равновесии с весами. Если взвешиваемые предметы имеют температуру, отличающуюся от температуры весовой комнаты, то их выдерживают в эксикаторе (обычно 15—20 мин).
4. Взвешиваемый предмет должен быть сухим и не иметь загрязнений на своей поверхности.
5. Если весы помещены в шкаф, то во время взвешивания открывают только боковые дверцы шкафа.
6. Нельзя нагружать весы выше их предельной нагрузки. Максимальная нагрузка для весов АДВ-200 составляет 200 г.
7. Твердые вещества взвешивают на часовом стекле или в стаканчике, жидкости, летучие и гигроскопические вещества — в бюксе.
8. Разновес берут только пинцетом.
9. Разновес помещают в центре чашки.

Правила взвешивания на аналитических весах.

1. Размер навески предварительно определяют на технохимических весах.
2. Взвешивают только сидя.
3. Перед взвешиванием устанавливают нулевую точку весов.
4. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов.
5. Разновес помещают на правую чашку весов.
6. При добавлении и снятии разновеса предварительно медленно, осторожно и плавно поворачивают диск арретира.
7. Гирьки из разновеса берут последовательно, не пропуская ни одной гирьки с разной массой.
8. Когда гирьки в 1 г будет мало, а 2 г много, закрывают боковую дверку весов, а большой лимб ставят на цифру 5, что соответствует добавлению 0,5 г.
9. Вращением большого и малого лимба устанавливают десятые и сотые доли грамма, уменьшая каждый раз массу в 2 раза.
10. Когда масса взвешиваемого предмета найдена с точностью 0,01 г, арретир поворачивают до отказа и после прекращения колебания фиксируют положение неподвижной линии на шкале

экрана вейтографа и арретируют весы. Шкала вейтографа в этом случае указывает на тысячные и десятитысячные доли грамма, т. е. на 3-й и 4-й знак после запятой.

11. Записывают в журнал массу взвешиваемого предмета.

12. Убирают разновес в гнезда футляра и проверяют правильность записи.

13. Большой и малый лимб ставят в нулевое положение.

§ 4. ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМОВ В АНАЛИЗЕ

В количественном анализе большую роль играет измерение объемов различных растворов и растворителей. В метрической системе за единицу вместимости принят литр. Литр — этот тот объем, который занимает масса чистой воды, равная 1 кг при температуре 3,98° С и нормальном атмосферном давлении. Одна тысячная доля литра — миллилитр.

Мерные цилиндры и мензурки. Мерные цилиндры и мензурки (рис. 21) служат для приблизительного измерения объемов. Их изготовляют вместимостью от 50 до 1000 мл. Ошибка в определении объема при пользовании ими может достигать 0,2—0,4 мл. Мензурки отличаются от цилиндров конической формой и поэтому более устойчивы. Чем больше диаметр цилиндров и мензурок, тем меньше их точность, поэтому большими цилиндрами и мензурками нельзя измерять малые объемы. Для точного измерения объемов в анализе используют мерные колбы, пипетки и бюретки.

Мерные колбы. Мерные колбы (рис. 22) служат для приготовления растворов с точной концентрацией и для точного разбавления их, а также для приготовления точных объемов

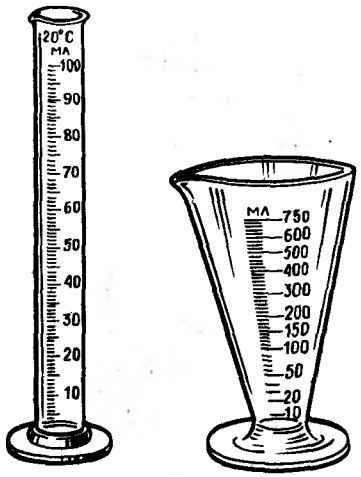


Рис. 21. Мерные цилиндр и мензурка

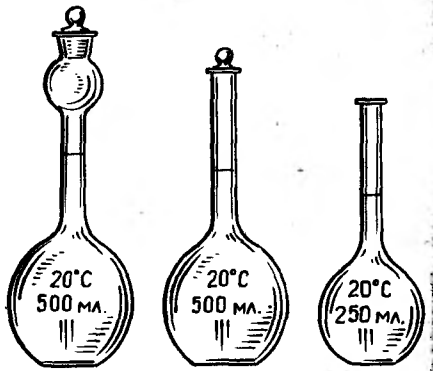


Рис. 22. Мерные колбы

анализируемого вещества. Наиболее употребительны мерные колбы вместимостью 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 мл. Вместимость колбы указана на боковой поверхности и относится чаще всего к температуре 20° С. Обычно мерные колбы калиброваны на вливание, поэтому если из колбы вылить всю воду, то объем ее будет несколько меньше номинального, так как часть воды удерживается на стенках колбы. Растворимое вещество вносят в мерную колбу через сухую чистую воронку. Снимают с нее частицы вещества растворителем и заполняют им колбу наполовину. Вращательными движениями растворяют вещество и наливают растворитель почти до черты. Затем по каплям доводят уровень раствора точно до метки, плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают. При проверке правильности заполнения колбы ее держат так, чтобы метка находилась на уровне глаз. При этом вогнутый мениск жидкости должен касаться нижней частью черты на колбе. Колбу следует брать за горло выше метки, чтобы не изменять температуру раствора. В мерной колбе нельзя нагревать растворы, хранить их длительное время и проводить в них реакции, так как это способствует выщелачиванию стекла.

Пипетки. Пипетками отбирают и переносят точные объемы растворов из одного сосуда в другой. Пипетки бывают двух видов: цилиндрические и с расширением (рис. 23). Пипетки вместимостью 1—2 мл, сделанные из узких трубочек с делениями на десятые и сотые доли миллилитра, называют микропипетками.

Цилиндрические пипетки — это узкие стеклянные трубки с делениями. Обычная вместимость пипеток 1, 2, 5, 10 и 25 мл. Ими можно отмерять любой нужный объем раствора.

Более точны пипетки с расширением. Их выпускают вместимостью от 0,5 до 100 мл. Такими пипетками можно отбирать только один объем, на который она рассчитана. Чистую пипетку предварительно 2—3 раза споласкивают тем раствором, с которым будут работать. Жидкость в пипетку засасывают ртом или при помощи резиновой груши. После того как уровень жидкости поднимается выше метки, трубку пипетки закрывают указательным пальцем и, изменяя нажим, дают жидкости стечь так, чтобы нижняя точка мениска упиралась в метку. При засасывании жидкости нижний конец пипетки должен быть погружен в жидкость. При выливании жидкости палец не отнимают от отверстия пипетки, а только ослабляют нажим. Жидкость из пипетки должна выливаться за 30 с. После этого касаются кончиком пипетки внутренней стороны колбы. Выдувать жидкость из пипетки нельзя, так как она калибруется на выливание.

Если приходится работать с едкими или ядовитыми жидкостями, то в этом случае нельзя засасывать ртом.



Рис. 23. Пипетки

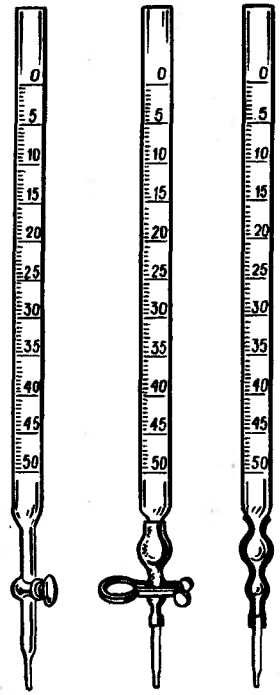


Рис. 24. Бюретки

Бюретки. Бюретки служат для измерения точных объемов взаимодействующих растворов для определения их концентраций. Эти длинные стеклянные трубки, калиброванные на миллилитры и их доли (рис. 24). Они заканчиваются стеклянным краном или оливой, на которую надевают резиновую трубку со стеклянным наконечником. На резиновую трубку надевают металлический зажим или же вставляют в ее просвет стеклянный шарик. Наиболее употребительны бюретки вместимостью 25 и 50 мл. Бюретки вместимостью менее 10 мл, разделенные на сотые доли миллилитров, называют микробюретками. Объем прозрачных растворов отсчитывают по нижней части мениска, а темных — по верхней части мениска. Чистую бюретку 2—3 раза ополаскивают раствором, с которым будут работать. Пользуясь воронкой, бюретку заполняют раствором выше нулевого деления. Затем проверяют, нет ли в носике пузырьков воздуха. Пузырьки легко удаляются, если стеклянный носик приподнимают и дают раствору его заполнить. После этого устанавливают уровень жидкости на нулевом делении. Жидкость из бюретки выпускают медленно. При отсчете объема глаз должен находиться на уровне мениска.

Мытье посуды. Перед началом работы посуду тщательно моют. От этой операции в значительной степени зависит точность проводимых определений. Сначала моют водопроводной водой, а затем обрабатывают специальными растворами.

1. Для быстрого мытья бюреток используют смесь концентрированной серной кислоты и пероксида водорода. В бюретку заливают около 10 мл серной кислоты и около 2 мл 30%-ного раствора H_2O_2. Смачивают стенки бюретки, затем смесь выливают и моют бюретку водой.

2. Хромовая смесь. 30 г дихромата калия растворяют в 1 л концентрированной серной кислоты. Очищаемый сосуд (колба, пипетка, бюретка) выдерживают в этой смеси несколько часов (осторожно).

3. Раствор KOH в спирте. Этот раствор оставляют в сосуде не более 5—10 мин.

4. Мыльная вода. Наполненный мыльной водой сосуд оставляют на ночь.

5. Для очистки посуды можно использовать водяной пар (рис. 25).

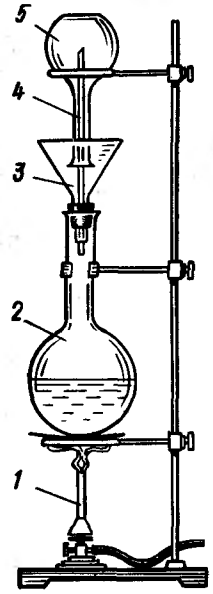


Рис. 25. Очистка колбы водяным паром:
1 — горелка; *2* — колба с водой; *3* — воронка; *4* — стеклянная трубка; *5* — мерная колба

Посуду, вымытую одним из способов, ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

§ 5. ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

В количественном анализе кроме мерной посуды используют стаканы, колбы, бюксы, воронки, ступки, тигли, промывалки, эксикаторы, сушильные шкафы и муфельные печи. Наиболее употребительны тонкостенные стаканы вместимостью 100, 200 и 400 мл. Для хранения растворов достаточно иметь колбы вместимостью 500—1000 мл. Для титрования применяют конические колбы вместимостью 100, 250, 500 мл.

Бюксы. Это небольшие стаканы чаще всего высотой 25 и 50 мм с пришлифованной стеклянной крышкой (рис. 26). Служат для взвешивания и хранения веществ, особенно изменяющихся на воздухе (гигроскопических или летучих) жидкостей или нестойких веществ.

Воронки используют для фильтрования (стеклянные) различного диаметра, для перекристаллизации (фарфоровые воронки Бюхнера), для горячего фильтрования и для перенесения навесок в колбы (воронки с отрезанным концом).

Тигли. Фарфоровые тигли используют для прокаливания осадков. Наиболее удобны для прокаливания низкие фарфоровые

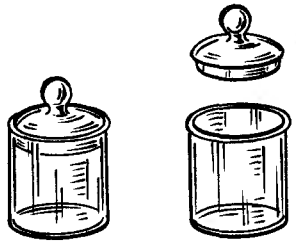


Рис. 26. Бюксы

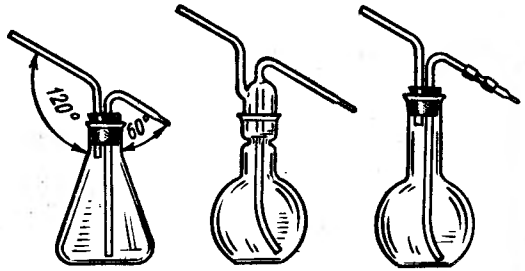


Рис. 27. Промывалки

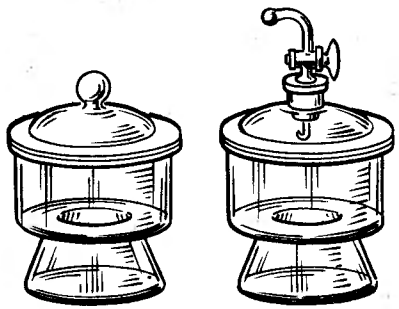


Рис. 28. Эксикаторы

тигли с широким дном, используют также фильтрующие тигли, которые позволяют проводить быстрое и надежное фильтрование. Затем их сушат в шкафу при 110—120° С. Их нельзя нагревать на голом пламени горелки. Для крупнокристаллических осадков применяют тигли 1-го номера. Для самых мелких осадков берут тигли 4-го номера.

Промывалки (рис. 27) используют для промывания осадков, для их смывания со стенок стакана непосредственно в воронку, при необходимости для взмучивания осадка на фильтре во время промывания и т. д.

Эксикаторы служат для охлаждения нагретых предметов (рис. 28). В нижней части его чаще всего находится хлорид

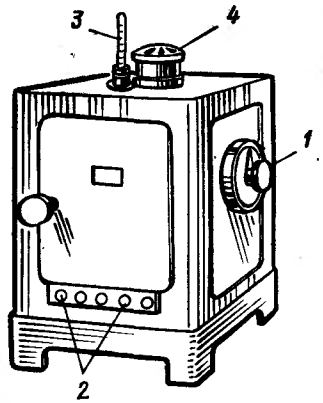


Рис. 29. Сушильный шкаф с электрическим обогревом:
1—ручка переключателя нагревающих спиралей; *2, 4*—вентиляционные отверстия; *3*—термометр

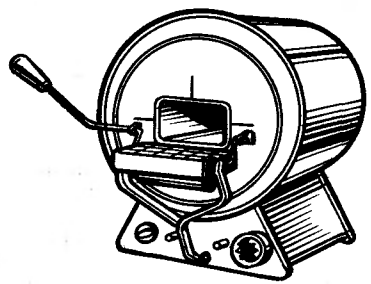


Рис. 30. Муфельная печь

кальция для поглощения влаги. Крышку эксикатора нельзя открывать на длительное время и поднимать ее вверх. Ее сдвигают в горизонтальном направлении и кладут на стол внутренней стороной вверх.

Сушильные шкафы служат для удаления влаги. Обычно применяют электрические сушильные шкафы (рис. 29), в которых можно устанавливать любые температуры до 250° С.

Муфельные печи (рис. 30) служат для прокаливания осадков при высоких температурах. Дают возможность получать температуру свыше 1000° С.

§ 6. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Количественный анализ представляет собой область точных измерений. Он требует исключительной аккуратности в работе и продуманного выполнения каждой операции. Необходимо предварительно мысленно представить, как будут выполняться отдельные операции. При этом не должно быть неясных моментов. А если они все же имеются, их необходимо сразу выяснить. Важную роль играет чистота посуды. Всю стеклянную посуду необходимо подготовить, тщательно вымыть и вытереть снаружи. Изнутри химическую посуду не вытирают. На каждой склянке с реактивом должна быть этикетка. Нельзя загромождать свое рабочее место. На столе должно быть только то, что необходимо для работы. Следует избегать резких движений. Резкие движения могут привести к нежелательным столкновениям с работающими рядом, к тому, что опрокидывается тигель, разбивается колба или стакан, пропадает результат длительной работы.

Успех в работе гарантирует только точное выполнение методик. Методики разработаны на основе огромного опыта многих поколений химиков, и каждая деталь в них продумана, взвешена и точно определена. Для избежания потерь времени некоторые операции можно совмещать. Например, когда в эксикаторе охлаждается тигель, в это время можно брать навеску, когда идет прокаливание тигля, можно фильтровать. При этом следует избегать суеты и спешки. Последние, как правило, приводят к ненужным растратам времени. Не следует делать записи на отдельных бумажках. Опыт показывает, что эти бумажки часто теряются, а вместе с ними пропадает и анализ. Переписка с них является еще одним источником ошибок. Все необходимые данные следует заносить в лабораторный журнал сразу. Каждому определению лучше отводить отдельную страницу, а для больших работ — отдельный лист.

В количественном анализе постоянно приходится иметь дело с числами. Числовые величины можно разделить на точные и приближенные. К точным величинам можно отнести,

например, порядковый номер элемента в периодической системе, число выполненных измерений, величины, условно принятые за постоянные, например атомная масса углерода, валентность водорода и т. п.

При определении массы, при измерении объемов будем использовать приближенные величины. Например, технохимические весы не дают возможности улавливать тысячные и тем более десятитысячные доли грамма. Поэтому массу пустого тигля, взвешенного на технохимических весах, к примеру, нельзя записывать так: 10,8500, а только 10,85. При этом последняя цифра не является достоверной, а данная запись означает, что масса тигля будет находиться в пределах 10,84—10,86. В свою очередь, если увеличить точность взвешивания, перейдя на аналитические весы, то масса данного тигля может быть записана как 10,8500. И опять последняя цифра не будет достоверной, а данная запись будет означать, что масса тигля будет находиться в пределах 10,8499—10,8501 или даже может быть в пределах 10,8498—10,8502.

§ 7. РАСЧЕТЫ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

В количественном анализе большое внимание уделяется вычислениям. Вычисления являются заключительной стадией каждого анализа. Ошибки в вычислении могут свести на нет результаты всей проделанной работы. Расчеты в анализе опираются на уравнения реакций. Химические уравнения характеризуют не только качественную сторону реакций, но и количественные соотношения. Возьмем, к примеру, реакции, лежащие в основе определения железа:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Из этих уравнений видно, что 1 моль Fe_2O_3 отвечают 2 моль $FeCl_3$. В свою очередь, 1 моль Fe_2O_3 отвечают 2 моль атомов железа. Какие бы количества $FeCl_3$ ни были взяты, отношения между количествами $FeCl_3$, Fe_2O_3 и Fe всегда будут постоянными. Следует иметь в виду, что вычисления на основе уравнений реакций возможны только для реакций, которые практически являются необратимыми. Для обратимых реакций вычисления возможны с учетом константы равновесия данной реакции. В количественном анализе в качестве единицы количества вещества принимают моль и еще чаще эквивалентную массу.

В очень многих случаях решение задач по количественному анализу сводится к составлению и решению пропорций или алгебраических уравнений.

Наиболее удобно задачу решать последовательно, по частям, а вычисления проводить не по частям, а на основании арифметического выражения, полученного из всех данных задачи после ее полного решения. Это будет показано в дальнейшем при решении задач. Вычисления следует проводить с определенной точностью. В гравиметрическом анализе она определяется точностью взвешивания на аналитических весах, в титриметрическом анализе — точностью измерения объема. Результат анализа должен быть выражен с точностью до десятитысячных долей грамма при определении массы и сотых долей миллиметра — при определении объема. Последняя цифра в том и другом случае является сомнительной.

§ 8. ОШИБКИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Полученный в результате анализа результат, как правило, не совпадает с действительным содержанием определяемого вещества или его составной части. Это связано с тем, что измерения имеют ту или иную погрешность. Часть допущенных погрешностей может быть учтена внесением поправок. Если погрешность не учитывается, получается искаженный результат — ошибка.

Все ошибки принято делить на три типа: грубые ошибки или промахи, систематические ошибки и случайные ошибки.

Грубые ошибки. Грубые ошибки являются результатом небрежной работы: ошибочный подсчет разновесок, неправильный отсчет объема по бюретке, обмен своих растворов с растворами своих соседей, ошибки при вычислениях, при переписывании, потеря части осадка, проливание раствора и т. п. Грубые ошибки можно обнаружить по резкому отклонению полученных результатов от ожидаемых или по резкому отклонению от повторно выполненных анализов. Грубые ошибки можно выявить и исключить.

Систематические ошибки. Систематические ошибки обусловливаются многими причинами. К ним относятся, например, ошибки, зависящие от особенностей метода анализа. Используемые конкретные реакции данного метода могут протекать не вполне количественно, что связано с обратимостью химических процессов. Вместе с осадком могут соосаждаться и посторонние примеси, увеличивая массу осадка. Осадки даже наименее растворимые имеют какую-то частичную растворимость, что уменьшает массу осадка. Осадки могут частично разлагаться при прокаливании, впитывать водяные пары или поглощать газы из атмосферы. В растворе могут происходить побочные реакции. В титриметрических методах некоторые ошибки связаны с используемым индикатором и т. п. К этому типу ошибок относятся ошибки, связанные с личными качествами самого аналитика. Например, не все способны точно уловить момент перемены окраски раствора в процессе титрования, не всегда точно улавливаются мелкие деления на шкале приборов. Иногда

учащиеся ориентируются на определенные данные или на цифры, которые получают работающие рядом, а не на свои собственные. Это так называемые психологические ошибки, зависящие от настроения самого исполнителя.

Систематические ошибки вызываются недостаточной точностью весов, неточным разновесом, неправильно откалиброванными сосудами, загрязненными реактивами, продуктами разрушения стекла и форфора, т. е. это ошибки, связанные с применяемыми реактивами и приборами. Систематические ошибки могут не вызывать значительных отклонений при повторных анализах. Для обнаружения систематических ошибок следует выполнить анализ в других условиях, с другими реактивами, с другими измерительными приборами, а также другими аналитиками и даже — в других лабораториях. Систематические ошибки можно исключить или внести в них поправку.

Случайные ошибки. Случайные ошибки возникают при любом измерении, как бы тщательно его ни проводили. В появлении их нет какой-либо закономерности. Они зависят от помех, несовершенства приборов и органов чувств. Часто они связаны с внешними факторами, такими, как загрязненность воздуха, вибрация здания, колебания влажности и температуры воздуха, попаданием в раствор или осадок различных загрязнений, разбрызгиванием жидкости при кипячении. Случайные ошибки нельзя устранить введением поправок. Их можно уменьшить более тщательной работой, увеличением числа параллельных определений. Обработка результатов анализа методами математической статистики позволяет уменьшить влияние случайных ошибок на окончательный результат.

Абсолютная и относительная ошибки. Ошибка может быть выражена абсолютным или относительным значением.

Абсолютная ошибка (Δx) представляет собой разность между истинным или наиболее достоверным значением определяемой величины и полученным результатом. Например, истинная масса осадка 10,6 мг, полученная при анализе — 10,4 мг. Абсолютная ошибка: 10,6 − 10,4 = 0,2 мг, т. е.

$$m_{ист} - m_{найд} = \Delta x.$$

Относительная ошибка $\Delta x_{отн}$ представляет собой отношение абсолютной ошибки к истинному или среднему значению. Чаще всего ее выражают в процентах:

$$\frac{\Delta x \cdot 100}{m_{ист}} = \Delta x_{отн}.$$

Например, в данном случае она равна

$$\frac{0{,}2}{10{,}6} 100 = 1{,}89\%.$$

Увеличим истинную массу осадка в два раза, т. е. пусть он равен 21,2 мг, а полученный при анализе результат равен 21,0 мг. Разность опять равна 0,2 мг, т. е. абсолютная ошибка имеет прежнее значение. Однако относительная ошибка, как видно из отношения (0,2/21,2) 100 = 0,94%, уменьшилась в 2 раза. Отсюда видно, что относительная ошибка будет тем меньше, чем больше определяемое значение при той же абсолютной ошибке.

ГЛАВА 9

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. СУЩНОСТЬ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В гравиметрическом анализе используют прямое измерение массы при помощи взвешивания. Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде определенного соединения. Определение массы является не только начальной, но и конечной стадией анализа. Основным измерительным прибором являются аналитические весы. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях, законе постоянства состава и законе эквивалентов (см. гл. 1, § 1).

Большую роль в гравиметрическом анализе играет превращение определяемой составной части в малорастворимое соединение. Осадок этого соединения выделяют, высушивают, прокаливают и взвешивают. По массе его рассчитывают содержание определяемой составной части. Осадками являются гидроксиды металлов, карбонаты, сульфаты, фосфаты, оксалаты, а также комплексные соединения металлов с органическими реактивами (оксихинолином, купфероном, диметилглиоксимом). Например, при определении железа его осаждают в виде $Fe(OH)_3$ раствором аммиака. Тригидроксид железа прокаливают и переводят в Fe_2O_3. И уже по массе оксида железа (III) Fe_2O_3 определяют содержание железа. В ходе подобного определения можно выделить две формы вещества: осаждаемую и гравиметрическую. В данном случае осаждаемой формой будет $Fe(OH)_3$, поскольку все железо в растворе переведено в осадок в виде $Fe(OH)_3$. Гравиметрической формой будет оксид железа Fe_2O_3, поскольку по массе этого осадка рассчитывают содержание железа во взятой навеске. При определении кальция осаждаемой формой является оксалат кальция CaC_2O_4, а гравиметрической формой — оксид кальция CaO. Осаждаемая и гравиметрическая формы могут совпадать. Например, барий осаждают в виде $BaSO_4$ и взвешивают также в виде $BaSO_4$, так как при прокаливании его химический состав не изменяется.

В основе гравиметрических определений лежат различные химические реакции: реакции разложения, замещения, обмена,

а также образования комплексных соединений. Гравиметрический анализ — один из первых методов количественного анализа и длительное время был господствующим методом. Наиболее ранней его разновидностью был пробирный анализ, который представляет собой совокупность приемов для определения драгоценных металлов в сплавах и рудах. Разновидностью гравиметрического анализа является электрогравиметрический анализ, созданный трудами В. В. Петрова, Г. Деви и М. Фарадея. В этом методе определяемые элементы выделяются из раствора с помощью электролиза, а потом взвешиваются. Сравнительно недавно получила развитие термогравиметрия, осуществляемая с помощью термовесов. Они позволяют наблюдать, как изменяется масса твердых тел в широком интервале температур (около 1000° С). Изменение массы при повышении температуры автоматически регистрируется в виде ступенчатой кривой. Термогравиметрически показано, что кристаллогидрат оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ устойчив до температуры 100° С. При повышении температуры до 226° С он переходит в безводную соль CaC_2O_4, при 420° С оксалат переходит в карбонат кальция $CaCO_3$, при 660° С карбонат распадается на оксид кальция CaO и диоксид углерода CO_2. Процесс заканчивается при 840° С.

Гравиметрическим методом был установлен химический состав большого числа веществ. Он являлся основным методом определения атомных масс. Его используют для определения гигроскопической влаги у широкого круга веществ, кристаллизационной воды, сульфат-иона, диоксида кремния, щелочных, щелочноземельных и многих других металлов. Метод этот хорошо изучен, но в практике современного анализа применяется сравнительно редко. Его основной недостаток — длительность его проведения. Гравиметрические определения требуют больших затрат времени, хотя он и обеспечивает высокую точность, не требует сложной аппаратуры и доступен для любой химической лаборатории.

§ 2. ТИПЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Гравиметрические определения можно подразделить на 3 типа.

1. Определяемую составную часть выделяют и взвешивают. Примером может служить определение зольности различных видов топлива (каменного угля, горючих сланцев, торфа).

Практически анализ выполняют следующим образом. Взвешивают на аналитических весах небольшой образец топлива — навеску ($m_н$). Навеску сжигают в тигле и тщательно прокаливают до тех пор, пока масса золы не прекратит уменьшаться. По точной массе золы ($m_з$) легко вычислить содержание ее в топливе (x, %):

$$x = \frac{m_з \cdot 100}{m_н}.$$

2. Определяемую составную часть удаляют, а остаток взвешивают. Примерами могут служить определения гигроскопичности различных материалов, кристаллизационной воды в солях. В этом случае навеску исследуемого вещества ($m_н$) тщательно высушивают до постоянной массы. По разности масс до высушивания и после высушивания находят массу воды ($m_в$) и рассчитывают ее содержание (x, %):

$$x = \frac{m_в \cdot 100}{m_н}.$$

В очень многих случаях нельзя использовать схемы первого и второго типов, так как трудно выделить количественно определяемую составную часть из анализируемого вещества или полностью ее удалить. Поэтому наиболее распространенным является третий тип определения.

3. Определяемую составную часть переводят в химическое соединение. Последнее изолируют и переводят в форму со строго определенным составом, т. е. в так называемую гравиметрическую форму (см. гл. 9, § 1). По массе осадка гравиметрической формы рассчитывают содержание определяемой составной части. Например, нужно определить содержание серебра в сплаве. Для этого его растворяют в азотной кислоте. Ионы серебра осаждают хлороводородной кислотой:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

Осадок после соответствующей обработки взвешивают на аналитических весах.

Зная массу осадка $m(AgCl)$, легко вычислить содержание в нем серебра $m(Ag)$ исходя из пропорции:

$$M(AgCl) — M(Ag)$$

$$m(AgCl) — m(Ag)$$

где $M(AgCl)$ — молярная масса AgCl; $M(Ag)$ молярная масса Ag.

Следовательно,

$$m(Ag) = \frac{m(AgCl)\,M(Ag)}{M(AgCl)}.$$

Зная массу серебра, легко найти его содержание x (%) в сплаве:

$$x = \frac{100m(Ag)}{m_н},$$

где $m_н$ — масса взятой навески сплава.

§ 3. ТЕОРИЯ ОСАЖДЕНИЯ

Важнейшая операция гравиметрических определений третьего типа — осаждение. Цель его — количественно перевести определяемую составную часть в малорастворимое соединение — в осаждаемую форму.

Осаждаемая и гравиметрическая формы должны соответствовать следующим требованиям.

1. Растворимость не должна превышать $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т. е. осадок должен быть практически нерастворим. В растворе после осаждения не должно оставаться более 0,1 мг определяемого элемента.

2. Осадок должен быть по возможности крупнокристаллическим. Он должен быть в форме, удобной для отделения его от раствора.

3. Осадок не должен поглощать из раствора различные примеси.

4. Осадок должен иметь постоянный состав.

5. Осаждаемая форма должна легко и полно превращаться в гравиметрическую форму.

6. Гравиметрическая форма должна быть химически устойчивой и точно соответствовать определенной химической формуле.

7. Точность анализа будет выше, если содержание определяемого элемента в гравиметрической форме будет меньше.

Выбор осадителя. Приведенные требования являются определяющими при выборе осадителя, т. е. того вещества, добавление которого переводит в осадок определяемую составную часть. Поскольку посторонние примеси трудно удалить полностью, желательно, чтобы осадитель был летучим веществом или легко удаляемым. Поэтому ионы Ba^{2+} осаждают H_2SO_4, а не Na_2SO_4 или K_2SO_4, а ионы Ag^+ осаждают действием HCl, а не NaCl, ионы Fe^{3+} — действием NH_4OH, а не NaOH. Наконец, весьма желательно, чтобы осадитель был специфичен, т. е. осаждал бы данный ион и не осаждал бы другие присутствующие в растворе ионы. Например, в присутствии ионов Fe^{3+} ионы Al^{3+} осаждают тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$, в отсутствие же ионов Fe^{3+} ионы Al^{3+} осаждают NH_4OH, как, соответственно, и ионы Fe^{3+} в отсутствие ионов Al^{3+}.

При выборе осадителя необходимо учитывать, что осадок должен иметь как можно меньшую растворимость. О растворимости осадков можно судить по произведению растворимости для однотипных соединений. Напомним, что произведение растворимости (ПР) есть произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при данной температуре. Например, малорастворимые соли бария имеют следующие значения ПР: BaC_2O_4 — $1{,}6 \cdot 10^{-7}$; $BaCrO_4$ — $2{,}4 \cdot 10^{-10}$; $BaCO_3$ — $8{,}0 \cdot 10^{-9}$; $BaSO_4$ — $1{,}1 \cdot 10^{-7}$. Наименьшее значение ПР имеет $BaSO_4$, поэтому определение бария с наименьшими потерями можно вести в виде $BaSO_4$.

Полнота осаждения. Образование осадка происходит тогда, когда произведение концентраций ионов превысит ПР (см. гл. 4, § 6) осаждаемого соединения при данной температуре.

Для сульфата свинца при 25° С $ПР = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$.

$$ПР_{PbSO_4} = 2{,}2 \cdot 10^{-8} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}].$$

Концентрация каждого из ионов будет:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] \approx \sqrt{2{,}2 \cdot 10^{-8}} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Отсюда можно найти, что в 100 мл раствора будет находиться соли

$$1{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 303 \cdot 0{,}1 \approx 0{,}0045 \text{ г},$$

где 303 г/моль — молярная масса $PbSO_4$; 0,1 л — объем раствора (100 мл).

Допустимой потерей от растворимости будет значение, лежащее за пределами точности взвешивания, т. е. 0,0002 г. Найденное значение приближенно в 22 раза превышает допустимую ошибку ($0{,}0045/0{,}0002 \approx 22$). Отсюда видно, что при $ПР = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ и равенстве концентраций ионов осаждение будет далеко не полным. Но уравнение ПР дает возможность предвидеть достижение полноты осаждения ионов Pb^{2+}. Для этого необходимо увеличить концентрацию SO_4^{2-}-ионов, что сразу уменьшит концентрацию ионов Pb^{2+}. Увеличим концентрацию H_2SO_4 до 0,01 М. Так как H_2SO_4 — сильный электролит, можно считать, что концентрация SO_4^{2-}-ионов также будет равна 0,01. Подставив это значение в уравнение ПР, будем иметь

$$x \cdot 10^{-2} = 2{,}2 \cdot 10^{-8},$$

где x — концентрация ионов Pb^{2+}.

Числовое значение этой концентрации будет $2{,}2 \cdot 10^{-6}$. Выразим потерю $PbSO_4$ в граммах на 0,1 л:

$$m(PbSO_4) = 2{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 303 \cdot 0{,}1 = 0{,}00007.$$

Это значение уже не улавливается аналитическими весами, т. е. стоит за пределом измерения. Она была достигнута применением полуторного избытка осадителя (в данном случае H_2SO_4).

Приведенный расчет является приближенным, так как он выполнен без учета коэффициентов активности. Активные концентрации ионов в действительности ниже реальных и, следовательно, понижение растворимости не будет таким значительным, как это вытекает из приведенного расчета. В данном случае потеря осадка $PbSO_4$ будет не 0,00007 г, а 0,00023 г, т. е. незначительно превысит допустимый предел.

Проследим за активными концентрациями на примере такого сильного электролита, как HCl. В 0,1 М растворе HCl диссоциирована нацело, концентрации ионов также равны по 0,1 моль/л. Но при химических реакциях они действуют так, как если бы концентрация их равнялась только 0,0814 моль/л. Следовательно, активность, выраженная в процентах, равняется 81,4%. Обычно коэффициент активности выражают относительным числом. В данном случае его значение будет 0,814.

Нельзя использовать слишком большой избыток осадителя. Это может вызвать повышение растворимости осадка из-за образования кислых солей, комплексных соединений или же проявления амфотерных свойств в случае гидроксидов. Например, прибавление избытка H_2SO_4 при осаждении $PbSO_4$ может вызвать частичное растворение осадка по реакции

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

При осаждении ионов Ag^+ хлороводородной кислотой в виде AgCl растворимость осадка AgCl повышается вследствие образования комплексного соединения $H[AgCl_2]$. Иногда комплексообразование даже препятствует использованию реакции для целей гравиметрического анализа. Например, осадок HgI_2 при малейшем избытке KI переходит в раствор вследствие образования комплексной соли по уравнению

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Эмпирическое правило о полуторном избытке осадителя нельзя поэтому применить к данной системе. При осаждении ионов Al^{3+} в виде гидроксида избыток реактива может привести к растворению осадка вследствие амфотерности данного гидроксида:

$$Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$$

Но во многих случаях прибавление небольшого избытка осадителя вызывает значительное понижение растворимости и способствует полноте осаждения. Полнота осаждения, как это мы видели, прежде всего связана с ПР. Но, кроме того, она зависит и от других факторов. К их числу относится недостаток или избыток осадителя, солевой эффект, а также температура, кислотность или щелочность среды, способность к коллоидообразованию.

Растворимость многих осадков, используемых в гравиметрическом анализе, увеличивается с повышением температуры. В одних случаях это увеличение незначительное, в других же довольно сильное. Например, растворимость $BaSO_4$ при повышении температуры с 10 до 100° С увеличивается в 1,8 раза. Растворимость же AgCl в этом случае возрастает почти в 25 раз. Заметно возрастает растворимость с повышением температуры у осадков $MgNH_4PO_4$, CaC_2O_4, $PbSO_4$. Реже встречаются случаи, когда растворимость падает с увеличением температуры. Растворимость некоторых веществ сначала возрастает с повышением температуры, а затем начинает падать, например сульфата кальция.

Важнейшим фактором, от которого зависит полнота осаждения, является концентрация ионов H^+. Например, осаждение тригидроксида железа будет практически полным при pH > 3,5, а осаждение иона Mg^{2+} будет полным только при pH 11,3. Большие значения pH требуются для осаждения гидроксидов с большими значениями ПР. В отличие от солей слабых кислот осаждение малорастворимых солей одноосновных кислот (AgCl, AgBr, AgI) почти не зависит от pH раствора. Но влияние избытка кислоты необходимо учитывать из-за таких явлений, как солевой эффект или возможность комплексообразования. Малорастворимые сульфаты из кислых растворов осаждаются менее полно, чем из нейтральных или щелочных. Это более заметно у сульфатов свинца, стронция и кальция и в меньшей степени у сульфата бария.

Многие вещества при осаждении и растворении способны образовывать коллоидные растворы (см. гл. 5, § 6). Как и истинные растворы, коллоидные растворы переходят в фильтрат. Весьма легко образуют коллоидные растворы вещества, способные удерживать на своей поверхности молекулы воды, т. е. гидрофильные вещества, такие, как $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, AgCl. Поэтому в подобных случаях необходимы меры по разрушению коллоидных растворов (энергичное перемешивание и нагревание, добавление электролитов, например, разбавленной HNO_3 при осаждении AgCl и т. п.).

Полнота осаждения связана с размерами кристаллов и вообще с размерами частиц осадка, т. е. зависит от дисперсности частиц. Крупные кристаллы обладают меньшей растворимостью, чем мелкие. Раствор, насыщенный относительно крупных кристаллов, еще не является насыщенным в отношении мелких и должен их растворять. За счет растворения мелких кристаллов идет рост более крупных кристаллов. Как показали наблюдения, более крупные кристаллы образуются под давлением добавок некоторых органических веществ. Например, более крупные кристаллы сульфата бария образуются при добавлении незначительных количеств салициловой или пикриновой кислот, а также пиридина.

Механизм образования осадков. Химическое уравнение не дает сведений о механизме образования осадка. Реакцию образования хлорида серебра изображают уравнением

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

Реакцию образования сульфата бария также изображают как результат взаимодействия иона Ba^{2+} с SO_4^{2-} ионом:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

В действительности такие вещества состоят из отдельных кристаллов, каждый из которых включает огромное число ионов, расположенных строго определенным образом.

В первый момент образуются чрезвычайно мелкие зародышевые кристаллы, которые не могут еще выпасть в осадок. В дальнейшем идет процесс укрупнения зародышевых кристаллов. Он протекает двумя различными путями. При этом в одном случае образуются кристаллические осадки, в другом — аморфные. Если выделение вещества из раствора преимущественно идет на поверхности зародышей кристаллов и последние постепенно растут, то в дальнейшем возникает кристаллический осадок. Если же зародышевые кристаллы соединяются в более крупные агрегаты и оседают на дно, то образуется аморфный осадок. Аморфные осадки фактически состоят из мельчайших кристаллов, что и было доказано на опыте при их исследовании рентгеновскими лучами. Особенно легко образуют аморфные осадки малорастворимые вещества.

Чем больше концентрация раствора и чем меньше растворимость данного вещества, тем больше возникает зародышевых кристаллов. Если зародышей очень много, то образуются мелкие кристаллы, что бывает при быстром смешивании концентрированных растворов, дающих какой-либо осадок. Если, наоборот, растворы будут разбавленными и реактивы смешиваются постепенно, то зародышей образуется меньше, число образовавшихся кристаллов также будет меньше, но они будут крупными.

Образованию зародышевых кристаллов способствует механическое воздействие. Если на пересыщенный раствор не оказывают механического воздействия, то он может довольно долго находиться в гомогенном состоянии. Состояние равновесия при осаждении чаще всего достигается довольно медленно. На поверхности кристаллов идет процесс обмена ионов кристалла с ионами раствора. Легче переходят в раствор ионы, расположенные несовершенно в кристаллической решетке. Такие ионы более активны. Большей активностью обладают ионы на поверхности малых кристаллов, поэтому последние быстрее растворяются и за счет этого с течением времени растут более крупные кристаллы. Несовершенные кристаллы постепенно переходят в совершенные, а аморфные кристаллы имеют склонность превращаться в кристаллические. Облик одного и того же кристалла в процессе роста может изменяться. При этом грани передвигаются, но углы между ними сохраняются. Однако кристаллы, достигнув определенных размеров, в дальнейшем практически не растут. В том же случае, когда зародыши кристаллов объединяются в крупные агрегаты, образуются аморфные осадки. Последние являются как бы скрыто кристаллическими.

Условия осаждения кристаллических осадков. Для аналитических целей лучше работать с крупнокристаллическими осадками. Такие осадки легко отфильтровываются. Кроме того, они меньше адсорбируют посторонние вещества. Мелкие кристаллы способны проходить через поры фильтра, что ведет к потере осадка и, следовательно, искажает результаты анализа.

Учитывая особенности механизма образования кристаллических осадков, можно создать условия, которые способствуют получению более крупных кристаллов. Более крупные кристаллы образуются в таком растворе, который содержит меньше зародышевых кристаллов. Меньше зародышевых кристаллов будет тогда, когда при осаждении используют разбавленные растворы и при этом осадитель добавляют очень медленно, а в начальной стадии только по каплям. Росту образовавшихся зародышевых кристаллов способствует перемешивание раствора, в местах перемешивания не успевают возникнуть новые зародышевые кристаллы.

Для уменьшения степени пересыщения раствора нужно повысить растворимость осадка. Для этого осаждение проводят при нагревании из горячих растворов. Повышение температуры способствует быстрому растворению мелких кристаллов, и за счет этого увеличению крупных кристаллов. Кроме того, используют и другой фактор повышения растворимости, а именно, понижение pH раствора, т. е. увеличение кислотности среды. Например, при осаждении $BaSO_4$ добавляют HNO_3, а осаждение кальция в виде оксалата ведут в кислом растворе. Для достижения возможно большей полноты осаждения в конце операции повышенную растворимость вновь понижают. Это достигается добавлением избытка осадителя и регулированием кислотности раствора.

Несмотря на указанные меры, известная часть осадка выпадает в виде мелких кристаллов, способных проходить через поры фильтра. Но если осадок выдержать несколько часов или еще лучше до следующего дня, то при этом он претерпевает так называемое созревание, в ходе которого мелкие кристаллы растворяются и за счет этого увеличиваются более крупные. Созреванию способствуют повышенная температура и перемешивание раствора. Учет указанных факторов позволяет получить осадки, которые хорошо отфильтровываются, и дает возможность избежать потери вещества за счет повышенной растворимости.

Условия осаждения аморфных осадков. Аморфные осадки возникают за счет слипания коллоидных частиц в крупные агрегаты, а последние оседают из раствора в виде хлопьев. Поэтому при работе с аморфными осадками очень важно предотвратить пептизацию и вызвать коагуляцию. Для этого осаждение ведут в присутствии соответствующего электролита-коагулятора. Эту роль очень часто выполняют различные соли

аммония и кислоты. Коагуляции способствует также повышение температуры раствора, так как при этом разрушается гидратная оболочка коллоидных частиц и одновременно уменьшается адсорбция ионов, которые придают частицам электрический заряд. Именно за счет этого заряда и за счет гидратной оболочки коллоидные частицы удерживаются во взвешенном состоянии и не выпадают в осадок. Учитывая это, осаждение аморфных осадков ведут из нагретого анализируемого раствора горячим раствором осадителя. При использовании разбавленных растворов аморфные осадки получаются рыхлыми, с очень большой поверхностью и поэтому сильно адсорбирующими посторонние вещества. Чтобы исключить это нежелательное явление, осаждение аморфных осадков ведут из достаточно концентрированных растворов. При этом раствор осадителя прибавляют быстро. Усиление адсорбции за счет увеличения концентрации устраняют прибавлением большого объема горячей воды сразу же после завершения осаждения. Так как при стоянии усиливается процесс адсорбции посторонних примесей большой поверхностью аморфного осадка, ему не дают стоять после осаждения, а сразу же отфильтровывают.

Соосаждение. Процесс образования осадков может сопровождаться вторичным явлением — соосаждением. Соосаждение представляет собой захват примесей осадком микрокомпонента. Примеси, захваченные осадком, очень часто сами по себе хорошо растворимы и в данных условиях не осаждаются. Явление соосаждения весьма распространено. Например, осадок $BaSO_4$ может захватить из раствора Fe^{3+}-, Ca^{2+}-, Cl^--, NO_3^--ионы, а осадок $Fe(OH)_3$ захватывает ионы Cu^{2+} при осаждении железа NH_4OH. Сама медь с используемым осадителем NH_4OH дает хорошо растворимый аммиачный комплекс.

Соосаждение вызывает значительные ошибки в качественном и количественном анализе. Однако соосаждение можно использовать для предварительного концентрирования следов элементов. После проведенного концентрирования определение проводят уже известными методами. Этим пользуются в химии рассеянных, редких и радиоактивных элементов. Определяемые микрокомпоненты соосаждаются с каким-нибудь носителем (или коллектором). В роли коллектора используют малорастворимые неорганические, а также органические соединения. К их числу можно отнести тригидроксиды железа и алюминия, карбонат кальция, сульфат бария, фосфат кальция, β-нафтол. При определении очень малых количеств ионов свинца в воде, когда его нельзя осадить даже в виде самого малорастворимого соединения PbS, его соосаждают, используя в качестве коллектора $CaCO_3$. Соосаждение можно использовать для повышения специфичности реакций. Например, сульфат бария способен образовывать с $KMnO_4$ смешанные кристаллы розового цвета, что позволяет отличить осадок $BaSO_4$ от серы.

Соосаждение вызывается несколькими причинами. В одних случаях оно может быть обусловлено поверхностной адсорбцией. Например, осадок AgI адсорбируют из раствора ионы Ag^+, а последние, в свою очередь, могут удерживать ионы с противоположным зарядом NO_3^--ионы, т. е. осадок AgI будет загрязнен $AgNO_3$. Но, кроме того, при осаждении примеси могут находиться внутри частиц осадка. Это происходит за счет образования химических соединений между осадком и соосаждаемой примесью, а также за счет образования смешанных кристаллов или же за счет внутренней адсорбции. Такой вид соосаждения называют окклюзией. Примеси в этом случае нельзя удалить промыванием. Соосаждение происходит во время образования осадка и необходимо его ослабить. Для ослабления соосаждения важное значение приобретает порядок сливания растворов, скорость приливания осадителя, концентрация используемых растворов. Эти моменты указываются в методиках и требуют неукоснительного выполнения.

§ 4. ОПЕРАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гравиметрические методы, связанные с получением осадков, включают следующие операции:

1) отбор средней пробы;
2) взятие навески;
3) растворение навески;
4) осаждение определяемой составной части;
5) фильтрование и промывание осадков;
6) высушивание и прокаливание осадков;
7) взвешивание осадков;
8) вычисление результатов анализа.

Отбор средней пробы. Состав отобранной средней пробы должен приближаться к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала. Особенно трудно отобрать среднюю пробу тогда, когда в нашем распоряжении будет находиться твердое вещество с явно выраженной неоднородностью. Если средняя проба будет отобрана неправильно, самый точный анализ не будет отражать химического состава исследуемого материала. Поэтому государственные стандарты и технические условия предусматривают правила отбора средних проб. Но отобранная одним из указанных способов первичная средняя проба, как правило, очень велика и неоднородна. Поэтому ее измельчают, перемешивают и сокращают. Сокращение проводят способом квартования. Если же необходимо найти содержание химического элемента или какой-либо составной части химического соединения, необходимо предварительно удалить примеси. Для очистки от примесей разработаны различные методы. Как для очистки, так и для разделения веществ пользуются перекристаллизацией,

дистилляцией, зонной плавкой или же хроматографическими методами. Чем ближе два вещества по своим химическим свойствам, тем труднее их разделить.

Взятие навески. Из отобранной для анализа средней пробы, отражающей состав исследуемого материала, или же из предварительно очищенного от примесей вещества берут навеску. Навеска представляет собой строго определенное количество вещества, необходимое для выполнения анализа. При выборе размера навески учитывают следующие моменты:

1) метод, с помощью которого проводят определение (грамм-метод, сантиграмм-метод, миллиграмм-метод);

2) при большой навеске достигается более высокая относительная точность определения;

3) при больших навесках осадок трудно отфильтровывать, промывать, прокалить;

4) при большой навеске удлиняется время выполнения анализа;

5) при малых навесках снижается точность определения.

При определении размера навески исходят из количества осаждаемой формы. При обычных гравиметрических определениях масса аморфных осадков должна быть около 0,1 г, легких кристаллических осадков — около 0,1—0,2, тяжелых кристаллических осадков — 0,2—0,4, очень тяжелых кристаллических осадков — около 0,4—0,5 г.

При определении влажности или зольности различных материалов берут навеску в 1,0—2,0 г и даже больше.

При определении содержания примесей порядка 0,001% навеску увеличивают до нескольких граммов и даже до нескольких десятков граммов.

Пример расчета размера навески дан в § 5 этой главы.

Те вещества, которые не выделяют паров и не поглощают из воздуха его составных частей, взвешивают на часовом стекле. Вещества, способные выделять пары и взаимодействующие с атмосферой, взвешивают в бюксах.

Существует несколько способов взятия навески. При отсутствии опыта сначала берут приблизительную навеску на технохимических весах. Затем взвешивают ее в бюксе или часовом стекле на аналитических весах. Записывают массу бюкса (или часового стекла) с навеской и переносят ее в стакан. После этого взвешивают бюкс или часовое стекло без навески. Разность между этими двумя взвешиваниями дает величину навески. При известном навыке взвешивание на технохимических весах можно исключить. Таким же способом по разности можно взвесить несколько навесок из одной большой в разные стаканы. В других случаях взвешивают сначала чистый бюкс или часовое стекло, затем ту же тару взвешивают с навеской. Переносят навеску в стакан, смывая из промывалки струей воды все частицы, оставшиеся на часовом стекле или бюксе. Точную массу находят

также по разности. При выполнении большого числа анализов иногда берут навески, равные круглым числам, например 0,1000 или 0,5000 г. В этом случае вычисления упрощаются, но взвешивание требует известных навыков.

Растворение навески. Навеску переносят в чистый химический стакан или коническую колбу. В качестве растворителей используют дистиллированную воду, кислоты, смеси кислот, щелочи. Растворимость неизвестного вещества может быть установлена, если сделать пробы с отдельными порциями вещества. Испытания на растворимость начинают с дистиллированной воды. Для веществ, растворимых в воде, достаточно взять около 100 мл ее. Из кислот в качестве растворителей используют уксусную, хлороводородную, серную, азотную, фтороводородную, хлорную. Из смесей кислот — «царскую водку», смесь азотной и фтороводородной кислот. Например, для растворения $CaCO_3$ лучше взять HCl, но не H_2SO_4, так как $CaSO_4$ трудно растворим в воде. Количество кислоты или щелочи, необходимое для растворения навески, рассчитывают по уравнению реакции с учетом концентрации растворителя (пример расчета дан в § 5 этой главы).

При растворении может энергично выделяться газ. Пузырьки газа могут уносить капельки раствора. Чтобы исключить потери, стакан накрывают часовым стеклом, а в отверстие конической колбы вставляют воронку с короткой шейкой. По окончании растворения жидкость смывают с часового стекла или воронки струей дистиллированной воды из промывалки. После завершения растворения может возникнуть необходимость уменьшить объем раствора. С этой целью проводят выпаривание. Его можно вести в химическом стакане или фарфоровой чашке. Если температура не должна превышать 100° С, выпаривание удобно вести на водяной бане. В противном случае его ведут на песочной бане. В настоящее время для выпаривания используют инфракрасные лампы. В этом случае исключаются внутренние толчки в жидкости и ускоряется сам процесс выпаривания. При выпаривании не следует допускать кипения жидкости, так как это ведет к потерям определяемого вещества.

Осаждение. Осаждение представляет собой важнейшую операцию гравиметрического анализа. Теоретические вопросы, связанные с процессом осаждения, такие, как выбор осадителя, полнота осаждения, механизм образования осадков и др., изложены в предшествующем параграфе. Остановимся на практической стороне осаждения. Осаждение проводят в стаканах вместимостью 200—250 мл. В большинстве случаев его ведут из горячих растворов. Необходимое количество осадителя берут в соответствии с расчетом. Для полноты реакции добавляют избыток растворителя 50% для нелетучих растворителей и 100 и даже 200% для летучих растворителей. Для медленного добавления

осадителя его наливают в бюретку со стеклянным краном, соответственно регулируя скорость вытекания. После осаждения и просветления жидкости над осадком проверяют полноту осаждения. Для этого 2—3 капли раствора осадителя прибавляют по стенке стакана и наблюдают появление мути в месте смешивания. При появлении даже легкой мути добавляют несколько миллилитров осадителя, перемешивают раствор стеклянной палочкой и снова нагревают. После просветления жидкости вновь проверяют полноту осаждения. Кристаллические осадки следует фильтровать через несколько часов после осаждения, а еще лучше на следующие сутки. Аморфные осадки отфильтровывают горячими через 10—15 мин после осаждения. К фильтрованию приступают тогда, когда жидкость над осадком становится совершенно прозрачной.

Фильтрование и промывание осадков. Это ответственные операции гравиметрического анализа. Аморфные и кристаллические осадки отфильтровывают через беззольные бумажные фильтры. После их сжигания почти не остается золы. Наиболее применяемые фильтры диаметром 9—11 см. Через бумажные фильтры не рекомендуется отфильтровывать осадки, которые разлагаются при сжигании (например, AgCl). По плотности бумаги различают 3 сорта бумажных фильтров: 1) наименее плотные для отделения аморфных осадков гидроксидов, таких, как $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и др., перевязаны черной или красной лентой; 2) средней плотности для отделения большинства кристаллических осадков перевязаны белой лентой; 3) наиболее плотные для отделения мелкокристаллических осадков, таких, как $BaSO_4$, CaC_2O_4 и др., перевязаны синей лентой.

Отобранный фильтр перегибают по диаметру. Полученный полукруг перегибают пополам, но так, чтобы половинки боковых линий в верхней части не совпадали бы на 3—4 мм. Фильтр раскрывают и вставляют в чистую сухую воронку. Правильно подогнанный фильтр не должен касаться стекла в своей нижней части, но должен прилегать к верху воронки. Край фильтра должен быть на 5—10 мм ниже края воронки. Затем воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива и подставляют под нее чистый стакан. Конец трубки воронки должен быть опущен на 2—3 см ниже верхнего края стакана и касаться его стенки. В правую руку берут стакан, не взмучивая осадка, а в левую руку — стеклянную палочку. Палочку держат слегка наклонно над воронкой, при этом ее нижний конец не должен касаться бумажного фильтра. Жидкость должна стекать по стеклянной палочке так, чтобы уровень ее не достигал края бумажного фильтра по крайней мере на 5 мм. При высоком уровне жидкости осадок будет затекать за фильтр. При слишком низком уровне жидкости скорость фильтрования замедляется. Стеклянную палочку можно держать теперь или в руке над воронкой, или в стакане, но нельзя класть на стол.

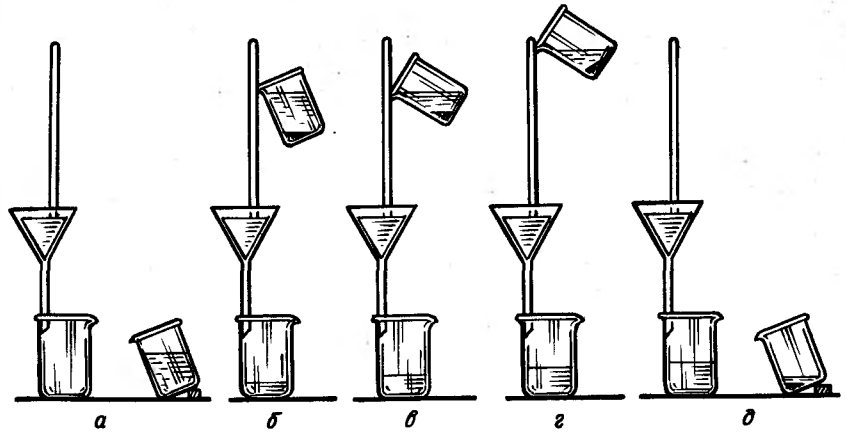


Рис. 31. Декантация:
а — положение перед началом сливания раствора; *б*, *в*, *г* — положение во время сливания раствора; *д* — положение после сливания раствора

После того как жидкость с осадка будет слита, осадок промывают декантацией (рис. 31). Для этого приливают из промывалки к осадку около 10 мл дистиллированной воды или промывной жидкости, взмучивают осадок вращательным движением, некоторое время выжидают и сливают по палочке на фильтр мутноватую жидкость. Эту операцию повторяют 2—3 раза. Затем осадок переносят на фильтр. Для этого его смешивают с небольшим количеством дистиллированной воды или промывной жидкости. Образующуюся суспензию переливают по стеклянной палочке на фильтр. Для удаления частиц осадка, приставших к стенкам стакана, их протирают стеклянной палочкой с чистым каучуковым наконечником или маленькими кусочками беззольного фильтра. Эти кусочки потом бросают в фильтр с осадком. В стакане и на стеклянной палочке не должно быть частиц осадка.

После перенесения всего осадка на фильтр приступают к его промыванию на фильтре. Для этого струю жидкости из промывалки направляют в воронку. Когда фильтр заполняется наполовину, жидкости дают стечь полностью с фильтра. Эту операцию повторяют несколько раз. При этом струю из промывалки направляют по краям фильтра сверху вниз по спирали, пока осадок не будет собран в глубине фильтра (рис. 32). Процесс промывания нельзя прерывать. Промывание заканчивают, когда проверочная реакция покажет отрицательный результат. Для проведения этой реакции на полноту промывания отбирают около 1 мл фильтрата в отдельную пробирку, куда прибавлен реактив на тот ион, который должен быть отмыт от осадка. Отрицательная реакция укажет на полноту промывания.

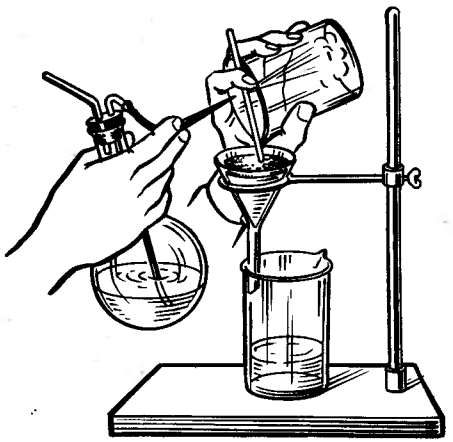


Рис. 32. Промывание

Кроме бумажных фильтров применяют стеклянные фильтрующие тигли. Они очень удобны для отделения кристаллических осадков, если последние подвергают высушиванию, а не прокаливанию. В этом случае для ускорения работы фильтрование можно вести под вакуумом. Через фильтрующие тигли нельзя отфильтровывать студенистые осадки. Для прокаливания осадков применяют только фарфоровые фильтрующие тигли, способные выдерживать температуры от 300 до 1000° С.

Высушивание, прокаливание и взвешивание осадков. Воронку с осадком закрывают обыкновенной фильтровальной бумагой и помещают в сушильный шкаф. При этом полное высушивание осадка не обязательно и не желательно, так как при складывании сухих фильтров с осадком возможны потери осадка в виде мелкой пыли. Слегка влажный фильтр легче укладывать в фарфоровый тигель. Фарфоровый тигель должен быть предварительно доведен до постоянной массы. Фильтр с осадком осторожно перенести в тигель пинцетом с полиэтиленовым наконечником или же фильтр свертывают в спираль, как показано на рис. 33, и помещают в подготовленный тигель. Тут же обращают внимание на воронку. Если на ней есть следы осадка в виде кольца, то их следует снять влажным кусочком беззольного фильтра и поместить его в тигель с осадком.

Тигель ставят вертикально в фарфоровый треугольник, помещенный на конце металлического штатива и закрывают фарфоровой крышкой, но так, чтобы он был приоткрыт с одного края. Снизу подставляют газовую горелку. Нагревание должно быть медленным, а пламя на 5—10 см ниже тигля. Внутри тигля не должно быть кипения и разбрызгивания. Когда прекратится выделение пара, пламя увеличивают. После обугливания бумаги нужно следить, чтобы она не загорелась. При появлении пламени в тигле нагревание прекращают на короткое время.

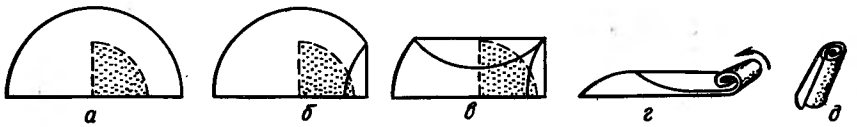


Рис. 33. Свертывание фильтра с осадком:
а, б, в — сгибание краев фильтра; *г* — свертывание в спираль; *д* — свернутый фильтр с осадком

Когда прекратится выделение дыма, крышку тигля осторожно снимают, а тиглю придают наклонное положение и продолжают нагревание окислительным пламенем горелки до полного сгорания угля. Когда весь уголь выгорит, тигель ставят в вертикальное положение, закрывают крышкой и прокаливают на полном пламени горелки 20—30 мин. Если для прокаливания осадка необходима высокая температура, его завершают в муфельной печи или на паяльной горелке.

После прокаливания раскаленный тигель переносят щипцами на гранитную плиту приблизительно на 30 с. Затем тигель помещают в эксикатор приблизительно на 30 мин (до полного охлаждения). Фарфоровые фильтрующие тигли, как правило, прокаливают в муфельной печи. В эксикаторе тигель переносят в весовую комнату и взвешивают. После взвешивания прокаливают еще 15—20 мин, затем вновь охлаждают в эксикаторе и опять взвешивают. Так продолжают до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой тогда, когда разность между предыдущей и последующей массой составляет 0,0001—0,0002 г. Наименьшее из двух таких чисел берут как окончательное.

§ 5. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В гравиметрическом анализе рассчитывают: 1) размер навески; 2) количество растворителя, необходимое для растворения навески; 3) количество осаждаемого реактива; 4) результаты анализа. Расчеты по 1, 2 и 3-му пунктам ведут приближенно. В этом случае необходимо знать 1—2 значащие цифры. Вычисление результатов анализа (п. 4) ведут с той точностью, которая отвечает точности взвешивания. В нашем случае до десятитысячных долей грамма. Рассмотрим примеры по каждому из указанных выше пунктов.

Пример 1. Рассчитать размер навески железной руды, содержащей около 25% железа. Железо будет осаждаться в виде $Fe(OH)_3$.

Поскольку осадок $Fe(OH)_3$ является аморфным, его масса должна быть около 0,1 г. Вычислим, сколько железа необходимо, чтобы иметь 0,1 г осадка $Fe(OH)_3$. Для этого составим соответствующую пропорцию, беря округленные значения молярной массы $Fe(OH)_3$ (107 г/моль) и молярные массы Fe (56 г/моль):

$$\begin{array}{l} 56\text{ г} - 107\text{ г} \\ x\text{ »} - 0{,}1\text{ »} \end{array} \left| \quad x = \frac{56 \cdot 0{,}1}{107} = 0{,}05\text{ г}. \right.$$

Найдем теперь, сколько нужно взять руды, чтобы в ней было 0,05 г Fe. Для этого составим новую пропорцию, в которой через y обозначим размер навески:

$$\begin{array}{l} 0{,}05\text{ г} - 25\text{ г} \\ y\text{ »} - 100\text{ »} \end{array} \left| \quad y = \frac{0{,}05 \cdot 100}{25} = 0{,}2\text{ г}. \right.$$

Размер навески должен быть около 0,2 г.

Расчет количества растворителя для растворения навески и количества осаждающего реактива также ведут, опираясь на

закон эквивалентов и на использование пропорций. Для обеспечения полноты реакции нелетучих реактивов берут в полтора раза больше, а летучих — в 2—3 раза больше.

Пример 2. Сколько миллилитров 0,5 М раствора HCl потребуется для растворения 0,5 г мела при двукратном избытке хлороводородной кислоты?

Напишем уравнение реакции:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3$$

Из этого равенства видно, что на 100 г $CaCO_3$ пойдет 73 г HCl. Рассчитаем, в каком объеме 0,5 М раствора HCl содержится 73 г HCl. Используя формулу $m = cMV$, где m — масса кислоты, г; c — молярная концентрация HCl; M — молярная масса HCl; V — объем HCl, л.

Найдем объем: $V = \frac{73}{0{,}5 \cdot 36{,}5} = 4$ л. Следовательно, 73 г HCl содержатся в 4 л или 4000 мл 0,5 М раствора.

Составим пропорцию:

для растворения 100 г $CaCO_3$ необходимо 4000 мл 0,5 М HCl
» » 0,5 » $CaCO_3$ » x » 0,5 М HCl.

$$x = \frac{0{,}5 \cdot 4000}{100} = 20 \text{ мл}.$$

С учетом двукратного избытка необходимо взять $20 \cdot 2 = 40$ мл 0,5 М HCl.

Пример 3. Какой объем 2 М раствора аммиака необходим при тройном избытке для осаждения ионов Fe^{3+} из раствора, если было растворено 0,1 г железа?

Напишем уравнение реакции

$$Fe^{3+} + NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4^+$$

Из равенства видно, что на 56 г железа необходимо 105 г NH_4OH. Определим, в каком объеме содержится 105 г NH_4OH, исходя из формулы $m = cMV$. После подстановки имеем $105 = 2 \cdot 35\,V$. Отсюда $V = 1{,}5$ л, или 1500 мл.

Объем, необходимый для осаждения 0,1 г железа в соответствии с уравнением реакции, найдем из пропорции:

$$\begin{array}{l|l} 56 \text{ г} — 1500 & x = \frac{0{,}1 \cdot 1500}{56} = 2{,}7 \text{ мл}. \\ 0{,}1 \text{»} — x & \end{array}$$

При тройном избытке необходимо взять $2{,}7 \cdot 3 \approx 8$ мл 2 М раствора NH_4OH.

Результаты гравиметрических определений обычно выражают в процентах. Если анализируют металлы или их сплавы, то результат относят к химическим элементам, например %Fe, %Mn, %C, %S. Если анализируют силикаты, горные породы и другие вещества, содержащие кислород, то результат анализа выражают в виде содержащихся в них оксидов, например $\%SiO_2$, $\%Al_2O_3$, $\%Fe_2O_3$, %FeO, %CaO, $\%P_2O_5$, $\%K_2O$ и т. д.

Если определяемая составная часть (элемент, вода, зола, оксид) выделена в той форме, в какой выражают ее содержание в пробе, то для нахождения содержания x (в %) используют формулу

$$x = \frac{m_0 \cdot 100}{m_н},$$

где m_0 — масса выделенной составной части; $m_н$ — навеска.

Пример 4. Навеска сухого известняка 0,7560 г после прокаливания до постоянной массы стала равной 0,4235 г. Какую массовую долю (%) CaO и CO_2 содержал образец?

Так как остаток после прокаливания представляет собой CaO, массовая доля его (в %) составляет:

$$\omega = \frac{0{,}4235 \cdot 100}{0{,}7560} = 56{,}02\%.$$

Летучая часть в известняке представляет собой CO_2. Масса диоксида углерода будет равна 0,7560—0,4235=0,3325 г, а массовая доля его (в %) составляет:

$$\omega = \frac{0{,}3325 \cdot 100}{0{,}7560} = 43{,}98\%.$$

Если определяемая часть не совпадает со взвешиваемой, то ее массовую долю (в %) определяют по формуле

$$\omega = \frac{m_{в.ф} F \cdot 100}{m_н}, \qquad (1)$$

где $m_{в.ф}$ — масса гравиметрической формы; F — гравиметрический множитель или фактор; $m_н$ — масса навески.

Гравиметрический множитель, или фактор, выражает отношение молярной массы определяемой составной части к молярной массе ее гравиметрической формы. Например, если нужно определить содержание Al по массе Al_2O_3, то фактор находят из соотношения

$$F(Al/Al_2O_3) = \frac{2M(Al)}{M(Al_2O_3)}.$$

Этот фактор равен 0,5292, где $2M$ (Al) — удвоенная молярная масса алюминия; $M(Al_2O_3)$ — молярная масса Al_2O_3.

Пример 5. Для определения массовой доли серной кислоты взяли навеску массой 0,6424 г. После осаждения и прокаливания получен осадок $BaSO_4$ массой 0,5284 г. Какова массовая доля (в %) серной кислоты?

По таблице гравиметрических факторов находим значение фактора $F(H_2SO_4/BaSO_4)$; он равен 0,4202.

Находим массовую долю серной кислоты ω (в %) по формуле

$$\omega = \frac{m_{в.ф} F \cdot 100}{m_н};$$

$$\omega = \frac{0{,}5284 \cdot 0{,}4202 \cdot 100}{0{,}6424} = 34{,}56\%.$$

Пример 6. При качественном анализе воздушно-сухой соли обнаружены барий, хлор и вода. Результаты количественного анализа следующие (в %): Ba — 56,03, Cl — 28,84, H_2O — 15,02. Найти формулу данного вещества.

Выразим отношения между числом атомов бария и хлора и числом молекул воды. Для этого необходимы частные от деления состава на молярные массы:

Ba: $56{,}03/137{,}34 = 0{,}408$; Cl: $28{,}84/35{,}45 = 0{,}813$;

H_2O: $15{,}02/18{,}02 = 0{,}833$.

Выразим эти частные целыми числами. Для этого делим их на меньшее число, т. е. $0{,}408/0{,}408 = 1$; $0{,}813/0{,}408 = 1{,}99$; $0{,}833/408 = 2{,}04$. Округляем найденные

значения до ближайших целых чисел. Имеем отношение 1:2:2. Следовательно, в молекулу входят: 1 атом Ba, 2 атома Cl и 2 молекулы H_2O. Формула соли $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Если найденные частные (в данном случае 1:1,99:2,04) отличаются от целочисленных значений (1:2:2) более чем на 2%, то анализ был неточным или анализируемое вещество не было однородным.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В КРИСТАЛЛОГИДРАТЕ ХЛОРИДА БАРИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Кристаллизационной водой называют воду, которая входит в структуру кристаллических веществ. Такие вещества, в структуру которых входит вода, называют *кристаллогидратами*. Содержание кристаллизационной воды отражается в химических формулах, например $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Могут быть и более сложные кристаллогидраты, как, например, оксихинолят магния $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$.

Кристаллогидраты могут терять кристаллизационную воду при стоянии на воздухе — выветриваться, например $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Некоторые кристаллогидраты могут даже поглощать водяные пары из воздуха, например $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, что используют для осушения газов. Прочность связи между основным веществом и водой может быть различной. Поэтому та температура, при которой теряется кристаллизационная вода, бывает неодинаковой. Кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ теряет воду при 140—150° С, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — при температуре около 270° С, а $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — при температуре выше 300° С. Определение воды в кристаллогидратах основано на их способности полностью терять ее при определенной температуре. Кристаллогидрат хлорида бария полностью теряет кристаллизационную воду при 115—125° С:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O = BaCl_2 + 2H_2O$$

Предварительная подготовка. Для проведения работы необходимо подготовить бюкс диаметром не менее 3—4 см. Его тщательно моют и споласкивают дистиллированной водой. Снаружи вытирают чистым полотенцем. На шлифе твердым простым карандашом записывают свой условный номер (или инициалы) и ставят на определенное место в сушильный шкаф. Этого места следует придерживаться постоянно, так как это исключает возможность спутать свой бюкс с бюксами работающих рядом. Бюкс выдерживают при 115—125° С около 1 ч в сушильном шкафу, при этом крышку бюкса кладут на ребро. По истечению указанного срока бюкс переносят тигельными щипцами в эксикатор, поднесенный к сушильному шкафу, закрывают крышку бюкса, затем крышку эксикатора и выдерживают бюкс в эксикаторе около 30 мин. После этого взвешивают бюкс на технохимических весах, а затем на аналитических. Результат

взвешивания сразу записывают в лабораторный журнал. Затем вновь помещают бюкс в сушильный шкаф на 25—30 мин, не забывая поставить крышку на ребро. Затем вновь охлаждают бюкс в эксикаторе и взвешивают на тех же аналитических весах, используя тот же разновес. Повторные высушивания ведут до тех пор, пока не доведут бюкс до постоянной массы. В этом случае результаты двух последних взвешиваний не должны различаться более чем на 0,0002 г. Записи в лабораторный журнал должны зафиксировать изменение массы пустого бюкса после каждого высушивания.

Расчет навески. Удаляемая или выделяемая составная часть при гравиметрических определениях имеет массу 0,01—0,1 г. В данном случае удаляемой составной частью является вода. Масса удаляемой воды может быть принята равной около 0,1 г. Один моль кристаллогидрата $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ выделяет 2 моль H_2O. Найдем, сколько граммов кристаллогидрата выделят 0,1 г воды:

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	$2H_2O$
244	36
x	0,1

$$x \approx \frac{244 \cdot 0{,}1}{36} \approx 0{,}7 \text{ г.}$$

Если в бюксе можно распределить тонким слоем большое количество соли, то размер навески можно увеличить до 1 г и даже несколько больше. Это будет способствовать большой точности определения.

Взятие навески. На технохимических весах тарируют, т. е уравновешивают, пустой бюкс и добавляют около 1 г, но не менее 0,7 г хч кристаллогидрата хлорида бария. Затем бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах. В лабораторном журнале записывают массу бюкса с навеской.

Высушивание навески. Высушивание навески проводят так же, как высушивание пустого бюкса с открытой крышкой. Первый раз бюкс с навеской выдерживают в сушильном шкафу около 2 ч. Затем охлаждают в эксикаторе, не забывая при этом закрыть крышку, и взвешивают, фиксируя массу бюкса в лабораторном журнале. Затем ставят бюкс с навеской в сушильный шкаф на 1 ч, охлаждают в эксикаторе, взвешивают и фиксируют массу в лабораторном журнале. Каждый раз несколько сокращая время высушивания, доводят бюкс с навеской до постоянной массы.

Образец записи работы в лабораторном журнале

Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария.

1. 9,00 ч. Масса пустого бюкса после первого высушивания 21,8412 г.

2. 10,00 ч. Масса пустого бюкса после второго высушивания 21,8403 г.

3. 10 ч 45 мин. Масса пустого бюкса после третьего высушивания 21,8401 г.

4. Окончательная масса пустого бюкса 21,8401 г.
5. 11,00 ч. Масса бюкса с навеской до высушивания 22,7365 г.
6. Масса навески 0,8964 г.
7. 13 ч 30 мин. Масса бюкса с навеской после первого высушивания 22,6082 г.
8. 15,00 ч. Масса бюкса с навеской после второго высушивания 22,6039 г.
9. 16,00 ч. Масса бюкса с навеской после третьего высушивания 22,6038 г.
10. Окончательная масса бюкса с навеской после высушивания 22,6038 г.
11. Масса кристаллизационной воды 0,1327 г.

Как видно из приведенных записей, массу кристаллизационной воды определяют по разности между массой бюкса с навеской до высушивания и массой бюкса с навеской после высушивания.

Расчет результата анализа. Из полученных данных можно рассчитать содержание кристаллизационной воды в навеске x (в %):

0,8964 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержат 0,1327 г H_2O

100 » $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ » x » H_2O

$$x = \frac{0{,}1327 \cdot 100}{0{,}8964} = 14{,}80 \text{ г.}$$

Находят теоретическое содержание воды в кристаллогидрате хлорида бария y (в %):

244,28 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержат 36,03 г H_2O

100 » $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ » y г (%) H_2O

$$y = \frac{36{,}03 \cdot 100}{244{,}28} = 14{,}75 \text{ г,}$$

где 244,28 г — молярная масса $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; 36,03 — молярная масса $2H_2O$.

Разность между найденным значением и теоретическим содержанием $(x - y)$ составляет абсолютную ошибку опыта:

$$14{,}80 - 14{,}75 = 0{,}05\%.$$

Относительную ошибку $\Delta x_{отн}$(в %) находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 14{,}75 - 0{,}05 \\ 100 - \Delta x_{отн} \end{array} \Bigg| \quad \Delta x_{отн} = \frac{0{,}05 \cdot 100}{14{,}75} = 0{,}34.$$

Как видно из бюджета времени, определение кристаллизационной воды требует значительных затрат времени. За одно занятие работу выполнить нельзя. Но данную работу можно прекратить в любой стадии. В этом случае бюкс с навеской (или без нее)

закрывают крышкой и помещают в эксикатор до следующего занятия.

Определение влажности. Все вещества в той или иной степени удерживают на своей поверхности различные количества воды. Эта адсорбированная вода не отражается химическими формулами, ее называют *гигроскопической*. Некоторые вещества способны удерживать значительные количества воды. Содержание ее в веществах зависит не только от природы вещества, но и от содержания воды в атмосфере. Определение адсорбционной воды называют часто определением влажности. Его ведут так же, как и определение кристаллизационной воды, но, как правило, при более низких температурах. Во многих случаях высушивание ведут при 105—110° С. Для непрочных соединений температуру снижают. Например, хлорид аммония высушивают при 80° С, а карбамид — при 65—70° С.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В ХЛОРИДЕ БАРИЯ

Определение бария основано на реакции

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

Определению мешают ионы Pb^{2+}, которые осаждаются H_2SO_4. При значительных концентрациях ионы Ca^{2+} также осаждаются H_2SO_4. Малые концентрации ионов Ca^{2+} и значительные количества ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} также мешают определению, так как они соосаждаются осадком $BaSO_4$.

Предварительная подготовка. Для проведения работы необходимо подготовить сухой чистый бюкс вместимостью 10—15 мл, вымыть стаканы вместимостью 250—300 и 100—125 мл. Кроме того, необходимо довести до постоянной массы фарфоровый тигель с крышкой, прокалив его в муфельной печи при 800—900° С. Приготовление стаканов можно вести параллельно определению кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария, а подготовку тигля — параллельно определению бария до озоления фильтра.

Расчет навески. Осадок $BaSO_4$ является тяжелым кристаллическим осадком, значит, его должно быть около 0,4 г (см. гл. 9, § 4). Из уравнения реакции видно, что 1 моль $BaSO_4$ получается из 1 моль $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Молярные массы обеих веществ относительно близки, поэтому величина навески $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ может быть близкой к 0,4 г.

Взятие навески. На технохимических весах тарируют чистый сухой бюкс и вносят в него 0,4 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Затем бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах. В лабораторном журнале записывают массу бюкса с навеской. Переносят навеску в чистый стакан вместимостью 250—300 мл. Определяют точную массу бюкса без навески, заносят ее в лабораторный журнал и по разности узнают размер навески.

Растворение навески. При растворении навески исходят из необходимости получить разбавленный водный раствор с концентрацией около 0,5% по определяемому веществу. Для этого необходимо 100 мл дистиллированной воды. Для лучшего осаждения и предупреждения коллоидообразования создают в растворе приблизительно 0,05 М концентрацию HCl. Для этого прибавляют 2,5 мл 2 М раствора HCl и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Расчет объема осадителя. Этот расчет можно провести, если исходить из уравнения реакции. Для осаждения молярной массы эквивалента, равной 122 г/моль, нужно взять 1000 мл 1 н. раствора H_2SO_4. Отсюда:

$$\begin{array}{l} 122\ \text{г} — 1000\ \text{мл} \\ 0{,}4\ \text{»} — x\ \text{»} \end{array} \Bigg| \quad x = \frac{0{,}4 \cdot 1000}{122} \approx 3{,}4\ \text{мл}.$$

С учетом полуторного избытка берут 5—6 мл 1 н. раствора H_2SO_4.

Осаждение. Большой стакан закрывают часовым стеклом и ставят на водяную баню. В малый стакан вносят рассчитанную массу H_2SO_4 и 30 мл дистиллированной воды и, закрыв стакан часовым стеклом, также ставят на водяную баню. Когда растворы будут близки к температуре кипения (кипятить их не нужно), снимают часовое стекло с большого стакана, обмывают его над стаканом дистиллированной водой из промывалки и медленно пипеткой переносят (особенно в начале) раствор H_2SO_4 из малого стакана в большой стакан. Одновременно стеклянной палочкой раствор постоянно перемешивают. Когда рассчитанную массу осадителя перенесут в большой стакан, стеклянную палочку вынимают, держат над стаканом и ополаскивают дистиллированной водой из промывалки. Стакан с осадком оставляют на водяной бане до полного осветления жидкости над осадком. Эти условия способствуют росту кристаллов.

Проверка полноты осаждения. После осветления раствора проверяют полноту осаждения. Для этого по стенке стакана добавляют осторожно 2—3 капли осадителя (т. е. H_2SO_4). Если появляется муть в месте соприкосновения осадителя с раствором, то добавляют 2—3 мл H_2SO_4 и после осветления раствора вновь проверяют полноту осаждения. Когда полнота осаждения достигнута, наиболее удобно прервать работу до следующего занятия. Одновременно это создает условия для созревания осадка.

Затем стакан с осадком закрывают влажной фильтровальной бумагой и убирают до следующего занятия.

Фильтрование и промывание осадка. Фильтрование и промывание осадка ведут, как описано в § 4 данной главы. Для фильтрования сульфата бария берут наиболее плотные фильтры «синяя лента». В качестве промывной жидкости используют воду, подкисленную H_2SO_4 (1 мл 1 н. H_2SO_4 на 250 мл дистиллированной воды). Промывание ведут теплым раствором из

промывалки. Для проверки чистоты промывания от хлорид-ионов Cl^- в пробирку отбирают немного фильтрата и добавляют 2—3 капли 0,1 М раствора $AgNO_3$. Отсутствие мути свидетельствует о чистоте промывания. Затем осадок промывают горячей дистиллированной водой, чтобы удалить SO_4^{2-}-ионы. Промывание прекращают, если фильтрат не дает мути с раствором $BaCl_2$. Высушивание осадка, озоление фильтра и прокаливание осадка проводят, как описано в § 4 данной главы.

Образец записи работы в лабораторном журнале. Определение бария в хлориде бария.

Уравнение получения осадка:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

1. 10 ч 30 мин. Масса фарфорового тигля после первого прокаливания 18,6042 г.
2. Масса бюкса с навеской 23,8522 г.
3. Масса бюкса без навески 23,3636 г.
4. Масса навески (2—3) 0,4886 г.
5. Навеска растворена в 100 мл дистиллированной воды.
6. К полученному раствору прибавлено 2,5 мл 2 М HCl.
7. Внесено 6,5 мл 1 н. H_2SO_4. Раствор с осадком выдержан на водяной бане.
8. 11 ч 50 мин. Масса фарфорового тигля после второго прокаливания 18,6022 г.
9. Полнота осаждения достигнута.
10. 12 ч 55 мин. Масса фарфорового тигля после третьего прокаливания 18,6016 г.
11. Осадок отфильтрован и промыт.
12. 10 ч 30 мин. Масса тигля после четвертого прокаливания 18,6014 г.
13. Окончательная масса пустого тигля 18,6014 г.
14. Фильтр с осадком подсушен.
15. Фильтр озолен, осадок прокален.
16. 12 ч 50 мин. Масса тигля с осадком после первого прокаливания 19,0614 г.
17. 10 ч 40 мин. Масса тигля с осадком после второго прокаливания 19,0608 г.
18. 11 ч 50 мин. Масса тигля с осадком после третьего прокаливания 19,0606 г.
19. Постоянная масса тигля с осадком 19,0606 г.
20. Масса осадка (19—13) 0,4592 г.

Расчет результата анализа. Содержание бария x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_{\text{г.ф}} F \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

где $m_{г.ф}$ — масса осадка $BaSO_4$ 0,4592 г; F гравиметрический фактор — 0,5884; $m_н$ — масса навески $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,4886 г;

$$x = \frac{0{,}4592 \cdot 0{,}5884 \cdot 100}{0{,}4886} = 55{,}30.$$

Находим теоретическое содержание бария y (в %) в соответствии с молекулярной формулой соли $BaCl_2 \cdot 2H_2O$:

$$\begin{array}{l} 244{,}28\ г — 137{,}34\ г \\ 100\ » — y \quad » \end{array} \Bigg| \; y = \frac{137{,}34 \cdot 100}{244{,}28} = 56{,}22\ г.$$

Зная теоретическое содержание, определим абсолютную ошибку опыта по разности:

$$55{,}30 - 56{,}22 = -0{,}92.$$

Знак минус указывает на то, что содержание бария ниже теоретического.

Относительную ошибку $\Delta x_{отн}$ (в %) находим из пропорции:

$$\begin{array}{l} 56{,}22 - 0{,}92 \\ 100 - \Delta x_{отн} \end{array} \Bigg| \; \Delta x_{отн} = 1{,}65.$$

§ 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ В СУЛЬФАТЕ МАГНИЯ

Проведем определение магния в кристаллогидрате сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ оксихинолиновым методом. В этом методе магний осаждается одним из наиболее широко применяемых органических реактивов — 8-оксихинолином или оксином C_9H_7ON. С магнием он образует малорастворимое соединение $Mg(C_9H_6ON)_2$. С оксином дают осадки многие металлы, но большинство из них осаждаются в кислой среде. В щелочной среде осаждаются только Mg, Ca и Be.

Предварительная подготовка. Для проведения работы необходим стакан вместимостью 250—300 мл, бюкс для взвешивания соли и тигель Шотта (§ 3 или § 4). Его доводят до постоянной массы, высушивая в сушильном шкафу при 105—110° С.

Расчет навески. В 100 мл анализируемого раствора должно содержаться не более 0,03 г магния. Столько магния содержится приблизительно в 0,3 г кристаллогидрата сульфата магния.

Взятие навески. Навеску берут, как описано в предшествующей работе, и переносят в чистый стакан вместимостью 250—300 мл.

Растворение навески. Навеску растворяют в 100 мл дистиллированной воды и создают необходимую щелочную среду. Чтобы предотвратить выпадение в осадок $Mg(OH)_2$, прибавляют 2 г NH_4Cl, затем несколько капель фенолфталеина и 6 М раствор NH_4OH до появления розовой окраски и еще 2—3 мл NH_4OH.

Осаждение. Стакан с раствором соли магния ставят на водяную баню и нагревают до 70—80° С. По каплям, помешивая раствор стеклянной палочкой, добавляют 5%-ный раствор 8-оксихинолина в 2 М растворе CH_3COOH до небольшого избытка. Наличие избытка определяют по появлению желтого окрашивания в прозрачной жидкости над осадком. Раствор выдерживают на водяной бане 30 мин.

Фильтрование. Горячий раствор фильтруют через тигель Шотта № 3 или № 4, доведенный до постоянной массы.

Промывание. Осадок промывают 50 мл горячей воды, содержащей 0,1—0,5% аммиака.

Высушивание осадка. Высушивание проводят в сушильном шкафу при 105—110° С. Первый раз выдерживают при этой температуре 1 ч. Затем охлаждают в эксикаторе и повторно высушивают по 30 мин до достижения постоянной массы.

Запись работы. Запись ведут по схеме, изложенной в предшествующей работе.

Расчет результата анализа. Содержание магния x (в %) в кристаллогидрате сульфата магния вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_{г.ф} F \cdot 100}{m_н},$$

где $m_{г.ф}$ — масса оксихинолята магния (находится как разность между массой тигля Шотта с осадком оксихинолята магния и массой пустого тигля); F — гравиметрический фактор, равный 0,06976; $m_н$ — масса навески кристаллогидрата сульфата магния, г.

§ 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ЖЕЛЕЗО-АММОНИЙНЫХ КВАСЦАХ

Определение основано на реакциях:

$$Fe^{3+} + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

Осадок $Fe(OH)_3$ переводят прокаливанием в гравиметрическую форму:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Определению мешают многие катионы (алюминия, хрома, урана, меди, цинка, кобальта, никеля и др.), анионы (силикаты, фосфаты) и комплексообразующие вещества (фториды, оксисоединения).

Предварительная подготовка. Для проведения работы необходимы сухой чистый бюкс вместимостью 10—15 мл. Чистый стакан вместимостью 250 мл и тигель, доведенный до постоянной массы и прокаленный при 1000—1100° С.

Расчет навески. Осаждаемой формой является объемный аморфный осадок $Fe(OH)_3$. Его масса должна быть около 0,1 г.

Из 1 моль железо-аммонийных квасцов образуется 1 моль тригидрооксида железа:

$$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O - Fe(OH)_3$$
$$x \qquad\qquad 0{,}1\ г$$

$$x = \frac{480 \cdot 0{,}1}{100} = 0{,}48\ г.$$

Можем принять, что размер навески квасцов должен быть 0,4—0,5 г.

Взятие навески. Навеску берут в бюксе или в стакане, как описано в работе по определению бария.

Растворение навески. Навеску растворяют в стакане вместимостью 250 мл в минимальном объеме дистиллированной воды, подкисляют 4—5 мл 2 М раствора HNO_3 для подавления гидролиза и для образования электролита-коагулятора (NH_4NO_3). Осторожно нагревают до 80—90° С, закрыв стакан часовым стеклом.

Осаждение. Осаждение ведут из нагретого до 80° С кислого раствора ($pH \approx 2 \div 3$) 10%-ным раствором аммиака. Осадитель прибавляют быстро и раствор перемешивают стеклянной палочкой. Прибавление аммиака заканчивают, когда над раствором появляется слабый, но ясный запах аммиака. Содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой, прибавляют 100 мл горячей дистиллированной воды. Еще раз перемешивают раствор и дают ему отстояться 5 мин.

Проверка полноты осаждения. Полноту осаждения проверяют осторожно, добавляя 1—2 капли NH_4OH. Если не достигнута полнота осаждения, необходимо прибавить еще 10%-ный раствор аммиака и снова проверить на полноту осаждения. По достижении полноты осаждения приступают к фильтрованию.

Фильтрование и промывание осадка. Фильтрование ведут через беззольный фильтр «красная лента» диаметром 9 см. Сначала сливают жидкость над осадком, а осадок промывают несколько раз декантацией горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 с небольшим количеством аммиака. Затем осадок количественно переносят на фильтр. На фильтре осадок промывают несколько раз горячей водой.

Осаждение, фильтрование и промывание необходимо закончить за одно занятие.

Подсушивание фильтра с осадком, озоление фильтра и прокаливание осадка. Фильтр с осадком подсушивают в воронке в сушильном шкафу и еще слегка влажным переносят в доведенный до постоянной массы тигель. В тигле фильтр с осадком осторожно нагревают и обугливают, чтобы он не загорался. После озоления усиливают нагревание и прокаливают при 1000—1100° С. При прокаливании может частично восстанавливаться оксид железа (III):

$$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2\uparrow$$

В этом случае к охлажденному осадку прибавляют 1 каплю концентрированной HNO_3 и осторожно нагревают. Восстановленное железо вновь окисляется:

$$2Fe_3O_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2O_3 + H_2O + 2NO_2\uparrow$$

После доведения тигля с осадком до постоянной массы и оформления работы приступают к вычислениям.

Расчет результата анализа. Содержание железа x (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_{г.ф} F \cdot 100}{m_н},$$

где $m_{г.ф}$ — масса Fe_2O_3, г; F — гравиметрический фактор, равный 0,6938; $m_н$ — масса навески железо-аммонийных квасцов, г.

Найденное значение можно сравнить с теоретическим.

ГЛАВА 10

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

§ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Титриметрический анализ является методом количественного анализа, в котором измеряют количество реактива, затраченного в ходе химической реакции. В титриметрическом анализе широко используют точное измерение объемов реагирующих веществ. В этом случае при определении, например, H_2SO_4 достаточно знать ее объем и объем и концентрацию щелочи. Реакция между кислотой и щелочью протекает мгновенно, окончание реакции фиксируется точно, поэтому измерения объемов и вычисления можно провести менее чем за 15 мин. Титриметрические методы дают большой выигрыш во времени, поэтому их так широко используют в химических лабораториях.

В титриметрическом анализе реакцию проводят между двумя растворами и как можно точнее определяют момент завершения реакции между обоими веществами. Зная концентрацию одного, можно установить и точную концентрацию другого. Раньше точно измеряли только объемы реагирующих веществ и сам метод называли объемным анализом. Более точным и современным термином является термин «титриметрический анализ», указывающий на количество вещества, так как оказалось, что количество затраченного реактива можно определить не только измерением объемов, но и точным измерением массы путем взвешивания, а также измерением других пропорциональных величин. Например, измерения объемов реагирующих веществ можно заменить измерением времени, которое затрачивается на

подачу реактива для проведения реакции. В других же случаях измеряют количество электричества, которое затрачивается на генерацию реактива, необходимого для проведения реакции. Гравиметрический и титриметрический анализы основаны на законе эквивалентов. Точность титриметрических определений несколько ниже точности гравиметрических определений.

§ 2. РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В титриметрическом анализе круг используемых реакций значительно шире, чем в гравиметрическом. В титриметрии находят применение реакции кислотно-основного взаимодействия, окислительно-восстановительные реакции, реакции комплексообразования и осаждения.

Средой для осуществления реакции служит не только вода, но и самые разнообразные растворители. В их число входят различные безводные кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, серная и др.), жидкий аммиак, гидразин, пиридин, бензол, толуол, хлороформ, спирты (метиловый, этиловый, пропиловый и др.), кетоны, диоксан. Данный список все время пополняется новыми растворителями. Несмотря на то что круг используемых в титриметрии реакций весьма широк, однако не всякая химическая реакция может быть применима. Это связано с тем, что такие реакции должны удовлетворять следующим требованиям.

1. Реакция должна протекать достаточно быстро.
2. Реакция должна быть практически необратимой. В отличие от гравиметрии нельзя использовать избыток реактива для смещения химического равновесия.
3. Для всякой используемой реакции необходимы методы, позволяющие установить момент завершения реакции. Если такого метода нет, то такая реакция не может быть использована.
4. Концентрация одного из используемых веществ должна быть известна с достаточной точностью и в течение определенного времени она не должна изменяться.
5. Желательно, чтобы реакция протекала при обычных условиях.

§ 3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ТИТРИМЕТРИИ

Разнообразные методы титриметрического анализа классифицируют по ряду признаков.

В зависимости *от природы используемых растворителей* выделяют:

1. Методы, основанные на использовании водных растворов.
2. Методы, основанные на использовании неводных растворителей.

3. Методы, основанные на использовании смешанных растворителей.

В зависимости *от типа химических реакций* выделяют:

1. Методы кислотно-основного титрования или методы нейтрализации, основанные на реакции между кислотным и щелочным реагентами.
2. Методы окисления—восстановления, основанные на взаимодействии между окислителем и восстановителем.
3. Методы комплексообразования, основанные на образовании малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул.
4. Методы осаждения, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений.
5. Методы, основанные на использовании реакций с применением ионитов.

В зависимости *от способа определения (или индикации) конца титрования* выделяют:

1. Индикаторное титрование, основанное на применении индикаторов, т. е. веществ, способных менять окраску в конце титрования.
2. Потенциометрическое титрование, в котором роль индикатора выполняет электрод, потенциал которого зависит от концентрации одного из веществ, взаимодействующих в данной реакции.
3. Амперометрическое титрование. В этом случае раствор помещают в электролизер, снабженный капельным ртутным катодом и большим ртутным анодом. При титровании уменьшается как концентрация свободных ионов металла, так и сила тока. Наиболее резкий скачок наблюдается в конце титрования. Метод применяют для определения катионов, анионов и органических веществ. Кроме капельного ртутного электрода применяют твердые микроэлектроды.
4. Кондуктометрическое титрование, основанное на изменении электрической проводимости растворов в процессе титрования. Сначала электрическая проводимость может падать, а затем вновь возрастать. Для расчета строят график, на котором пересекаются две прямые; точка пересечения соответствует эквивалентности.
5. Высокочастотное титрование, в котором для установления конечной точки титрования используют переменные токи высокой частоты. Электроды не соприкасаются с раствором, поэтому данный метод называют еще безэлектродной кондуктометрией.
6. Оптические методы, основанные на измерении светопоглощения в процессе титрования. Они применимы в тех случаях, когда существует линейная зависимость между светопоглощением и концентрацией определяемого вещества в анализируемом растворе.

В зависимости *от приемов определения* выделяют:

1. Прямое титрование, когда непосредственно (прямо) реагируют два раствора, концентрация одного из которых известна, а концентрация другого неизвестна. Например, раствор кислоты (HCl, H_2SO_4) с известной концентрацией приливают по каплям к раствору щелочи с неизвестной концентрацией. В большинстве случаев используют прямое титрование.

2. Обратное титрование (титрование по остатку). В некоторых случаях нельзя применить прием прямого титрования, например, если раствор А не реагирует с раствором В или же реагирует очень медленно, но существует третье вещество С, которое реагирует с А и В. В этом случае осуществляют реакцию между веществом А и веществом С, которое берут с заведомым избытком, и избыток вещества С заставляют прореагировать с веществом В. Если концентрации веществ В и С известны, то можно определить и концентрацию вещества А.

3. Метод замещения. Если вещества А и В не взаимодействуют между собой, можно найти вещество С, которое при взаимодействии с веществом А выделяют эквивалентное количество вещества D, которое взаимодействует с веществом В. По количеству выделенного вещества D можно определить количество вещества А.

§ 4. ПОНЯТИЕ ОБ ЭКВИВАЛЕНТЕ, МОЛЯРНАЯ МАССА ЭКВИВАЛЕНТОВ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Во многих химических реакциях принимает участие не целая частица вещества X, а лишь ее часть, которую и называют эквивалентом.

В титриметрическом анализе расчет результатов основан на принципе эквивалентности. В настоящее время дают следующее определение понятию эквивалент.

Эквивалентом называется некая реальная или условная частица вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления — восстановления — одному электрону. Под условной частицей понимают молекулу, ион, электрон.

Понятие «эквивалент» относится ко всем типам химических реакций, как к простым, так и к сложным веществам. Так как величина эквивалента может иметь различные значения в зависимости от конкретной реакции, было введено понятие «фактор эквивалентности».

Фактор эквивалентности — это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления — восстановления.

Фактор эквивалентности — безразмерная величина, равная единице или меньше единицы. Например, 1/2, 1/3, 1/5.

Можно сказать, что эквивалент есть $1/z$ часть частицы вещества. При $z=1$ эквивалент идентичен самой частице. Число z называют числом эквивалентности. Оно может иметь значения 1, 2, 3, 5. Следовательно, число z является обратной величиной фактора эквивалентности. Фактор эквивалентности и число эквивалентности — переменные величины, значение которых зависит от степени реакции. Без указания реакции понятие эквивалент не имеет смысла.

Например, в реакции

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

факторы эквивалентности NaOH и H_2SO_4 будут:

$$f_{экв}(NaOH) = 1,\ f_{экв}(H_2SO_4) = 1/2.$$

Соответственно, число эквивалентности z будет:

$$z(NaOH) = 1,\ z(H_2SO_4) = 2.$$

Сравним две реакции:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl \quad \textbf{(I)}$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl \quad \textbf{(II)}$$

В реакции (I)

$$f_{экв}(Na_2CO_3) = 1,\ f_{экв}(HCl) = 1.$$

В реакции (II)

$$f_{экв}(Na_2CO_3) = 1/2,\ f_{экв}(HCl) = 1.$$

Число эквивалентности в первой реакции будет: $z(Na_2CO_3) = 1$, $z(HCl) = 1$, во второй реакции: $z(Na_2CO_3) = 2$, $z(HCl) = 1$.

Важным понятием химического анализа является понятие о молярной массе эквивалента.

Молярной массой эквивалентов $M_{экв}$ вещества X называют массу одного моля эквивалентов этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X.

Для молярной массы эквивалента вещества предлагается следующая запись:

$$M_{экв}\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{M(X)}{z} \quad \text{или} \quad M_{экв} = f_{экв} M(X).$$

Расчеты для практического определения молярной массы эквивалентов с использованием фактора эквивалентности ($f_{экв}$) и числа эквивалентности z дают одинаковые результаты.

Например, в реакции

$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$$

$$f_{экв}(H_3PO_4) = {}^1/_3;\ z(H_3PO_4) = 3;$$

$$M_{экв}(1/3H_3PO_4) = {}^1/_3 \cdot 98 = 32{,}7 \text{ г/моль};$$

$$M_{экв}({}^1/_3H_3PO_4) = \frac{M(H_3PO_4)}{3} = \frac{98}{3} = 32{,}7 \text{ г/моль}.$$

Молярная концентрация эквивалентов $c_{экв}$ — это отношение количества вещества эквивалентов к объему раствора:

$$c_{экв}(f_{экв}(X)) = \frac{n_{экв}(f_{экв}(X))}{V},$$

где $n_{экв}$ — количество вещества эквивалентов X. Например, $c_{экв}(^1/_2H_2SO_4) = 0{,}1$ моль/л.

Применение термина «нормальность» не рекомендуется. Однако вместо единицы измерения моль/л допускается сокращение «н.». Например, 1 н. H_2SO_4, т. е. моль 1/2 молекулы H_2SO_4.

Количественные соотношения веществ в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов:

в химической реакции с n эквивалентами одного вещества всегда вступает во взаимодействие n эквивалентов второго и образуется по n эквивалентов каждого продукта.

Для иллюстрации приведем ряд реакций:

$$\underset{1\text{ экв}}{KOH} + \underset{1\text{ экв}}{HCl} = \underset{1\text{ экв}}{KCl} + \underset{1\text{ экв}}{H_2O}$$

$$\underset{2\text{ экв}}{2NaOH} + \underset{2\text{ экв}}{H_2C_2O_4} = \underset{2\text{ экв}}{Na_2C_2O_4} + \underset{2\text{ экв}}{2H_2O}$$

$$\underset{3\text{ экв}}{H_3PO_4} + \underset{3\text{ экв}}{3KOH} = \underset{3\text{ экв}}{K_3PO_4} + \underset{3\text{ экв}}{3H_2O}$$

$$\underset{4\text{ экв}}{2H_2O} + \underset{4\text{ экв}}{O_2} = \underset{4\text{ экв}}{2H_2O}$$

$$\underset{6\text{ экв}}{3H_2SO_4} + \underset{6\text{ экв}}{2Fe(OH)_3} = \underset{6\text{ экв}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{6\text{ экв}}{6H_2O}$$

Молярные массы эквивалентов можно вычислить по экспериментальным данным.

Пример. Например, на нейтрализацию 0,2299 г кислоты израсходовано 0,1460 г NaOH. Найти молярную массу эквивалентов кислоты.

Массы и эквивалентные массы кислоты и щелочи связаны соотношением

$$\frac{m_к}{m_щ} = \frac{M_{экв(к)}}{M_{экв(щ)}},$$

где $m_к$ — масса кислоты, г; $m_щ$ — масса щелочи, г; $M_{экв(к)}$ — молярная масса эквивалентов кислоты; $M_{экв(щ)}$ — молярная масса эквивалентов щелочи.

Подставим заданные значения:

$$\frac{0{,}2299}{0{,}1460} = \frac{M_{экв(к)}}{40{,}00},$$

отсюда

$$M_{экв(к)} = \frac{0{,}2299 \cdot 40{,}00}{0{,}1460} = 63{,}00 \text{ г/моль}.$$

Зная молярную массу эквивалентов кислоты, можно сделать вывод о природе кислоты. К найденному значению 63,00 близки молярные массы эквивалентов щавелевой и азотной кислот. Молярная масса эквивалента щавелевой кислоты $M_{экв}(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 63{,}033$, а молярная масса эквивалента азотной кислоты $M_{экв}(HNO_3) = 63{,}013$. На этом примере мы видим, что задачи качественного анализа можно решать методами количественного анализа.

§ 5. ТИТР. РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИИ

В титриметрическом анализе пользуются особым способом выражения концентрации — через титр.

Титр раствора — это отношение массы растворенного вещества к объему раствора:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}.$$

Титр показывает число граммов вещества в 1 мл раствора. Например, $T(H_2SO_4) = 0{,}004904$ г/мл. Это значит, что в 1 мл раствора содержится 0,004904 г H_2SO_4.

Титр раствора по определяемому компоненту — это масса определяемого компонента Y, эквивалентная одному миллилитру раствора вещества X:

$$T(X/Y) = \frac{m(Y)}{V(X)}; \quad T(NaOH/HCl) = \frac{m(HCl)}{V(NaOH)}.$$

Титр по определяемому компоненту показывает число граммов определяемого вещества, реагирующее с 1 мл рабочего раствора или соответствующее 1 мл рабочего раствора.

Например, $T(H_2SO_4/NaOH) = 0{,}004000$ показывает, что 1 мл H_2SO_4 реагирует с 0,00400 г NaOH. Кроме того, в количественном анализе прибегают к поправочному коэффициенту.

Поправочный коэффициент K равен отношению истинной молярной концентрации эквивалентов $c_и$ рабочего раствора к округленной молярной концентрации эквивалентов $c_т$.

Поправочный коэффициент K представляет собой безразмерную величину. Он показывает, во сколько раз концентрация данного раствора больше или меньше выбранной точной концентрации.

Например, если молярная концентрация эквивалентов H_2SO_4 $c_{экв} = 0{,}1005$, а округленная концентрация в данном случае 0,1000, то значение K определяется отношением

$$K = \frac{0{,}1005}{0{,}1000} = 1{,}005 \text{ к } 0{,}1 \text{ М}.$$

Коэффициент K можно представить как отношение практически взятой навески к теоретически рассчитанной навеске, т. е.

$$K = \frac{\text{Практически взятая навеска}}{\text{Теоретически рассчитанная навеска}}.$$

Например, для приготовления 100 мл раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ взяли навеску 0,6310 г. Теоретически вычисленная навеска для точно 0,1 М раствора ($^1/_2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) в данном случае равна 0,6304. Отсюда

$$K = \frac{0{,}6310}{0{,}6304} = 1{,}0010.$$

Рассмотрим основные расчеты при выполнении титриметрических определений.

Пример 1. Необходимо подготовить раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Молярная концентрация эквивалентов $c_{экв}(^1/_2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 0{,}1$ моль/л. Молярная масса эквивалентов щавелевой кислоты $M_{экв}(^1/_2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 63$ г/моль. Объем колбы 200 мл. Какую навеску следует взять?

Для расчета используем формулу

$$m = c_{экв} M_{экв} V,$$

где m — масса навески; $c_{экв}$ — молярная концентрация эквивалентов; $M_{экв}$ — молярная масса эквивалентов; V — объем колбы.

Если объем колбы выразить в литрах, то масса навески будет в граммах. Если объем колбы выразить в миллилитрах, то масса навески будет в миллиграммах. После подстановки имеем: $m = 0{,}1 \cdot 63 \cdot 0{,}2 = 1{,}26$ г, или $m = 0{,}1 \cdot 63 \cdot 200 = 1260$ мг.

Пример 2. В лаборатории имеется серная кислота, плотность которой 1,84 г/мл и массовая доля H_2SO_4 96%. Какой объем ее необходим для приготовления 10 л с молярной концентрацией эквивалентов 0,1 моль/л?

Определим необходимую массу безводной H_2SO_4:

$$0{,}1 \cdot 49 \cdot 10 = 49 \text{ г}.$$

Найдем массу раствора H_2SO_4 (X):

$$\begin{array}{l|l} 100 \text{ г} — 96 \text{ г} & \\ x \quad » — 49 \ » & x = \dfrac{100 \cdot 49}{96} = 51 \text{ г}. \end{array}$$

Рассчитаем объем, который занимает 51 г раствора H_2SO_4:

$$V = \frac{51}{1{,}84} = 27{,}7 \text{ мл}.$$

Необходимо взять около 28 мл раствора H_2SO_4 и осторожно прилить к 10 л воды. (Более точно 9,972 л, но такая точность здесь не требуется.)

Пример 3. Взяли навеску $K_2Cr_2O_7$ массой 5,5060 г и растворили в мерной колбе вместимостью 1 л. Определить титр раствора $K_2Cr_2O_7$.

$$T = \frac{m}{V}; \quad T(K_2Cr_2O_7) = \frac{5{,}5060}{1000} = 0{,}005506 \text{ г/мл}.$$

Пример 4. $T(HCl) = 0{,}003646$ г/мл. Какая масса HCl находится в 1 л раствора?

$$m = TV; \quad m(HCl) = 0{,}003646 \cdot 1000 = 3{,}6460 \text{ г}.$$

Пример 5. Определить титр точно 0,1 М раствора HNO_3.

$$T = \frac{cM}{1000}; \quad T(HNO_3) = \frac{0{,}1 \cdot 63{,}01}{1000} = 0{,}006301 \text{ г/мл}.$$

Пример 6. $T(KOH) = 0{,}005611$ г/мл. Определить молярную концентрацию этого раствора.

$$c = \frac{1000T}{M}; \quad c(KOH) = \frac{1000 \cdot 0{,}005611}{56{,}11} = 0{,}1000 \text{ моль/л}.$$

Пример 7. $T(KOH) = 0{,}005611$ г/мл. Определить $T(KOH)$ по HCl, т. е. $T(KOH/HCl)$.

$$T(X/Y) = \frac{T(X) M_{экв}(Y)}{M_{экв}(X)}; \quad T(KOH/HCl) = \frac{0{,}005611 \cdot 36{,}46}{56{,}11} = 0{,}003646 \text{ г/мл}.$$

Пример 8. Определить титр KOH, если $T(KOH/HCl) = 0{,}003646$ г/мл.

$$T(X) = \frac{T(X/Y) M_{экв}(X)}{M_{экв}(Y)}; \quad T(KOH) = \frac{0{,}003646 \cdot 56{,}11}{36{,}46} = 0{,}005611 \text{ г/мл}.$$

Пример 9. На титрование 10,00 мл KOH израсходовано 12,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Определить молярную концентрацию раствора KOH.

Расчет ведем по формуле

$$c_1 V_1 = c_2 V_2;$$

$$12{,}00 \cdot 0{,}1000 = 10{,}00 \ c(KOH);$$

$$c(KOH) = \frac{12{,}00 \cdot 0{,}1000}{10} = 0{,}1200 \text{ моль/л}.$$

Пример 10. Навеска железной руды массой 1,4352 г восстановлена и разбавлеиа в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора, взятого пипеткой, расходуется 9,90 мл раствора $KMnO_4$ из бюретки; $c_{экв}(KMnO_4) = 0{,}05015$ моль/л. Найти массовую долю железа в навеске железной руды (в %).

Определим, какой объем (в мл) раствора $KMnO_4$ израсходован иа титрование 200 мл раствора:

$$V(KMnO_4) = \frac{9{,}9 \cdot 200}{10{,}00} = 198 \text{ мл}.$$

Определим массу (в г) железа:

$$m = c_{экв} M_{экв} V; \quad m = 0{,}05015 \cdot 55{,}85 \cdot 0{,}198 = 0{,}5754 \text{ г}.$$

Найдем массовую долю железа в навеске (в %):

$$\omega = \frac{0{,}5754 \cdot 100}{1{,}4352} = 40{,}09\%.$$

Задачу можно решить одним действием, если объединить три формулы в одну:

$$\omega = \frac{c_{экв}(KMnO_4) V(KMnO_4) M_{экв}(Fe) V_{м.к} 100}{V_п m_н},$$

где $c_{экв}(KMnO_4) = 0{,}05015$ моль/л; $V(KMnO_4)$ — объем раствора $KMnO_4$, затраченный на титрование, мл; $M_{экв}(Fe) = 55{,}85$ г/моль; $V_{м.к}$ — вместимость мерной колбы, л; $V_п$ — объем пипетки; $m_н$ — масса навески, мл.

После подстановки получим:

$$\omega = \frac{0{,}05015 \cdot 9{,}9 \cdot 55{,}85 \cdot 0{,}200 \cdot 100}{10 \cdot 1{,}4352} = 40{,}09\%.$$

Пример 11. Рассчитать молярную концентрацию фосфорной кислоты, если ее плотность 1,140 г/см^3, а массовая доля 24,07%.

Определим массу раствора H_3PO_4 в объеме 1 л:

$$1.140 \cdot 1000 = 1140 \text{ г}.$$

Найдем массу безводной H_3PO_4:

$$1140 \cdot 0{,}2407 = 274{,}40 \text{ г}.$$

Рассчитаем молярную концентрацию:

$$274{,}40 : 98 = 2{,}80 \text{ моль/л}.$$

Пример 12. Определить массовую долю (в %) азотной кислоты, плотность ее 1,200 г/см^3, а молярная концентрация 6,273 моль/л.

Найдем массу безводной HNO_3 в объеме 1 л:

$$6{,}273 \cdot 63{,}01 = 395{,}9 \text{ г.}$$

Определим массу 1 л:

$$1{,}200 \cdot 1000 = 1200 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю (в %):

$$\begin{array}{l} 1200 \text{ г} — 395{,}3 \text{ г} \\ 100 \quad » — \omega \quad » \end{array} \Bigg| \quad \omega = \frac{395{,}3 \cdot 100}{1200} = 32{,}94\%.$$

Пример 13. Навеску карбоната натрия Na_2CO_3 массой 0,5300 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Определить титр Na_2CO_3.

$$T = \frac{m}{V}; \quad T(Na_2CO_3) = \frac{0{,}5300}{100} = 0{,}005300 \text{ г/ мл.}$$

§ 6. СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ. ФИКСАНАЛЫ

Применяемые в анализе растворы с точной концентрацией называют *рабочими* или *стандартными* растворами. Точную концентрацию таких растворов устанавливают несколькими способами. Если вещество можно получить в химически чистом виде, оно устойчиво при хранении, сравнительно хорошо растворимо и если состав его строго соответствует определенной формуле, то точную концентрацию определяют по точной навеске. К таким веществам относят тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, карбонат натрия Na_2CO_3, щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и др. Титрованные растворы, полученные из точной навески вещества, называют *приготовленными*, а исходные или установочные вещества называют *первичными стандартами*.

Растворы с установленным титром называют *вторичными стандартами*. Сам процесс установления точной концентрации называют *стандартизацией*.

В большинстве случаев в качестве стандартных растворов используют такие вещества, титр которых не может быть определен по точной навеске или это весьма затруднительно. Например, HCl и H_2SO_4 трудно выделить в строго определенной концентрации. Едкие щелочи (KOH, NaOH) поглощают из воздуха влагу и диоксид углерода, изменяют свой состав даже в процессе взвешивания. Поэтому растворы таких веществ готовят по приближенно взятым навескам или объемам соответствующего вещества. В дальнейшем устанавливают их точную концентрацию по другому веществу. Например, титр кислот рекомендуют устанавливать по карбонату натрия или тетраборату натрия (буре). Растворы, титр которых устанавливают по другому веществу, называют установленными. Кроме того, в настоящее время стандартные растворы готовят с помощью ионитов. Например, для приготовления стандартного раствора HCl берут точную навеску NH_4Cl, а затем пропускают через катионит в Н-форме и разбавляют полученный раствор до нужного объема.

В практике современного анализа находят широкое применение титрованные растворы, приготовленные из фиксаналов или стандарт-титров. Фиксанал представляет собой запаянную стеклянную трубку с количеством вещества, необходимым для приготовления 1 л точно 0,1 н. или 0,01 н. раствора. Выпускают фиксаналы серной и хлороводородной кислот, гидроксидов калия и натрия, оксалата натрия, карбоната натрия, перманганата калия и др.

Пример 1. Приготовили из фиксанала раствор H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалентов $c_{экв}$, равной 0,1000 г/моль. Определить титр этого раствора по KOH, т. е. найти $T(H_2SO_4/KOH)$.

Молярная масса эквивалентов $H_2SO_4 = 49{,}04$ г, а молярная масса KOH равна 56,11 г/моль. Составим пропорцию:

$$\begin{array}{c} 49{,}04 — 56{,}11 \\ 0{,}004904 — T(H_2SO_4/KOH) \end{array}$$

$$T(H_2SO_4/KOH) = \frac{0{,}004904 \cdot 56{,}11}{49{,}04} = 0{,}005611 \text{ г/мл.}$$

§ 7. СХЕМА ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для проведения титриметрических определений необходимы стандартные или рабочие растворы, т. е. растворы с точной концентрацией. Иногда такие растворы можно приготовить по точной навеске. Например, в хроматометрическом методе раствор $K_2Cr_2O_7$ можно использовать сразу же после того, как навеска будет растворена в мерной колбе.

Но во многих случаях стандартные растворы готовят по грубой приближенной навеске, а точную концентрацию их определяют затем путем титрования. Для этого используют растворы установочных веществ. Такими установочными веществами для кислот (HCl, H_2SO_4) могут служить тетраборат натрия, оксалат натрия, а для растворов $KMnO_4$ — щавелевая кислота и др.

Приготовление растворов включает 3 этапа: 1) расчет навески; 2) взятие навески; 3) растворение навески. Если концентрацию раствора устанавливают по точной навеске, то ее взвешивают на аналитических весах, а затем растворяют в мерной колбе. Если концентрация не может быть установлена по точной навеске, то навеску берут на технохимических весах, в случае жидких веществ отмеривают рассчитанный объем, а затем добавляют необходимое количество растворителя. Растворение проводят в подготовленном сосуде, предназначенном для хранения раствора. Если предполагают выполнить большое число определений, то сразу готовят большой объем раствора.

Для определения точной концентрации таких растворов проводят титрование. Сущность титрования заключается в том, что два раствора заставляют взаимодействовать друг с другом, фиксируя момент эквивалентности. При этом один из растворов

приливают к другому. Концентрация одного из них известна точно, а концентрация другого или неизвестна, или известна приближенно. Один из растворов отбирают пипеткой и переносят строго определенную долю всего раствора в коническую колбу или стакан (*метод пипетирования*) или же вместо этого в конической колбе или стакане растворяют точную навеску в определенном количестве растворителя (*метод отдельных навесок*). После этого добавляют индикатор или ориентируются на другой способ определения точки эквивалентности, и добавляют второй раствор из бюретки. Сам процесс приливания одного из растворов к другому называют *титрованием*.

При проведении титрования не ограничиваются одним или двумя определениями, а проводят титрование не менее чем до трех сходящихся результатов.

В настоящее время промышленность выпускает фиксаналы для приготовления многих стандартных растворов. Это значительно облегчает и ускоряет предварительный этап подготовки необходимых титрованных растворов. В каждой коробке с фиксаналами имеется инструкция, которой и следует руководствоваться, готовя раствор. Один и тот же стандартный раствор позволяет проводить определение концентраций многих веществ. Например, имея стандартный раствор HCl, можно определить гидроксиды (KOH, NaOH), многие соли ($Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3), оксид ртути и др.

Важнейшим моментом в титриметрическом определении является установка точки эквивалентности. Завершается определение расчетом результата анализа.

§ 8. УСТАНОВЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Точность титриметрических определений в значительной степени зависит от правильности установления точки эквивалентности, или, иначе говоря, от индикации точки эквивалентности. Все способы индикации точки эквивалентности можно разделить на три группы: 1) самоиндикация; 2) использование специальных индикаторов; 3) физико-химические способы.

В способах первой группы точка эквивалентности достигается точным добавлением титранта (т. е. раствора, которым титруют). В этом случае сам титрант играет роль индикатора. Например, в методе перманганатометрии одна лишняя капля $KMnO_4$ придает раствору бледную малиновую окраску.

В аргентометрическом методе к раствору с бромид-ионами добавляют стандартный раствор $AgNO_3$. Приливание его заканчивают тогда, когда последующая капля раствора $AgNO_3$ не вызывает образования новых количеств осадка AgBr. Титруемый раствор полностью просветляется над осадком. Такой прием называют *методом просветления*.

В методе *равного помутнения* титрование заканчивается тогда, когда две пробы, одну из которых принимают за стандарт, дают одинаковое помутнение. Такой метод требует большого навыка, его широко использовали для разработки индикаторных методов, в настоящее время им не пользуются.

К *индикаторам* относят большой круг органических и неорганических веществ, которые позволяют установить точку эквивалентности по изменению цвета, появлению или исчезновению мути, свечения. В большинстве случаев индикатор вводят в анализируемый раствор, тогда его называют внутренним. Если же отбирают каплю раствора и смешивают ее с индикатором на белой фарфоровой пластинке или фильтровальной бумаге, то индикатор называют внешним.

В настоящее время все более широкое применение находят *физико-химические методы индикации*, так как некоторые из них можно полностью автоматизировать. Их можно применять и тогда, когда нет полноты протекания реакции между титрантом и титруемым веществом. Наиболее часто применяемые физико-химические методы охарактеризованы кратко в § 3 данной главы. В отличие от визуальной индикации физико-химические методы требуют значительных расходов на аппаратуру.

ГЛАВА 11

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

§ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Для титриметрических определений широко используют реакции в растворах между кислотами и основаниями. В классической химии реакцию между кислотой и основанием с образованием соли и воды называют *реакцией нейтрализации* и соответственно сам метод называют *методом нейтрализации*. Обратимся к хорошо известной реакции нейтрализации:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Напишем ее в ионной форме:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

В действительности подобный процесс не может протекать, так как ион H^+ или протон p не существует в растворе в свободном состоянии.

Второй продукт правой части равенства реакции нейтрализации — соль может в водных растворах не только быть нейтральной, но и проявлять как кислотные, так и основные свойства. Например, Na_2CO_3 ведет себя как основание, а $NaHSO_4$ — как кислота. Эти противоречия исключаются теорией Бренстеда (см. гл. 1, § 13).

В качестве титрантов предпочитают использовать для получения лучших результатов либо сильные кислоты, либо сильные основания. С учетом этого можно выделить следующие системы.

1. Титрование сильной кислотой сильного основания.

2. Титрование сильным основанием сильной кислоты.

Обе эти системы основываются на уравнении

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$$

3. Титрование сильным основанием слабой кислоты. Оно основывается на уравнении

$$HAn + OH^- \rightleftarrows H_2O + An^-$$

4. Титрование сильной кислотой слабого основания. Оно основывается на уравнении

$$H_3O^+ + KtOH \rightleftarrows Kt^+ + 2H_2O$$

Титрование сильным электролитом слабого электролита в анализе не находит применения.

Метод кислотно-основного титрования нашел широкое применение для определения разнообразных веществ: сильных и слабых кислот и оснований, многих солей, оксидов. Проводят также определение азота, фосфора, бора. Возможности метода кислотно-основного титрования были значительно расширены использованием неводных сред. На кислотно-основных реакциях основано определение многих органических функциональных групп (например, алкилиминной, аминной, ацильной, гидразинной, карбоксильной, сульфоксидной, эпоксидной и др.). Сульфамидную группу SO_2NH_2 определяют титрованием хлорной кислотой в неводных средах, а определение ацильных групп проводят в водной среде.

§ 2. СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ

В практике кислотно-основного титрования из кислот чаще всего используют стандартные растворы хлороводородной, серной и хлорной кислот. В большинстве случаев используют растворы HCl. Серную и хлорную кислоты применяют тогда, когда прибегают к кипячению концентрированных растворов. Азотная кислота относительно нестойкая, но находит применение при определении фосфора. Исходными веществами для установки титра HCl служат карбонат натрия, тетраборат натрия и оксид ртути. Титрованные растворы HCl в склянках с притертыми пробками хранятся неограниченно долгое время.

Растворы HCl, HNO_3 и H_2SO_4 с точной концентрацией можно получить, если взять точную навеску соответствующей соли (NaCl, KNO_3, K_2SO_4), растворить в воде и пропустить в подготовленную колонку с катионитом в H^+-форме. Из колонки вытекает эквивалентное количество HCl, HNO_3 или H_2SO_4, которые

собирают в мерную колбу и разбавляют водой до метки. Разработана методика получения стандартного раствора HCl путем растворения навески хлороводородной кислоты, кипящей при постоянной температуре.

Из титрованных растворов щелочей чаще всего применяют раствор NaOH, реже — KOH. Эти растворы часто содержат карбонат-ионы и всегда поглощают из воздуха CO_2. Различие между NaOH и KOH состоит в том, что концентрированные растворы NaOH не растворяют Na_2CO_3, тогда как концентрированные растворы KOH сравнительно хорошо растворяют K_2CO_3. Титр раствора едкой щелочи можно установить по титрованному раствору кислоты или же по установочным (исходным) веществам. Основными исходными веществами для установки титра оснований являются дифталат калия $C_6H_4(COOH)COOK$, щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, оксалат натрия $Na_2C_2O_4$, бензойная кислота $C_6H_5—COOH$, янтарная кислота $H_2C_4H_4O_4$, сульфаминовая кислота $NH_2—SO_3H$ (в растворе $H_3N—SO_3$). Последняя является сильной кислотой.

§ 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ И ГИДРОКСИДНЫХ ИОНОВ, pH И pOH В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вопрос о водородном и гидроксидном показателе (pH и pOH) и вычислении концентрации водородных и гидроксидных ионов, а также о вычислении pH и pOH был рассмотрен ранее (см. гл. 5, § 2). В аналитической практике кислотно-основного титрования эти вопросы имеют особое значение, поэтому расширим наши представления и систематизируем их. Если говорится о концентрации водородных ионов H^+, то следует учитывать, что свободных водородных ионов в растворах нет. Водородный ион соединен в водных растворах по меньшей мере с одной молекулой воды. Поэтому, когда говорят о H^+, имеют в виду гидратированные ионы H_3O^+, а pH, соответственно, следует понимать как pH_3O, т. е. гидроксониевый показатель. Эти представления по аналогии можно перенести и на неводные растворы. Если в воде протон гидратирован, то в других растворителях сольватирован, т. е. связан с молекулой растворителя. В спиртах будет сольватированный протон ROH_2^+, в аминах RNH_3^+, в органических кислотах $RCOOH_2^+$ и т. д. Так как мы ограничиваемся водными растворами, то для них будут справедливы следующие соотношения:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-];$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]};\ [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]},$$

где K_{H_2O} — ионное произведение воды; $[H^+]$ и $[OH^-]$ — концентрации H^+- и OH^--ионов.

Для комнатной температуры данные соотношения можно представить формулами:

$$[H^+][OH^-]=10^{-14};$$

$$[H^+]=\frac{10^{-14}}{[OH^-]};\quad [OH^-]=\frac{10^{-14}}{[H^+]};$$

$$pH+pOH=14.$$

При комнатной температуре pH нейтральной точки составляет 7, при 0° С — 7,5 при 60° С — 6,5. Это связано с тем, что K_{H_2O} меняется с изменением температуры, а диапазон шкалы pH зависит от K_{H_2O}. Концентрация водородных и гидроксидных ионов редко достигает 1 моль/л, поэтому диапазон шкалы pH при обычных условиях находится в интервале от 0 до 14.

В дальнейшем в наших формулах будут фигурировать наряду с водородным и гидроксидным показателями следующие обозначения:

$c_{кисл}$ — концентрация кислоты,
$c_{осн}$ — концентрация основания,
$K_{кисл}$ — константа кислотной диссоциации,
$K_{осн}$ — константа основной диссоциации,
$pc_{кисл}$ — показатель концентрации кислоты, т. е. отрицательный логарифм концентрации кислоты,
$pc_{осн}$ — показатель концентрации основания, т. е. отрицательный логарифм концентрации основания,
HAn — кислота,
KtOH — основание.

Вычисление $[H^+]$, $[OH^-]$, а следовательно, pH и pOH ведут по формулам, которые определяются характером и силой электролита.

Растворы сильных кислот

$$[H]^+=c_{кисл}=c_{HAn}$$

Концентрация ионов водорода равна общей концентрации кислоты, следовательно,

$$pH=-\lg c_{кисл}=-\lg c_{HAn}=pc_{кисл}.$$

Данные формулы применимы для сильных однопротонных кислот (HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$). Самой сильной кислотой является трифторметансульфокислота CF_3SO_3H. Серная кислота является сильной по первой ступени диссоциации:

$$H_2SO_4\rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

В более концентрированных растворах она не полностью диссоциирована по второй ступени. Для аналитических концентраций можно считать, что она полностью диссоциирует по уравнению

$$H_2SO_4\rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

т. е. H^+ в 2 раза превышает общую концентрацию кислоты.

Растворы сильных оснований

$$[OH^-]=c_{осн}=c_{KtOH}$$

Концентрация OH^--ионов равна концентрации основания, следовательно,

$$pOH=-\lg c_{осн}=-\lg [KtOH]=pc_{осн};$$

$$[H^+]=\frac{10^{-14}}{[OH^-]};\quad pH=14-pOH.$$

К числу сильных оснований, кроме NaOH, KOH, RbOH, CsOH, относится этилат натрия C_2H_5ONa и $Ba(OH)_2$. Концентрация OH^--ионов в растворах $Ba(OH)_2$ в 2 раза выше, чем общая концентрация щелочи. OH^--ионы в $Ba(OH)_2$, как и у других сильных гидроксидов, прямо присутствуют в молекулах растворяемых оснований. В случае этилата натрия OH^--ионы образуются за счет связывания основанием H^+-ионов. Эквивалентная масса C_2H_5ONa соответствует 1 моль OH^--ионов. Указанные выше формулы неприменимы для концентрированных растворов и для сильно разбавленных растворов, когда $c<10^{-6}$ моль/л.

Растворы слабых кислот. Для вычисления концентрации ионов H^+ и pH слабых кислот необходимо знать их общую концентрацию и константу диссоциации ($K_{кисл}$). Основное уравнение диссоциации таких кислот

$$HAn+H_2O\rightleftarrows H_3O^+ + An^-$$

К слабым кислотам относятся HCN, H_2S, H_2CO_3, H_3BO_3, CH_4COOH, HClO. Если степень диссоциации меньше 5%, то концентрацию ионов H^+ можно вычислить по формуле

$$[H^+]=\sqrt{K_{кисл}c_{кисл}},$$

а значение pH — по формуле

$$pH={}^1/_2 pK_{кисл}-{}^1/_2\lg c_{кисл}=\frac{pK_{кисл}-\lg c_{кисл}}{2}.$$

Растворы слабых оснований. Основное уравнение диссоциации слабых оснований по Бренстеду:

$$KtOH\rightleftarrows Kt^+ + OH^-$$

К слабым основаниям относятся NH_4OH, $Cu(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, анилин, пиридин, метиламин. Для очень слабых оснований вычисления OH^- и pOH можно вести по формулам:

$$[OH^-]=\sqrt{K_{осн}c_{осн}};$$

$$pOH=\frac{pK_{осн}-\lg c_{осн}}{2};$$

$$pH = 14 - pOH.$$

Можно использовать формулы:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{осн} c_{осн}}};\quad pH = pK_{H_2O} - \left(\tfrac{1}{2} pK_{осн} + \tfrac{1}{2} \lg c_{осн}\right).$$

Эти формулы применяют при $c_{осн}/K_{осн} \geqslant 400$.

§ 4. ИЗМЕНЕНИЕ pH В ПРОЦЕССЕ ТИТРОВАНИЯ

В ходе кислотно-основного титрования при добавлении титранта $[H^+]$ и $[OH^-]$ изменяются и, следовательно, изменяется pH в титруемом растворе. Используя приведенные формулы, можно определить, как будет изменяться pH в процессе титрования. Эти изменения можно представить в виде таблиц или графиков.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. Возьмем 50,00 мл точно 0,1000 М раствора HCl и будем титровать его 0,1000 М раствором NaOH. Продуктом реакции является вода. Сначала ее присутствие, как и присутствие остальных ионов, не влияет на pH раствора. Почти до точки эквивалентности pH можно находить по формуле $pH = -\lg c_{кисл}$.

Таблица 9. **Изменение pH при титровании сильной кислоты сильным гидроксидом**

Нейтрализовано кислоты, %	$[H^+]$	pH	Избыток щелочи, %	$[H^+]$	pH
0,0	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	1,00	0,2	$1{,}00 \cdot 10^{-10}$	10,00
50,0	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$	1,48	0,4	$5{,}01 \cdot 10^{-11}$	10,30
80,0	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	1,95	1,0	$2{,}01 \cdot 10^{-11}$	10,70
90,0	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,28	2,0	$1{,}01 \cdot 10^{-11}$	11,00
95,0	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	2,82	5,0	$4{,}51 \cdot 10^{-12}$	11,35
98,0	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	3,00	10,0	$2{,}10 \cdot 10^{-12}$	11,68
99,0	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,30	20,0	$1{,}10 \cdot 10^{-12}$	11,96
99,6	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,70	50,0	$5{,}00 \cdot 10^{-13}$	12,30
99,8	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	4,00	100,0	$3{,}00 \cdot 10^{-13}$	12,52
100,0	$1 \cdot 10^{-7}$	7,00			

Так как был взят 0,1000 М раствор HCl, то в начальный момент значение pH равно:

$$pH = -\lg 10^{-1} = 1{,}00.$$

Внесем это значение pH в табл. 9. Прибавим 25,00 мл основания. Так как молярная концентрация эквивалентов кислоты совпадает с молярной концентрацией эквивалентов основания, то 25,00 мл гидроксида оттитруют 25,00 мл кислоты. Это будет составлять 50% от взятого количества кислоты (50,00 мл). Общий объем титруемого раствора станет равным 75,00 мл. В этом объеме будет 25,00 мл 0,1000 М раствора HCl, молярная концентрация

эквивалентов которой в новом объеме (75 мл), естественно, будет другой. Она может быть найдена из соотношения

$$c_1 V_1 = c_2 V_2, \text{ т. е. } 25 \cdot 0{,}1 = 75 \cdot c_2.$$

Отсюда $c_2 = 0{,}0333$. Определим pH для этого момента: $pH = -\lg 0{,}0333 = 1{,}48$. После этого таким же образом определим значения pH, когда будет оттитровано 80; 90; 95; 98; 99; 99,6, 99,9% кислоты. Полученные данные внесем в табл. 9.

В точке эквивалентности, когда нет ни избытка кислоты, ни избытка основания, концентрация ионов H^+ равна 10^{-7}, а pH в этот момент соответствует его значению для нейтрального раствора, т. е. 7.

При расчете концентрации после точки эквивалентности нужно учитывать, что титруемый раствор состоит из соли и избытка сильного гидроксида. Соль сильного гидроксида сильной кислоты не влияет на значение pH. Расчет теперь ведем, основываясь на том, что pH среды определяется избытком гидроксида. Удобнее исходить из концентрации OH^--ионов с учетом того, что гидроксид находится в объеме $V_0 + V$, где V_0 — начальный объем кислоты (50 мл), а V — объем добавленного титранта. В точке эквивалентности суммарный объем титруемого раствора $V_0 + V = 50 + 50 = 100$ мл. Добавим еще 0,1 мл гидроксида. Суммарный объем равен 100,1 мл. Раствор будет перетитрован на 0,2%. Концентрацию (c_2) гидроксида в этом случае находим из уравнения $c_1 V_1 = c_2 V_2$, т. е. $0{,}1 \cdot 0{,}1 = 100{,}1\, c_2$. Отсюда $c_2 = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$, $pH = 14 - 4 = 10$. Закончим расчеты, когда раствор будет перетитрован на 100%. В этом случае $pH = 12{,}52$.

Данные табл. 9 дают возможность оценить изменения pH при титровании сильной кислоты сильным гидроксидом. Из нее видно, что сначала pH изменяется медленно. Когда оттитрована половина кислоты (50%), pH изменилась только на 0,48. Затем темп изменения увеличивается и особенно резко pH меняется вблизи точки эквивалентности. Здесь при нейтрализации 0,2% кислоты pH изменяется на 3 единицы. Такое же изменение наблюдается, если перетитруем раствор только на 0,2%. Таким образом, около точки эквивалентности наблюдается скачок, равный 6 единицам pH. После этого вновь наступает медленное изменение pH. Сходные по характеру изменения наблюдаются и тогда, когда сильный гидроксид титруют сильной кислотой. Только в этом случае значение pH будет меняться не в сторону увеличения, а в сторону уменьшения. Исходной точкой при тех же концентрациях будет в этом случае pH 13.

Титрование слабой кислоты сильным гидроксидом. Прежде чем непосредственно рассматривать ход вычисления pH при титровании слабой кислоты, ознакомимся с понятием *степень оттитрованности f*.

Степень оттитрованности показывает долю вещества, которая была оттитрована стандартным раствором в ходе титрования.

Она меняется от 0 до 1 в точке эквивалентности и также больших значений при дальнейшем добавлении титранта. Если оттитровать 50% взятой кислоты раствором гидроксида, то степень оттитрованности будет равна 0,5. Если добавить объем титранта, равно в 2 раза превышающий объем, необходимый для достижения эквивалентности, то $f=2$. Используя степень оттитрованности, легче рассчитывать pH в ходе титрования.

Рассмотрим, как изменяется pH в процессе титрования слабой кислоты сильным гидроксидом. Возьмем 20 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и будем его титровать 0,1 М раствором NaOH. В начальный момент, когда степень оттитрованности равна нулю, pH CH_3COOH находим из формулы

$$pH=\frac{pK_{кисл}+pc_{кисл}}{2};$$

$$K_{кисл}=1{,}8\cdot10^{-5};\ pK_{кисл}=4{,}74;$$

$$c_{кисл}=0{,}1;\ pc_{кисл}=1;$$

$$pH=\frac{4{,}74+1}{2}=2{,}87.$$

Таблица 10. Изменение pH при титровании слабой кислоты сильным гидроксидом

Добавлено NaOH, мл	f	pH	Добавлено NaOH, мл	Избыток щелочи, мл	pH
0,00	0,00	2,87	20,05	0,05	10,09
5,00	0,25	4,27	20,10	0,10	10,40
10,00	0,50	4,74	20,20	0,20	10,70
15,00	0,75	5,22	20,30	0,30	10,88
16,00	0,80	5,35	21,00	1,00	11,39
17,00	0,85	5,51	40,00	20,00	12,52
18,00	0,90	5,70			
19,00	0,95	6,02			
19,95	0,9975	7,40			
20,00	1,00	8,73			

В дальнейшем значение pH вплоть до точки эквивалентности будем определять по формулам для буферных растворов:

$$[H^+]=K_{кисл}\frac{1-f}{f};\ pH=-\lg[H^+].$$

В первую формулу непосредственно не входят ни концентрация, ни объем титруемого раствора, pH зависит только от константы диссоциации и степени оттитрованности.

Добавим 5 мл 0,1 М раствора NaOH. Будет оттитровано 5 мл 0,1 М раствора CH_3COOH, что составляет 25% от начального объема уксусной кислоты, значит, степень оттитрованности 0,25 (5/20). Для этого момента

$$[H^+]=1{,}8\cdot10^{-5}\frac{1-0{,}25}{0{,}25}=5{,}4\cdot10^{-5};$$

$$pH=4{,}27.$$

Продолжим вычисления и сведем их в табл. 10. Вплоть до значения $f=0{,}9975$ вычисления можно вести по вышеприведенным формулам.

В точке эквивалентности прореагируют эквивалентные количества CH_3COOH и NaOH, pH раствора будет больше 7. Точное значение pH определяем по формуле для гидролизующихся солей:

$$pH=7+\frac{pK_{кисл}-pc_{соли}}{2}.$$

В данном случае $pK_{кисл}=4{,}74$; $c_{соли}=0{,}05$ М, $pc_{соли}=1{,}3$.

Следовательно,

$$pH=7+\frac{4{,}74-1{,}3}{2}=8{,}72.$$

После перехода точки эквивалентности pH раствора определяется избытком щелочи.

Таблица 11. Изменение pH при титровании слабого гидроксида сильной кислотой

Добавлено HCl, мл	f	Избыток HCl, мл	pH	Добавлено HCl, мл	Избыток HCl, мл	pH
0,00	0,00	—	14—2,87=11,13	20,05	0,05	14—10,09=3,91
5,00	0,25	—	14—4,27= 9,73	20,10	0,10	14—10,40=3,60
10,00	0,50	—	14—4,74= 9,26	20,20	0,20	14—10,70=3,30
15,00	0,75	—	14—5,22= 8,78	20,30	0,30	14—10,88=3,12
16,00	0,80	—	14—5,35= 8,65	21,00	1,00	14—11,39=2,61
17,00	0,85	—	14—5,51= 8,49	40,00	20,00	14—12,52=1,48
18,00	0,90	—	14—5,70= 8,30			
19,00	0,95	—	14—6,02= 7,98			
19,95	0,9975	—	14—7,40= 6,60			
20,00	1,00	—	14—8,73=5,27			

Данные табл. 10 показывают, что исходная точка титрования лежит в менее кислой среде, чем при титровании сильной кислоты. В начале титрования pH изменяется быстрее, чем при титровании сильной кислоты. Скачок значений pH около точки эквивалентности значительно меньше.

Титрование слабого гидроксида сильной кислотой. Возьмем для титрования 20,00 мл точно 0,1 М раствора NH_4OH и будем титровать 0,1М раствором HCl. Исходная точка в отличие от предшествующего титрования будет находиться в щелочной области.

В начальный момент, когда степень оттитрованности равна нулю, pH находим по формулам:

$$pOH=\frac{pK_{осн}+pc_{осн}}{2};$$

$$pK_{осн}=4{,}74,\ pc_{осн}=1;$$

$$pOH=\frac{4{,}74+1}{2}=2{,}87;$$

$$pH=14-2{,}87=11{,}13.$$

В дальнейшем вплоть до значения $f=0{,}9975$ вычисление можно вести по формулам:

$$[H^+]=K_{кисл}\frac{f}{1-f};\ pH=-\lg[H^+].$$

Константу кислотности можно определить по формуле

$$K_{кисл}=\frac{K_{H_2O}}{K_{осн}}.$$

Для нашего примера

$$K_{кисл}=\frac{10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}}=5{,}5\cdot10^{-10}.$$

Значение pH в точке эквивалентности ниже 7, его находят по уравнению

$$pH=7-0{,}5pK_{осн}-0{,}5\lg c_{соли}.$$

После перехода точки эквивалентности pH раствора определяется избытком кислоты. Но так как CH_3COOH и NH_4OH являются электролитами одинаковой силы ($pK_{осн}^{NH_4OH}=4{,}74$), то все значения pH можно найти как дополнения до 14, взятые из табл. 10. В соответствии с этим и приведены данные в табл. 11. После точки эквивалентности расчет pH ведут по формулам для сильных кислот.

§ 5. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

В предшествующем параграфе были рассмотрены изменения водородного показателя в ходе кислотно-основного титрования. Эти изменения были представлены в виде таблиц. Но более наглядно их можно представить графически. Графическим представлением изменения pH в процессе титрования будет кривая титрования. За независимую переменную в этом случае берут объем титранта или степень оттитрованности. Степень оттитрованности показывает отношение числа молей (или миллимолей) титранта к числу молей или миллимолей титруемого вещества. Если раствором основания титруют кислоту, то степень оттитрованности f можно определить из соотношения

$$f=\frac{c_{осн}V_{осн}}{c_{кисл}V_{кисл}}.$$

Вместо степени оттитрованности берут также процент оттитрованности. Для этого нужно степень оттитрованности увеличить в 100 раз. За зависимую переменную берут pH титруемого раствора. На оси ординат откладывают значения pH в интервале от 0 до 14. На оси абсцисс откладывают объем титранта или же степень оттитрованности (от 0 до 2). Вместо степени оттитрованности откладывают также процент оттитрованности (от 0 до 200). Так как наиболее важные изменения происходят вблизи точки эквивалентности, то на горизонтальной шкале наносят часто только интервал f в границах 0,9—1,1 или в процентах от 90 до 110. На сетке выделяют две важнейшие линии: линию нейтральности и линию эквивалентности. *Линия нейтральности* — это горизонтальная линия, проходящая через точку со значением pH 7. *Линия эквивалентности* — это вертикальная линия, проходящая через точку, соответствующую степени оттитрованности 1 или проценту оттитрованности 100. Далее вычисляют pH титруемого раствора в зависимости от степени его оттитрованности по соответствующим формулам, как это было выполнено в § 4 данной главы, и наносят их на сетку. Кривые титрования можно построить для различных концентраций и температур. Они позволяют установить конец титрования и выбрать самые выгодные методы определения конечной точки.

Титрование сильной кислоты сильным гидроксидом. Для построения кривой титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH достаточно данных, приведенных в табл. 9. Наиболее важные изменения на кривой титрования происходят тогда, когда остаются неоттитрованными 10% кислоты и добавлено 10% избытка NaOH. Поэтому для кривой титрования на рис. 34 взяты данные по изменению pH именно в этом интервале. На рис. 35 приведена кривая титрования 0,01 М раствора HCl раствором NaOH той же концентрации. Указанные кривые характеризуются следующими особенностями.

1. Во всех случаях исходная точка титрования лежит в сильнокислой среде.
2. Кривая титрования имеет незначительный наклон почти до точки эквивалентности.
3. Постепенное и медленное изменение pH около точки эквивалентности сменяется резким скачком.
4. Скачок титрования тем больше, чем больше концентрация взятых для титрования растворов.
5. Изменение концентрации в 10 раз смещает линию кривой на единицу pH.
6. Точка эквивалентности всегда лежит на pH 7 независимо от концентрации взятых растворов.
7. При титровании растворов одинаковой концентрации кривая несколько отклоняется от симметричной. Это можно подтвердить данными табл. 9. При 100%-ном избытке щелочи симметричная

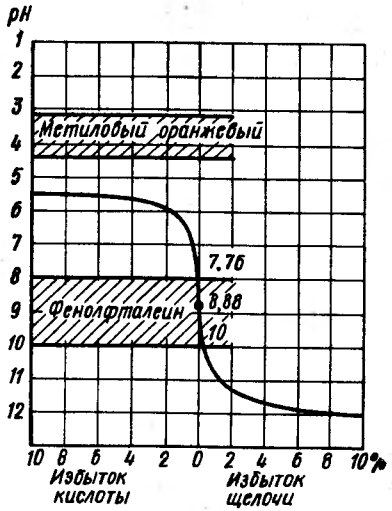


Рис. 34. Кривая титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH

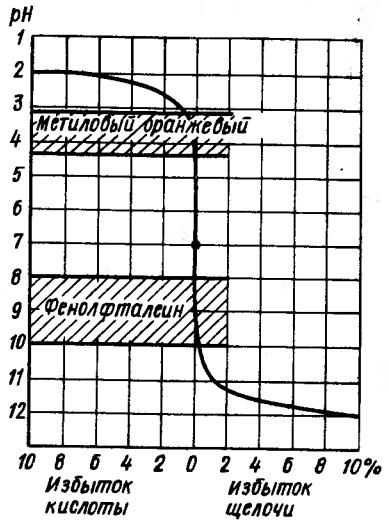


Рис. 35. Кривая титрования 0,01 М раствора HCl 0,01 М раствором NaOH

кривая заканчивалась бы в точке со значением pH 13. В действительности значение pH в этом случае 12,52. Симметричную кривую можно получить, если брать растворы, различающиеся по концентрации.

8. Сходный характер изменения кривой титрования будет наблюдаться и в том случае, если титровать сильный гидроксид сильной кислотой. Они совпадут, если на оси ординат значения pH откладывать в обратном порядке, т. е. не от 14 к 0, а от 0 к 14.

Титрование слабой кислоты сильным гидроксидом. Для построения кривой титрования 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH достаточно данных, приведенных в табл. 10. Кривая титрования дана на рис. 36 в границах f 0,90—1,10. Используя табличные данные и графическое изображение, можно указать на следующие особенности этой кривой.

1. Исходная точка находится в менее кислой среде, чем при титровании сильной кислоты.

2. В ходе титрования слабой кислоты сильным основанием pH не зависит от начальной концентрации раствора и его разбавления во время титрования.

3. Точка эквивалентности лежит в щелочной области, т. е. всегда выше 7.

4. Чем слабее титруемая кислота и чем больше ее концентрация, тем более в щелочной области будет находиться точка эквивалентности.

5. Скачок pH в точке эквивалентности тем меньше, чем слабее титруемая кислота и чем ниже ее концентрация.

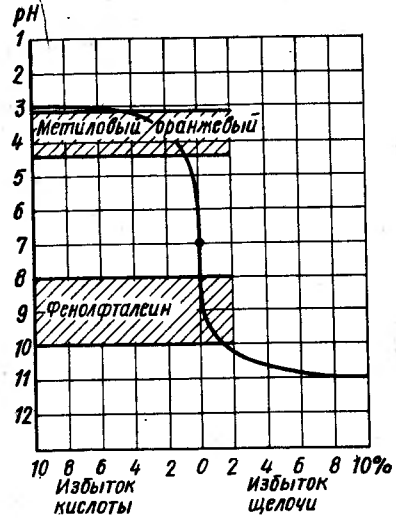


Рис. 36. Кривая титрования 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH

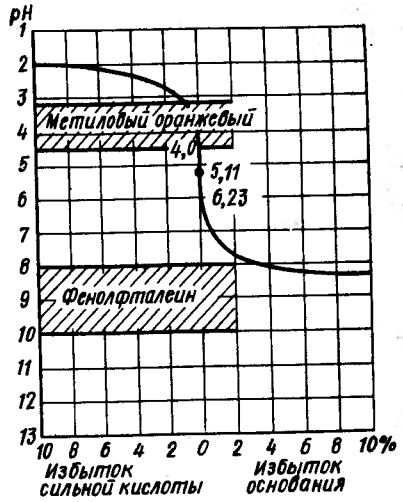


Рис. 37. Кривая титрования 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором HCl

6. После точки эквивалентности, когда $f>1$, кривая титрования не зависит от природы титруемой кислоты, а зависит только от разбавления раствора.

7. При титровании 0,1 М растворов очень слабых кислот с $K_{кисл}<10^{-8}$ получается незначительный скачок на кривой титрования, так что практически нельзя определить конец титрования.

Если сама кислота является очень слабой и ее нельзя поэтому титровать сильным основанием, то сопряженное с ней основание может быть достаточно сильным и хорошо титроваться. Например, борную кислоту нельзя точно оттитровать NaOH, но ее натриевая соль — бура, хорошо оттитровывается соляной кислотой в водном растворе.

Титрование слабого гидроксида сильной кислотой. Для построения кривой титрования 0,1 М раствора NH_4OH 0,1 М раствором HCl можно использовать данные табл. 11. Кривая дана на рис. 37 в границах f 0,90—1,10. Для подобных кривых характерны следующие особенности.

1. Исходная точка находится в щелочной области.

2. Точка эквивалентности находится в кислой среде, т. е. всегда ниже 7.

3. Скачок pH у точки эквивалентности тем меньше, чем слабее основание и чем ниже его концентрация.

4. После точки эквивалентности, когда $f>1$, кривая титрования не зависит от природы титруемого основания, а зависит только от разбавления раствора.

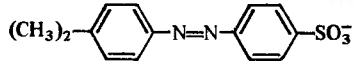
5. При титровании 0,1 М растворов очень слабых оснований с $K_{осн} < 10^{-8}$ получается незначительный скачок на кривой титрования, так что практически нельзя точно определить конец титрования.

§ 6. ИНДИКАТОРЫ

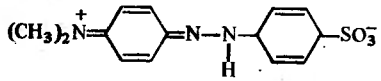
Индикатором является вещество, которое указывает на определенное равновесие в системе или определенное состояние системы (см. гл. 10, § 8). Роль индикатора сводится к указанию на то, что к титруемому веществу добавлено эквивалентное количество титранта. Применение индикаторов следует отнести к самому простому и наиболее распространенному способу определения конца титрования. Давно было известно, что многие органические соединения меняют окраску под влиянием кислот и оснований. Первыми индикаторами были растительные соки, из числа которых наибольшую известность получил лакмус. Лакмус является красящим веществом, добываемым из некоторых видов лишайников. В настоящее время его используют, как правило, в виде индикаторной бумаги. Новая ступень в использовании индикаторов связана с применением синтетических индикаторов. Первым среди них был фенолфталеин, примененный в аналитической практике еще в 1877 г. В настоящее время наиболее важную группу среди индикаторов составляют органические красители, число которых яляется весьма внушительным. Наиболее известные индикаторы являются азосоединениями (метиловый оранжевый), фталеинами (фенолфталеин) или сульфофталеинами (феноловый красный).

Наиболее широко применяемые индикаторы. К наиболее широко применяемым индикаторам относят метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Метиловый оранжевый является двухцветным индикатором. В депротонированной форме, или, как говорили раньше, в основных растворах, ему присуща желтая окраска. В этом случае он находится в виде аниона. Этот анион сокращенно обозначим Ind^-. Он имеет следующую структуру:



Чтобы индикатор мог выполнить свою роль, его окраска в протонированной форме (или, как говорили раньше, в кислой среде) должна отличаться от окраски в депротонированной форме. В протонированной форме метиловый оранжевый имеет красную окраску. Это отвечает окраске молекул HInd, которые имеют следующую структуру:



В целом эта молекула нейтральна, но электрические заряды распределены в ней неравномерно. При повышении концентрации ионов H_3O^+ равновесие смещается в сторону образования молекул HInd. При понижении концентрации ионов H_3O^+ равновесие смещается в сторону образования аниона Ind^-. При этом протонированная и депротонированная формы индикатора являются сопряженной парой. В общем виде протолитическое равновесие такой системы можно выразить уравнением

$$\underset{\text{кислота 1}}{HInd} + \underset{\text{основание 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{кислота 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{основание 1}}{Ind^-}$$

Это равновесие количественно может быть охарактеризовано значением константы диссоциации

$$K_{HInd} = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]},$$

где [HInd] — концентрация недиссоциированных молекул, т. е. концентрация протонированной формы индикатора (по прежней терминологии «кислая окраска»); $[Ind^-]$ — концентрация аниона индикатора, т. е. концентрация депротонированной формы (по прежней терминологии «щелочная окраска»).

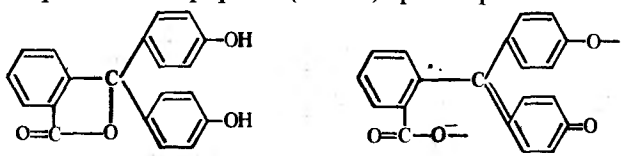
Окраска раствора зависит от отношения концентраций обоих форм индикатора, т. е. от $[Ind^-]/[HInd]$.

Если индикатор диссоциирован примерно на 50%, т. е. $[HInd] \approx [Ind^-]$, окраска будет переходной, а соответствующее значение pH называют *точкой перехода*. Равновесие индикаторной системы в соответствии с уравнением константы K_{HInd} при уменьшении pH смещается в сторону образования HInd-формы, при увеличении pH — в сторону образования Ind^--формы. Отсюда, естественно, вытекает, что окраска индикатора зависит от концентрации ионов H_3O^+, а следовательно, и pH среды. Индикаторы-основания IndOH могут быть охарактеризованы так же, как и индикаторы-кислоты. Вместо константы диссоциации индикатора часто указывают ее отрицательный логарифм pK. Например, для метилового оранжевого pK = 3,46.

Изменение окраски индикатора происходит не сразу, а постепенно. Переход окраски протонированной формы в «смешанную» (для метилового оранжевого она будет оранжевой) начинается, когда отношение $Ind^-/HInd = 1/10$. Смешанная окраска переходит в окраску депротонированной формы, когда отношение $Ind^-/HInd = 10/1$. Чтобы отношение концентраций 1 : 10 сменилось отношением 10 : 1, необходимо, чтобы концентрация H_3O^+-ионов изменилась в 100 раз. Это отвечает изменению pH на 2 единицы. Так как наши границы соотношений взяты до известной степени условно, то в действительности интервал перехода может занимать и меньший интервал, чем 2 единицы pH. Интервал значений pH, при котором индикатор изменяет свою окраску,

называют *интервалом перехода индикатора*. Интервалы перехода индикаторов определяются значением константы диссоциации и лежат в разных областях pH. У метилового оранжевого он лежит в интервале 3,1—4,4 т. е. составляет 1,3 единицы pH.

Наиболее важной характеристикой кислотно-основных индикаторов является *показатель титрования*. Показатель титрования (pT) отвечает тому значению pH, при котором наиболее резко изменяется окраска индикатора. Например, pT для метилового оранжевого равняется 4, а для фенолфталеина — 9. Метиловый оранжевый обычно используют для установления конечной точки при титровании сильных кислот, сильных и слабых оснований. Недостаток метилового оранжевого состоит в том, что при повышенных температурах интервал перехода его значительно смещается. В отличие от метилового оранжевого фенолфталеин является одноцветным индикатором. В кислых растворах он бесцветен, в щелочном растворе имеет красно-фиолетовую окраску. Он нечувствителен к повышению температуры. Его широко используют при определении слабых кислот. Формулы бесцветной (H_2Ind) и окрашенной формы (Ind^{2-}) фенолфталеина следующие:



H_2Ind

Ind^{2-}

Окрашенная форма в отличие от бесцветной характеризуется наличием хиноидного кольца вместо бензольного. В сильнощелочной среде окрашенная форма фенолфталеина может обесцветиться. Но эту особенность фенолфталеина не используют в анализе.

Кроме одно- и двухцветных индикаторов существуют многоцветные индикаторы. Например, тимоловый голубой меняет красную окраску на желтую при pH 1,2—2,8, а затем при pH 8,0—9,6 меняет желтую на синюю. Характеристика некоторых индикаторов дана в табл. 12.

Таблица 12. **Интервал перехода окраски наиболее употребительных индикаторов**

Индикатор	Интервал перехода окраски	Окраска протонированной формы	Окраска депротонированной формы
Метиловый фиолетовый	0,1— 0,5	Желтая	Зеленая
	1,0— 1,5	Зеленая	Синяя
	2,0— 3,0	Синяя	Фиолетовая
» оранжевый	3,1— 4,4	Красная	Желто-оранжевая
» красный	4,4— 6,2	»	Желтая

Индикатор	Интервал перехода окраски	Окраска протонированной формы	Окраска депротонированной формы
Лакмус	5,0— 8,0	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,0—10,0	Бесцветная	Красно-фиолетовая
Тимолфталеин	9,4—10,6	»	Голубая

Состав наиболее употребительных индикаторов:
метиловый фиолетовый — 0,05%-ный раствор в воде;
метиловый оранжевый — 0,1%-ный раствор в воде;
метиловый красный — 0,02 г в 60 мл этанола + 40 мл воды;
фенолфталеин — 1%-ный раствор в этаноле;
тимолфталеин — 0,1%-ный раствор в этаноле.

Теории индикаторов. На основе теории электролитической диссоциации Оствальд в 1894 г. создал ионную теорию индикаторов. По этой теории кислотно-основные индикаторы рассматривают как слабые органические кислоты, основания и амфотерные соединения, у которых цвет недиссоциированных молекул и ионов имеет различную окраску. Индикаторы-кислоты диссоциируют по уравнению

$$HInd + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Ind^-$$

Если, например, индикатором является лакмус, то его недиссоциированная молекула имеет красную окраску, аниона же — синюю. При нейтральной реакции число молекул и ионов будет одинаковым и окраска будет фиолетовой.

Индикаторы-основания диссоциируют по уравнению

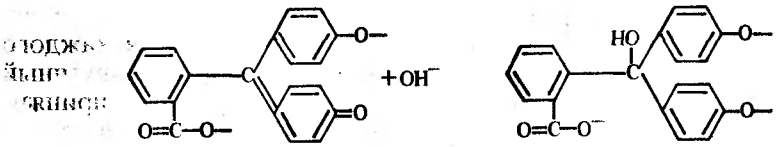
$$IndOH \rightleftarrows Ind^+ + OH^-$$

По современным представлениям изменение окраски индикаторов нельзя объяснить только ионной реакцией. Ионные реакции являются мгновенными, а изменение окраски во многих случаях протекает сравнительно медленно. Поэтому допускают, что изменение окраски связано с изменением структуры индикаторов. Недостаточность теории Оствальда явилась толчком к созданию хромофорной теории. Кроме того, еще до создания ионной теории была установлена связь между цветом и структурой органических соединений. Молекулы окрашенных веществ содержат ненасыщенные группы атомов. Эти группы были названы хромофорными группами. К хромофорным группам относят:

$$-N=N- \qquad =C=S \qquad -N=O$$
$$-CH=N- \qquad =C=O \qquad >C=C<$$

Изменение pH раствора не только изменяет равновесие электролитической диссоциации, но и вызывает внутреннюю

перегруппировку молекул — изомеризацию. Например, для фенолфталеина существует равновесие между бензольной и хиноидной структурами. Хиноидная структура является «носителем цвета» или хромофором. В концентрированных растворах щелочной фенолфталеин присоединяет OH^--ионы, что приводит к повторному обесцвечиванию. Это изменение окраски связано со следующей реакцией:



Ind^{2-} Ind^{3-}

Окраска характерна для формы Ind^{2-}, имеющей хиноидное кольцо вместо бензольного. Форма Ind^{3-} окраски не имеет.

Ионную и хромофорную теории индикаторов следует рассматривать как теории, которые дополняют друг друга.

Хромофорную теорию индикаторов называют также «химической», так как изменение цвета по этой теории связано с изменением строения молекул. Например, окраска фенолфталеина, когда он находится в форме Ind^{2-}, связана с хиноидным кольцом, которое и является *хромофором*, т. е. «носителем цвета». Переход хиноидного кольца в бензольное приводит к обесцвечиванию индикатора, так как бензольное кольцо не является хромофором.

Было также установлено, что окраска соединений с хромофорными группами усиливается, если в стуктуру молекулы индикатора дополнительно ввести группы, названные *ауксохромами*. К таким группам относят $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-OCH_3$. Сами по себе эти группы не сообщают окраску соединениям, но присутствие вместе с хромофорами усиливают их действие. В дальнейшем было установлено, что роль хромофора играют не группы атомов, а отдельные координационно-ненасыщенные атомы прежде всего углерода, азота и кислорода. Для этих элементов координационное число равно 4. Если же указанные атомы будут в соединениях координационно ненасыщенны, т. е. связаны с меньшим числом атомов чем 4, то последние могут играть роль хромофоров при условии, если само соединение является солеобразным. При таком сочетании проявляется интенсивная окраска. Если этих условий нет, то нет и окраски.

В настоящее время изменение окраски как индикаторов, так и вообще органических соединений связывают с изменением π-электронной системы молекул окрашенных веществ. Если электроны в молекуле могут более свободно перемещаться, то такое соединение способно поглощать более длинные волны.

Поглощение света является следствием изменений в электронных системах молекул индикаторов. Эти изменения объясняют окраску не только кислотно-основных, но и окислительно-восстановительных, адсорбционных и комплексометрических индикаторов.

Выбор индикаторов. Кривые титрования показывают, что точка эквивалентности при титровании различных кислот и оснований может находиться при различных значениях pH как в нейтральной, так и в кислой и щелочной областях. Однако различные индикаторы, как это видно из табл. 12, меняют свою окраску также при различных значениях pH. Для каждого индикатора существует свой интервал перехода, выраженный в единицах pH. Кроме интервала перехода индикаторы принято еще характеризовать показателем титрования pT, указывающим значение pH, до которого следует титровать с данным индикатором. Каждый индикатор имеет свое характерное значение pT. Из изложенного вытекает, что индикаторы сами по себе указывают не на точку эквивалентности, а только на некоторое значение pH с относительно небольшой точностью. Данный индикатор можно применить для титрования определенной пары кислота — основание, только в том случае, если показатель титрования совпадает со скачком титрования в данном титриметрическом определении. Если этого совпадения нет, то индикатор непригоден для установки конечной точки титрования. Правильный выбор индикатора в связи с этим приобретает важное значение, так как без этого нельзя получить точные результаты анализа. Правильный выбор индикатора можно осуществить, если известны интервал перехода окраски индикатора и скачок титрования. Интервал перехода индикатора должен по возможности совпадать со скачком титрования, а показатель титрования индикатора pT — с pH в точке эквивалентности.

Рассматривая кривые титрования (см. § 5 данной главы), мы выделили три типа кривых. В соответствии с этими типами кривых мы рассмотрим три подхода к выбору индикатора.

1. При титровании сильной кислоты сильным основанием (концентрация обоих растворов 0,1 М) резкий скачок наблюдается в интервале pH 4,3—9,7. В этот промежуток укладываются полностью или частично интервалы перехода следующих индикаторов из табл. 12: метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин. Из этого перечня предпочтение оказывают метиловому красному и метиловому оранжевому, поскольку на них не влияет диоксид углерода, поглощаемый из воздуха. Если титровать 1М раствор HCl 1 М раствором NaOH, можно брать любой индикатор, интервал перехода которых находится в границах pH 3,3—10,7. Переход окраски будет резок. При титровании 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH с метиловым оранжевым ошибка титрования будет равна 0,2%. Если взять

еще более слабые растворы, т. е. титровать 0,01 М раствор HCl 0,01 М раствором NaOH, то скачок в этом случае заметно уменьшится. Он будет находиться в интервале pH 5,3—8,7. В этом случае лучше брать метиловый красный. Интервал перехода метилового оранжевого будет вне этого скачка титрования. При использовании метилового оранжевого ошибка будет составлять 2%. Можно брать и фенолфталеин, но в этом случае титрование следует проводить при температуре кипения. Все сказанное справедливо, когда растворы щелочи не содержат карбоната. Если разница между объемами 0,1 М раствора NaOH, израсходованного на титрование с метиловым оранжевым и фенолфталеином 100 мл 0,1 М раствора HCl, превышает 0,2 мл, значит раствор NaOH содержит карбонат.

2. При титровании слабых кислот сильными основаниями применяют индикаторы, меняющие окраску в щелочной области, так как резкий скачок титрования наблюдается в интервале pH 7,74—10 (см. рис. 36). В этот скачок полностью или частично укладываются интервалы перехода фенолового красного, фенолфталеина, тимолфталеина. При использовании фенолфталеина для удаления CO_2 раствор рекомендуется прокипятить вблизи точки эквивалентности. Индикаторы с интервалом перехода в кислой области (например, метиловый оранжевый) здесь неприменимы. Кислоты с константой диссоциации меньше 10^{-8} не могут быть удовлетворительно оттитрованы.

3. При титровании слабых оснований сильными кислотами применяют индикаторы, меняющие окраску в кислой области. Резкий скачок титрования наблюдается в этом случае в интервале pH 4—6,25. В этот скачок полностью или частично укладываются интервалы перехода метилового красного, метилового оранжевого, бромтимолового синего. Здесь неприменимы индикаторы с интервалом перехода в щелочной области, как фенолфталеин и др.

Индикаторные ошибки. Даже при правильно выбранном индикаторе не исключается ошибка в анализе. При использовании индикаторов могут быть ошибки трех видов. Первая, имеющая наибольшее значение,— *химическая ошибка.* Она возникает из-за того, что индикатор, как правило, не изменяет окраски в точке эквивалентности. Чтобы исключить или уменьшить химическую ошибку, нужно правильно выбрать соответствующий индикатор. Ошибка из-за неправильно подобранного индикатора может достигать очень большой величины. Для избежания очень грубых ошибок нельзя применять при титровании кислот индикаторы с $pT > 10$, а при титровании оснований индикаторы с $pT < 4$. Важное значение имеет и выбранная концентрация титруемого и стандартного растворов. Не следует применять очень разбавленные растворы. Как правило, не оправдано применение 0,01 М растворов из-за уменьшения скачка титрования и постепенного

нерезкого изменения окраски индикатора. В большинстве случаев оптимальной концентрацией является концентрация 0,1 моль/л. При использовании более концентрированных растворов значительно возрастает ошибка за счет неточности измерений.

Вторая ошибка, связанная с применением индикаторов,— *визуальная дискриминационная ошибка.* Она связана с ограниченной способностью человеческого глаза запоминать или сравнивать цвета. Для уменьшения этой ошибки рекомендуется титрование проводить со «свидетелем», т. е. сравнительным раствором. Этот сравнительный раствор должен иметь тот же объем, тот же состав и содержать такое же количество индикатора. Титрование нужно вести до момента, когда обе окраски сравняются. Если протонированная и депротонированная окраски индикатора являлись бы дополнительными (например, красная и зеленая), то изменение окраски наблюдалось бы очень резко. Но таких индикаторов нет. Чтобы приблизиться к таким идеальным индикаторам, следует использовать смешанные индикаторы. Их можно получить, если смешать два индикатора или индикатор с красителем. Приведем рецепты подобных индикаторов.

Метиловый оранжевый — индигокармин. Берут 1 г метилового оранжевого и 2,5 г индигокармина на 1 л воды. В щелочной среде окраска зеленая, при pH 4 окраска нейтрально-серая; в более кислой среде она переходит в фиолетовую.

Фенолфталеин — метиловый зеленый. Смешивают 1 ч. 0,1%-ного раствора фенолфталеина с 2 ч. 0,1%-ного раствора метиленового зеленого. Окраска в кислой среде зеленая, при pH 8,8 — бледно-голубая, при pH 9 — фиолетовая. У смешанных индикаторов более узкий интервал перехода и легче различаются изменения окрасок.

Третья ошибка связана с тем, что некоторое количество стандартного раствора может быть израсходовано *на индикатор.* Поэтому не следует использовать более концентрированные растворы индикатора, чем это рекомендуется, а также увеличивать указанные нормы расхода на одно титрование.

§ 7. УСТАНОВЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Возможности классического титриметрического анализа с индикаторным определением точки эквивалентности могут быть значительно расширены применением физико-химических методов. Для кислотно-основного титрования особое значение имеют электрохимические методы, из них в первую очередь потенциометрический и кондуктометрический. Эти методы дают возможность осуществлять дифференцированное титрование смесей сравнительно близких по своим свойствам кислот и гидроксидов без предварительного их разделения; проводить определения

в окрашенных и мутных растворах с высокой точностью и воспроизводимостью; титровать разбавленные растворы; заменять субъективную оценку объективными методами. Эти методы легко поддаются автоматизации.

Кратко охарактеризуем определение точки эквивалентности в потенциометрическом и кондуктометрическом методах.

Потенциометрический метод. В потенциометрическом титровании определение точки эквивалентности основано на измерении потенциала индикаторного электрода относительно электрода сравнения в ходе титрования исследуемого раствора. Для определения конечной точки или точки эквивалентности в кислотно-основном титровании достаточно следить только за концентрацией ионов H^+. Для этой цели могут быть использованы различные электроды; водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный. Такой индикаторный электрод заменяет индикатор при обычном титровании. Потенциал этих электродов в данном методе является функцией концентрации ионов H^+. Он устанавливается быстро и не зависит от присутствия других ионов в растворе, которые не принимают участие в осуществляемой химической реакции.

Стандартные электроды. Потенциал индикаторного электрода определяют по отношению к какому-либо другому электроду, потенциал которого остается постоянным в процессе титрования. Такой электрод называют стандартным электродом или электродом сравнения. Электродами сравнения служат каломельный и хлорсеребряный электроды.

Индикаторные электроды. Водородный нормальный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и погруженную в насыщенный водородом при нормальном давлении водный раствор, активность ионов водорода в котором равна единице (1 н. раствор H_2SO_4). Потенциал водородного электрода условно принят равным нулю. Работа с ним сопряжена с рядом неудобств, но он имеет большое значение как эталонный электрод.

Стеклянный электрод представляет собой стеклянный тонкостенный шарик с диаметром около 2 см, расположенный на конце стеклянной трубки. Стеклянный шарик заполнен раствором с определенным значением pH. На поверхности раздела стекло—раствор отсутствует электрохимическая реакция, но тонкая стеклянная стенка ведет себя как водородный электрод. Стеклянный электрод имеет ряд преимуществ. На него не действуют яды, окислители и восстановители, коллоиды. Область применения современных стеклянных электродов—вся шкала значений pH.

Потенциометрическое титрование. Для проведения потенциометрического титрования собирают установку, которая включает источник тока, потенциометр (или pH-метр), гальваническую цепь из двух электродов—сравнительного и индикаторного

(например, хлорсеребряного и стеклянного), магнитную мешалку, бюретку со стандартным раствором и стакан с исследуемым раствором. Современные потенциометры дают возможность проводить отсчет ЭДС в милливольтах или непосредственно определять значение pH. Единице pH соответствует при комнатной температуре 59,1 мВ.

В соответствии с инструкцией потенциометр приводят в рабочее состояние, бюретку заполняют исследуемым раствором и включают мешалку. После каждого прибавления стандартного раствора фиксируют ЭДС или pH.

Результаты титрования представляют в виде таблицы или же выражают графически.

Кондуктометрический метод. В кондуктометрическом методе определяют точку эквивалентности по изменению электрической проводимости раствора. Она зависит от природы и концентрации электролитов. Чем выше подвижность ионов, тем выше электрическая проводимость. Наибольшей подвижностью обладают H^+- и OH^--ионы. Это наиболее электропроводящие ионы. Чем больше число ионов, тем выше электрическая проводимость. Она является прямолинейной функцией концентраций всех ионов в растворе, поэтому измерение электрической проводимости, или, иначе, кондуктометрию можно использовать для определения концентраций растворенных электролитов.

Кондуктометрическое титрование требует только одного условия—в реакции должны участвовать ионы. Кондуктометрическое титрование можно провести на аппаратуре для измерения электрической проводимости растворов. Для этого требуется, например, реохордный мост Р-38 или другой прибор для измерения электрической проводимости, платиновые электроды, стакан для проведения титрования, бюретка (чаще всего микробюретка) и мешалка. По технике выполнения кондуктометрическое титрование напоминает потенциометрическое титрование. В электролитическую ячейку помещают точный объем анализируемого раствора. Если электроды не полностью закрыты раствором, то добавляют воду и измеряют электрическую проводимость. Затем из бюретки порциями добавляют титрант и фиксируют электрическую проводимость.

Результаты титрования представляют в виде таблицы, а затем строят кривую титрования. На оси абсцисс откладывают объем прибавленного стандартного раствора, а на оси ординат—электрическую проводимость или же величину, обратную электрической проводимости, т. е. сопротивление. В точке эквивалентности меняется характер кривой. При кондуктометрическом титровании не всегда получают кривую титрования с ясно выраженным переломом в точке эквивалентности. В этом случае точку эквивалентности определяют нахождением точки пересечения прямолинейных участков кривой до и после точки

эквивалентности. Пользуясь этим простым способом, точку эквивалентности в данном методе можно определить и тогда, когда реакция титрования не проходит количественно.

§ 8. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ

Стандартные растворы готовят различными способами.

1. Из химически чистого вещества. Берут навеску точно на аналитических весах и растворяют ее в мерной колбе. Концентрацию рассчитывают математическим путем.

2. Из нехимически чистого вещества. Берут навеску на технохимических весах и растворяют в воде, объем которой измеряют цилиндром или мензуркой. Концентрацию такого стандартного раствора определяют титрованием исходного раствора.

3. Из фиксанала. Фиксанал — это стеклянная, герметически запаянная ампула с точным количеством раствора или сухого вещества. Чаще всего из одного фиксанала можно приготовить 1 л 0,1 н. или 1 л 0,01 н. раствора, если растворять в мерной колбе вместимостью 1 л. Беря различное количество фиксаналов и мерные колбы разной вместимости, можно готовить растворы различной концентрации.

Чаще всего стандартные растворы готовят **вторым** способом. Для работы удобнее всего использовать **0,1 н.** стандартные растворы.

§ 9. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА NaOH

Стандартный раствор удобно готовить в плоскодонной колбе вместимостью 0,5—0,8 л. Для приготовления заданного объема 0,1 М раствора щелочи сначала рассчитывают навеску.

Для расчета навески используют формулу: $m=cMV$, где m — масса навески; c — молярная концентрация, равная 0,1 моль/л; M — молярная масса NaOH, равная 40 г/моль; V — объем колбы. Если объем колбы выражать в литрах, то масса навески будет в граммах; если объем колбы выражать в миллилитрах, то масса навески будет в миллиграммах.

Эту навеску увеличивают на 50%, так как в дальнейшем ее надо обработать дистиллированной водой для удаления образовавшегося на поверхности Na_2CO_3. Навеску берут на технохимических весах на часовом стекле, в фарфоровой чашке или бюксе, ополаскивают ее 3—5 мл дистиллированной воды. Обработанную водой навеску растворяют в 10 мл воды и выдерживают 8—10 мин. В получившемся концентрированном растворе оставшийся Na_2CO_3 выпадает в осадок, который отбрасывают. Полученный раствор NaOH сливают в плоскодонную колбу и добавляют до нужного объема воду.

§ 10. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО СТАНДАРТА НА РАСТВОР NaOH

Первичный стандарт — это раствор с точно известной концентрацией, который используют для определения точной концентрации других растворов титрованием.

Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты — $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$. Чтобы приготовить исходный раствор щавелевой кислоты, рассчитывают теоретическую навеску. Для расчета используем формулу

$$m=c_{экв}M_{экв}V_{м.к}.$$

Значение $c_{экв}$ берем 0,1 моль/л. Фактор эквивалентности $H_2C_2O_4$ равен $^1/_2$, поэтому молярная масса эквивалента щавелевой кислоты будет $^1/_2$ молярной массы, т. е. $M_{экв}(^1/_2H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)=63{,}033$ г/моль; $V_{м.к}$ — вместимость мерной колбы.

Навеску щавелевой кислоты берут на технохимических весах, затем на аналитических весах, по разности. Для этого сначала взвешивают бюкс с навеской, переносят навеску через воронку в мерную колбу, а потом взвешивают пустой бюкс с остатками щавелевой кислоты, которые прилипли к стенкам бюкса. По разности узнают точную навеску, которая перенесена в мерную колбу. Тщательно смывают дистиллированной водой навеску с воронки, доводя раствор примерно до половины мерной колбы, перемешивают до полного растворения навески и доливают воду до метки, после чего перемешивают весь полученный раствор.

Точную молярную концентрацию эквивалента $c_{экв}$ щавелевой кислоты можно определить, исходя из точной навески по формуле

$$c_{экв}=\frac{m}{M_{экв}V_{м.к}}.$$

Для определения титра щавелевой кислоты используют формулу

$$T(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)=\frac{m(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)}{V_{м.к}}.$$

§ 11. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА NaOH

Концентрацию NaOH устанавливают прямым титрованием исходного раствора щавелевой кислоты. Для этого в подготовленную бюретку наливают раствор щелочи, заполняют кончик бюретки и доводят раствор щелочи до нулевой метки. В коническую колбу, в которой проводят титрование, пипеткой переносят точный объем исходного раствора щавелевой кислоты и добавляют 1—2 капли фенолфталеина. Титруют щавелевую кислоту щелочью до появления от одной капли щелочи бледно-розовой окраски, не исчезающей при перемешивании в течение 0,5 мин. Титрование повторяют до тех пор, пока три последних титрования

не совпадут или не будут различаться не более чем на 0,1 мл. Окончательным считают среднее значение из результатов трех последних титрований.

Титрование основано на реакции

$$2NaOH + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

Расчет:

$$\frac{c_{экв}(NaOH)}{c_{экв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} = \frac{V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{V(NaOH)};$$

$$c_{экв}(NaOH) = \frac{c_{экв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{V(NaOH)};$$

$$T(NaOH) = \frac{c_{экв}(NaOH) \cdot M(NaOH)}{1000};$$

$$K(NaOH) = \frac{c_{экв}(\text{фактическое})}{c_{экв}(\text{теоретическая})}.$$

§ 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ H_2SO_4 В АНАЛИЗИРУЕМОМ ОБЪЕМЕ

Определение H_2SO_4 проводят прямым титрованием стандартным раствором щелочи. В мерную колбу наливают объем серной кислоты с известным содержанием H_2SO_4. Чтобы определить точное содержание H_2SO_4 в мерной колбе, доливают до метки воду и тщательно перемешивают раствор. Затем в 3 конические колбы для титрования переносят пипеткой точные объемы раствора H_2SO_4, прибавляют в каждую 1—2 капли фенолфталеина и титруют стандартным раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски.

Титрование основано на реакции

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Расчет. 1-й способ.

Из уравнения реакции видно, что молярная масса эквивалента в серной кислоты будет равна $^1/_2$ молярной массы:

$$M_{экв}(^1/_2\, H_2SO_4) = 49{,}04 \text{ г/моль}.$$

Молярную концентрацию эквивалента серной кислоты ($c_{экв}$) определяем по формуле

$$c_{экв} = \frac{c_{экв}(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(H_2SO_4)}. \quad (1)$$

Определение титра Т ведем по формуле

$$T(H_2SO_4) = \frac{c_{экв}(H_2SO_4) \cdot M_{экв}(H_2SO_4)}{1000}. \quad (2)$$

Массу серной кислоты в объеме мерной колбы $m_{м.к}(H_2SO_4)$ найдем из произведения:

$$m_{м.к}(H_2SO_4) = T(H_2SO_4) \cdot V_{м.к}. \quad (3)$$

2-й способ. Массу серной кислоты в объеме мерной колбы $m_{м.к}(H_2SO_4)$ можно вычислить другим способом, объединив формулы 2 и 3:

$$m_{м.к}(H_2SO_4) = \frac{c_{экв}(H_2SO_4) \cdot M_{экв}(H_2SO_4) \cdot V_{м.к}}{1000}.$$

В заключение, проверив все расчеты, используют титр по определяемому компоненту $T(X/Y)$. В данном примере определяют H_2SO_4. Титр NaOH по H_2SO_4 будет равен:

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

Найдем массу H_2SO_4 в объеме пипетки $m_п(H_2SO_4)$:

$$m_п(H_2SO_4) = T(NaOH/H_2SO_4) \cdot V(NaOH),$$

где $V(NaOH)$ — объем раствора NaOH, который затрачен на титрование одной пипетки серной кислоты, т. е. тот объем NaOH, который прилили из бюретки.

Массу H_2SO_4 в объеме мерной колбы получим, если массу H_2SO_4 в объем пипетки умножим на отношение объемов мерной колбы и пипетки, т. е.

$$m_{м.к}(H_2SO_4) = \frac{m_п(H_2SO_4) \cdot V_{м.к}}{V_п},$$

где $V_{м.к}$ — объем мерной колбы; $V_п$ — объем пипетки.

§ 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ H_2SO_4 В ТЕХНИЧЕСКОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Определение H_2SO_4 проводят прямым титрованием раствора серной кислоты стандартным раствором щелочи. Чтобы провести определение, рассчитывают количество H_2SO_4, необходимое для проведения определения. Серную кислоту не рекомендуется взвешивать на аналитических весах, поэтому удобнее рассчитывать объем, необходимый для анализа.

Определим $m(H_2SO_4)$, которую нужно перенести в мерную колбу указанной вместимости $V_{м.к}$. Используя формулу

$$m(H_2SO_4) = \frac{c_{экв} M_{экв} V_{м.к}}{1000}.$$

Для расчета достаточно 1—2 значащих цифр, т. е. для $c_{экв} = 0{,}1$. Измеряют плотность концентрированной технической серной

кислоты ареометром. По таблице плотностей водных растворов кислот находят содержание H_2SO_4 (в %) в определяемом растворе.

Определяем массу навески $m_н$ концентрированной H_2SO_4 с установленной массовой долей ω (в %):

$$m_н = \frac{m(H_2SO_4) \cdot 100}{\omega}.$$

Рассчитываемый необходимый для анализа объем концентрированной кислоты

$$V(H_2SO_4(техн)) = \frac{m_н}{\rho},$$

где ρ — плотность концентрированной H_2SO_4.

Рассчитанный объем технической H_2SO_4 отмеряют градуированной пипеткой и переносят в мерную колбу с водой. Доливают воду до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор H_2SO_4 анализируют.

В коническую колбу для титрования пипеткой переносят раствор H_2SO_4, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют стандартным раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски от последней капли стандартного раствора.

Титрование основано на реакции

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Расчет. 1-й способ.

Из уравнения реакции видно, что фактор эквивалентности $f_{экв}$ для NaOH = 1, а для $H_2SO_4 = 1/2$, поэтому молярная масса эквивалента $M_{экв}$ для NaOH равна молярной массе $M(NaOH)$, а для H_2SO_4 равна $^1/_2 M(H_2SO_4)$.

Определим молярную концентрацию эквивалентов для H_2SO_4:

$$c_{экв}(H_2SO_4) = \frac{c_{экв}(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(H_2SO_4)},$$

где $V(H_2SO_4)$ — объем пипетки, а $V(NaOH)$ — объем NaOH, затраченный на титрование из бюретки.

Найдем титр H_2SO_4:

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

Вычислим массу H_2SO_4 в объеме мерной колбы ($m_{м.к}$):

$$m_{м.к}(H_2SO_4) = T(H_2SO_4) \cdot V_{м.к}.$$

Для вычисления массы H_2SO_4 в 1 л технической кислоты $m_т(H_2SO_4)$ используют формулу

$$m_т(H_2SO_4) = \frac{1000 m_{м.к}(H_2SO_4)}{V_{г.п}},$$

где $V_{г.п}$ — объем технической H_2SO_4, взятый градуированной пипеткой.

2-й способ:

Определяем титр NaOH по H_2SO_4:

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

Находим массу H_2SO_4 в объеме пипетки ($m_п$):

$$m_п(H_2SO_4) = T(NaOH/H_2SO_4) \cdot V(NaOH),$$

где $V(NaOH)$ — объем NaOH, затраченный на титрование 1 пипетки H_2SO_4 (т. е. показание по бюретке).

Определяем массу H_2SO_4 в объеме мерной колбы ($m_{м.к}$):

$$m_{м.к}(H_2SO_4) = \frac{m_п(H_2SO_4) \cdot V_{м.к}}{V_п}.$$

Определим массу H_2SO_4 в объеме 1 л ($m_т$):

$$m_т(H_2SO_4) = \frac{1000 m_{м.к}(H_2SO_4)}{V_{г.п}}$$

Этих данных достаточно для точного определения массовой доли и молярной концентрации серной кислоты.

§ 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ В ТЕХНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЕ

Определение органических кислот проводят прямым титрованием стандартным раствором щелочи. Анализировать можно различные кислоты: COOH—COOH · $2H_2O$ — щавелевую; COOH—CH_2—CH_2—COOH — янтарную; COOH—CHOH—CHOH—COOH — винную и др. Эти кислоты представляют собой белые твердые вещества. Для определения органической кислоты готовят исследуемый раствор в мерной колбе.

Массу навески органической кислоты $m_{н.о.к}$ определяем по формуле

$$m_{н.о.к} = \frac{c_{экв} M_{экв} V_{м.к}}{1000}.$$

Рассчитанное количество органической кислоты взвешивают по разности на технохимических, а затем на аналитических весах. Навеску переносят через воронку в мерную колбу, полностью растворяют, доливают воду до метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят

пипеткой исследуемый раствор органической кислоты, прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют стандартным раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски от последней капли раствора щелочи.

Титрование основано на реакции

$$COOH—COOH+2NaOH=COONa—COONa+2H_2O$$

$$COOH—CH_2—CH_2—COOH+2NaOH=COONa—CH_2—CH_2—COONa+2H_2O$$

$$COOH—CHOH—CHOH—COOH+2NaOH=$$
$$=COONa—CHOH—CHOH—COONa+2H_2O$$

Расчет. 1-й способ:

$$c_{экв.о.к}=\frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH)}{V_п},\quad T_{о.к}=\frac{c_{экв.о.к}M_{экв.о.к}}{1000};$$

$$m_{о.к}=T_{о.к}V_{м.к};\quad \omega=\frac{m_{о.к}100}{m_{н.о.к}};$$

2-й способ:

$$T(NaOH/Кислота)=\frac{c(NaOH)\cdot M_{экв}(Кислота)}{1000};$$

$$m_{п.о.к}=T(NaOH/Кислота)\cdot V(NaOH);$$

$$m_{о.к}=\frac{m_{п.о.к}V_{м.к}}{V_п};\quad \omega=\frac{m_{о.к}100}{m_{н.о.к}},$$

где $m_{п.о.к}$ — масса органической кислоты в объеме пипетки; $m_{о.к}$ — масса органической кислоты в объеме мерной колбы.

Массовую долю ω (в %) можно найти по обобщенной формуле за один прием:

$$\omega=\frac{c(NaOH)\cdot V(NaOH)\cdot M_{э.о.к}V_{м.к}100}{V_п m_{н.о.к}1000}.$$

§ 15. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА КИСЛОТЫ

Чаще всего стандартный раствор готовят из хлороводородной кислоты. Для приготовления заданного объема 0,1 н. раствора кислоты рассчитывают объем концентрированной кислоты.

Предварительный расчет (на 100% HCl):

$$m(HCl)=\frac{cMV}{1000}.$$

Измеряют ареометром плотность концентрированной кислоты. По таблице плотностей водных растворов кислот находят плотность хлороводородной кислоты и соответствующую массовую долю. Рассчитывают навеску кислоты:

$$m_н=\frac{m(HCl)100}{\omega}.$$

Зная навеску концентрированной кислоты, найдем ее объем:

$$V(HCl)=m_н/\rho,$$

где ω — массовая доля HCl, %; $m_н$ — навеска концентрированной кислоты, г; ρ — плотность, г/см^3.

§ 16. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО СТАНДАРТА НА РАСТВОРЫ КИСЛОТ

Чтобы приготовить исходный раствор $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$, рассчитывают теоретическую навеску:

$$m_н=\frac{c_{экв}M_{экв}V_{м.к}}{1000}.$$

Молярная масса эквивалентов буры равна 1/2 молярной массы $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$. Буру лучше брать свежеперекристаллизованную. Навеску буры берут на технохимических, затем на аналитических весах по разности. Бура плохо растворяется в холодной воде, поэтому для ее растворения надо взять небольшой объем горячей воды. Добившись полного растворения буры в горячей воде, доливают холодную воду до метки и тщательно перемешивают полученный раствор. Рассчитывают точную концентрацию полученного раствора.

Расчет. 1-й способ:

$$T(Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)=m_н/V_{м.к};$$

$$c_{экв}(Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)=\frac{1000T}{M_{экв}};$$

2-й способ (по точной навеске):

$$c_{экв}=\frac{m_н}{M_{экв}V_{м.к}}.$$

§ 17. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА КИСЛОТЫ

Концентрацию кислоты устанавливают прямым титрованием исходного раствора $Na_2B_4O_7$. Для этого в подготовленную бюретку наливают раствор кислоты, заполняют кончик бюретки и доводят раствор кислоты до нулевой отметки. В коническую колбу, в которой проводят титрование, переносят пипеткой точный объем исходного раствора буры и добавляют 1—2 капли метилового оранжевого. Титруют исходный раствор буры до появления оранжево-розовой краски от одной капли раствора кислоты. Для удобства титрования можно пользоваться «свидетелем», т. е. колбой с правильно оттитрованным раствором.

Титрование основано на реакции

$$Na_2B_4O_7+7H_2O=2NaOH+4H_3BO_3$$
$$2NaOH+2HCl=2NaCl+2H_2O$$
$$Na_2B_4O_7+2HCl+5H_2O=2NaCl+4H_3BO_3$$

В результате реакции идет накопление ортоборной кислоты. Следовательно, pH в точке эквивалентности будет меньше 7, и в качестве индикатора следует брать метиловый оранжевый или метиловый красный.

Расчет.

$$c(HCl)\cdot V(HCl)=c_{экв}(Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)\cdot V(Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O);$$

$$c(HCl)=\frac{c_{экв}(Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)\cdot V(Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O)}{V(HCl)};$$

$$T(HCl)=\frac{c(HCl)\cdot M(HCl)}{1000};\quad K(HCl)=\frac{c(\text{фактическая})}{c(\text{теоретическая})}.$$

§ 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИДОВ КАЛИЯ ИЛИ НАТРИЯ (КОН ИЛИ NaOH) В АНАЛИЗИРУЕМОМ ОБЪЕМЕ

Определение щелочи проводят прямым титрованием стандартным раствором кислоты. Для этого в мерную колбу наливают объем щелочи с известным содержанием KOH или NaOH, доливают воду до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой переносят точный объем раствора щелочи в коническую колбу для титрования, прибавляют 1—2 капли фенолфталеина или метилового оранжевого и титруют стандартным раствором кислоты до исчезновения малиновой окраски при работе с фенолфталеином или появления оранжево-розовой окраски при работе с метиловым оранжевым от одной капли раствора кислоты.

Титрование основано на реакции

$$HCl+NaOH=NaCl+H_2O$$

Расчет.

$$c(NaOH)=\frac{c(HCl)\cdot V(HCl)}{V(NaOH)};$$

$$T(NaOH)=\frac{c(NaOH)\cdot M(NaOH)}{1000};\quad m(NaOH)=T(NaOH)\cdot V_{м.к}.$$

§ 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТОВ В ТЕХНИЧЕСКОЙ СОДЕ ИЛИ ПОТАШЕ

Определение содержания карбонатов проводят путем прямого титрования стандартным раствором кислоты. Чаще всего определяют Na_2CO_3 или K_2CO_3. Для определения карбонатов готовят исследуемый раствор в мерной колбе.

Предварительный расчет:

$$m_{н(карб)}=c_{экв}M_{экв}V_{м.к}.$$

Рассчитанную навеску карбоната взвешивают в бюксе, по разности, на технохимических, затем на аналитических весах. Навеску через воронку переносят в мерную колбу, полностью растворяют, доливают воду до метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой исследуемый раствор карбоната и добавляют 1—2 капли индикатора. В качестве индикатора используют метиловый оранжевый или фенолфталеин. С метиловым оранжевым титрование ведут до появления оранжево-розовой окраски от одной капли стандартного раствора, а с фенолфталеином — до полного обесцвечивания исследуемого раствора.

При титровании раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 с индикатором фенолфталеином объем стандартного раствора хлороводородной кислоты, пошедшей на титрование, удваивают, так как момент обесцвечивания фенолфталеина совпадает с моментом нейтрализации половинного количества карбоната.

Титрование основано на реакциях:

$$Na_2CO_3+HCl=NaHCO_3+NaCl$$
$$NaHCO_3+HCl=H_2CO_3+NaCl$$

Расчет. 1-й способ:

$$c_{экв(карб)}=\frac{c(HCl)\cdot V(HCl)}{V_п},\quad T_{карб}=\frac{c_{экв(карб)}M_{экв(карб)}}{1000},$$

$$m_{карб}=T_{карб}V_{м.к},\quad \omega=\frac{m_{карб}100}{m_{н(карб)}},$$

где ω — массовая доля карбоната, %;

2-й способ:

$$\omega=\frac{c(HCl)\cdot V(HCl)\cdot M_{экв}V_{м.к}100}{V_п m_{н(карб)}1000}.$$

§ 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И КАРБОНАТА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Определение проводят прямым титрованием стандартным раствором HCl. Гидроксид натрия поглощает из воздуха CO_2 и при этом образуется карбонат натрия Na_2CO_3:

$$2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O$$

Поэтому часто проводят определение гидроксида натрия NaOH и карбоната натрия Na_2CO_3 при совместном присутствии.

При титровании стандартным раствором HCl определяемого раствора щелочи и карбоната при совместном присутствии, реакция проходит в две стадии:

$$NaOH + Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + NaHCO_3 + H_2O \quad \text{(I стадия)}$$

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O \quad \text{(II стадия)}$$

В конце первой стадии pH 8,3, в конце второй стадии pH 3,8. Таким образом, при добавлении фенолфталеина можно фиксировать окончание первой стадии, а при добавлении метилового оранжевого — конец второй стадии.

В процессе титрования раствор может поглощать диоксид углерода CO_2 из воздуха. Чтобы избежать этого, раствор щелочи разбавляют кипяченой и охлажденной водой, т. е. освобожденной от CO_2, быстро переносят его пипеткой в коническую колбу и титруют стандартным раствором кислоты, стараясь сильно не перемешивать, чтобы уменьшить поглощение CO_2 из воздуха. Для титрования рекомендуется брать 4—5 капель фенолфталеина, так как малое количество может обесцвечиваться еще до точки эквивалентности (под действием CO_2, содержащегося в воздухе).

Для определения гидроксида натрия и карбоната рассчитывают навеску, необходимую для приготовления исследуемого раствора:

$$m_н = \frac{cM(NaOH) \cdot V_{м.к}}{1000}.$$

Навеску берут на технохимических, потом на аналитических весах, по разности, переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом количестве воды, доливают до метки воду и тщательно перемешивают. Полученный раствор переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют 4—5 капель фенолфталеина (раствор в колбе окрашивается в малиновый цвет) и титруют стандартным раствором HCl до обесцвечивания раствора от одной капли кислоты. Затем прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого (раствор в конической колбе окрашивается в желтый цвет) и продолжают титровать стандартным раствором HCl до появления оранжево-розовой окраски.

Необходимо записать объем хлороводородной кислоты, израсходованной на титрование исследуемого раствора с фенолфталеином, и объем кислоты, израсходованный на титрование исследуемого раствора с метиловым оранжевым.

Хлороводородная кислота, израсходованная на титрование раствора с фенолфталеином, прореагировала со всей щелочью и $^1/_2$ количества карбоната, а кислота, израсходованная на титрование с метиловым оранжевым, прореагировала с $^1/_2$ количества карбоната. Например, на титрование раствора с фенолфталеином пошло 10,0 мл, а после прибавления метилового оранжевого еще 1,5 мл (отсчет ведут от нуля). Таким образом,

10,0 мл затрачено на весь гидроксид и $^1/_2$ количества карбоната, а 11,5 мл — на весь гидроксид и весь карбонат.

Следовательно, на $^1/_2$ количества карбоната идет 11,5 мл — 10 мл = 1,5 мл, на весь карбонат — 1,5 мл · 2 = 3,0 мл, на весь гидроксид — 11,5 мл − 3,0 мл = 8,5 мл.

Зная, сколько затрачено стандартного раствора на гидроксид и карбонат, можно провести расчет.

Расчет.

$$T(HCl/NaOH) = \frac{c(HCl) \cdot M(NaOH)}{1000};$$

$$m_п = T(HCl/NaOH) \cdot V(HCl),$$

где $V(HCl)$ — объем HCl, израсходованный на титрование гидроксида; $m_п$ — масса гидроксида в объеме пипетки.

Находим массу (в г) гидроксида в объеме мерной колбы и массовую долю (в %):

$$m(NaOH) = \frac{m_п V_{м.к}}{V_п};$$

$$\omega(NaOH) = \frac{m(NaOH)\,100}{m_н}.$$

Аналогично рассчитываем содержание карбоната (в %).

ГЛАВА 12

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ОКСИДИМЕТРИЯ, ОКСРЕДМЕТРИЯ, РЕДОКС-МЕТОДЫ)

§ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

В окислительно-восстановительном титровании используют реакции, связанные с изменением степени окисления реагирующих веществ, т. е. реакции окисления — восстановления (см. гл. 1, § 16). Все методы в окислительно-восстановительном титровании основаны на количественном окислении или восстановлении анализируемого вещества. Другие названия для этих методов — редоксиметрия, оксидиметрия, оксредметрия происходят от соединения начальных слогов слов reductio (восстановление) и oxydatio (окисление). Для краткости изложения будем часто пользоваться этими терминами.

Методы в окислительно-восстановительном титровании классифицируют в соответствии с применяемым титрованным раствором. К наиболее распространенным из них относятся следующие.

1. Перманганатометрия. Определение основано на использовании реакций окисления раствором перманганата калия $KMnO_4$.

2. Иодометрия. Определение основано на использовании реакций окисления иодом или восстановления иодид-ионами.

3. Хроматометрия. Определение основано на использовании растворов дихромата или хромата калия, а иногда триоксида хрома.

4. Броматометрия. Метод основан на использовании реакций окисления раствором бромата калия $KBrO_3$.

§ 2. МОЛЯРНЫЕ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Для нахождения молярной массы эквивалентов $M_{экв}$ в реакциях окисления — восстановления необходимо молярную массу M окислителя или восстановителя разделить на число электронов, присоединяемых или отдаваемых в данной реакции одной молекулой реагирующих веществ:

$$M_{экв} = M/n,$$

где n — число электронов, присоединяемых или отдаваемых одной молекулой окислителя или восстановителя.

В перманганатометрии вычисление молярной массы эквивалентов проводят с учетом применяемой среды.

Рассчитаем молярную массу эквивалентов перманганата калия на примере окисления им солей железа (II) в кислой среде.

Реакция окисления происходит по уравнению

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

$$Mn^{VII} + 5e^- = Mn^{2+} \quad | \; 5 \; | \; 2$$

$$2Fe^{2+} - 2e^- = 2Fe^{3+} \quad | \; 2 \; | \; 5$$

Mn^{VII} принимает 5 электронов и восстанавливается до Mn^{2+}. Основное уравнение метода перманганатометрии будет:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Фактор эквивалентности будет равен $^1/_5$, а молярная масса эквивалентов $KMnO_4$ в кислой среде 158,04:5 = 31,6 г/моль.

При окислении в щелочной или нейтральной средах Mn^{VII} восстанавливается до Mn^{IV}, принимая 3 электрона, с образованием $MnO(OH)_2$, выпадающего в виде бурого осадка.

Реакция окисления проходит по уравнению

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8KOH = 2H_2MnO_3\downarrow + 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2Cr^{3+} - 6e^- = 2Cr^{VI} \quad | \; 6 \; | \; 2 \; | \; 1$$

$$Mn^{VII} + 3e^- = Mn^{IV} \quad | \; 3 \; | \; 1 \; | \; 2$$

Отсюда молярная масса эквивалентов $KMnO_4$ в щелочной или нейтральной среде 158,04:3 = 52,68 г/моль. Фактор эквивалентности равен $^1/_3$. При расчете молярной массы эквивалентов солей железа (II), вступающих во взаимодействие с перманганатом калия, видим, что каждая молекула $FeSO_4$, окисляясь, отдает один электрон, поэтому его молярная масса эквивалентов равна молярной массе, т. е. 151,9 г/моль, а фактор эквивалентности равен 1. Для сопоставления рассчитываем молярную массу эквивалентов в обменных реакциях, не изменяющих степени окисления железа (II).

Реакция взаимодействия соли железа (II) с гидроксидом натрия без доступа воздуха протекает по уравнению

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Отсюда молярная масса эквивалентов $FeSO_4$ в обменных реакциях будет равна:

$$M_{экв}(FeSO_4) = \frac{151,9}{2} = 75,95 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, при расчете молярной массы эквивалентов необходимо учитывать условия и химизм протекающей реакции.

§ 3. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

В любом процессе титрования изменяется концентрация реагирующих веществ, иначе говоря, степень оттитрованности f (см. гл. 11, § 4). Если степень оттитрованности взять за независимую переменную, то в методах кислотно-основного титрования зависимой переменной будет pH раствора. Графическое изображение изменения pH в процессе титрования представляет собой кривую титрования для кислотно-основного взаимодействия. Если перейти к методам окислительно-восстановительного титрования и взять за независимую переменную степень оттитрованности, то зависимой переменной в этом случае будет потенциал окислительно-восстановительной системы, находимый по формуле Нернста (см. гл. 5, § 9). Несмотря на то, что в одном случае зависимой переменной будет pH, а в другом — потенциал системы, по своему внешнему виду кривые окислительно-восстановительного титрования аналогичны кривым кислотно-основного титрования (рис. 38).

Форма кривой перед точкой эквивалентности определяется в основном свойствами восстановителя, а после точки эквивалентности — свойствами окислителя. Вблизи точки эквивалентности происходит резкий скачок редокс-потенциала. Кривая на других участках имеет незначительный уклон, так как потенциал медленно изменяется при титровании. Наличие скачка при титровании в точке эквивалентности, в случае неокрашенных растворов

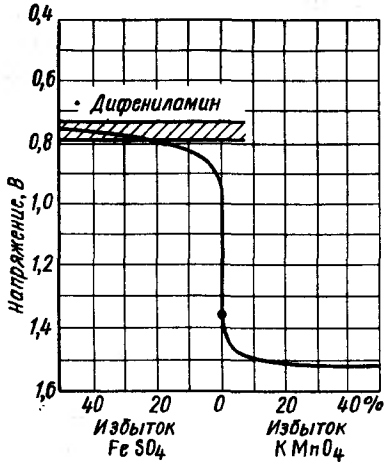


Рис. 38. Кривая титрования раствора $FeSO_4$ перманганатом (при $[H^+]=1$ моль/л)

окислителя и восстановителя, наблюдается с помощью индикаторов, например дифениламина.

Скачок потенциала зависит от разности стандартных редокс-потенциалов обеих пар. Чем больше разность потенциалов, тем больше область скачка на кривой титрования. Потенциал перед точкой эквивалентности вычисляют, исходя из соотношения концентрации окислительно-восстановительной пары. В самой точке эквивалентности обе пары находятся в стехиометрических соотношениях.

Кривые редоксиметрического титрования, при условии одинаковых стехиометрических коэффициентов окисленной и восстановленной форм, не зависят от разбавления растворов. Это связано с тем, что в уравнение Нернста входит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм, которое с разбавлением раствора не изменяется. Однако при разбавлении изменяется скорость наступления равновесия, что будет затруднять обнаружение точки эквивалентности.

Область скачка потенциала на кривой редоксиметрического титрования можно расширить за счет связывания в прочный комплекс одного из образующихся при реакции ионов. Например, можно связывать в комплекс ионы Fe^{3+} с помощью фосфат- и фторид-ионов. При титровании соли железа (II) перманганатом калия в кислой среде в растворе будут содержаться две окислительно-восстановительные пары: Fe^{3+}/Fe^{2+} и MnO_4^-/Mn^{2+}. Ионное уравнение реакции записывают следующим образом:

$$5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$$

Следовательно, имеем два уравнения:

для пары Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$\varphi = 0{,}77+\frac{0{,}058}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}; \qquad (1)$$

для пары MnO_4^-/Mn^{2+}

$$\varphi = 1{,}51+\frac{0{,}058}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}. \qquad (2)$$

Оба уравнения дадут одинаковые результаты, а поэтому можно пользоваться любым из них.

Вначале рассчитывают редокс-потенциал по уравнению Нернста для тех веществ, которые находятся в виде титруемого раствора, так как концентрацию этих веществ удобнее рассчитывать. Пока не оттитровано все железо (II), расчет редокс-потенциала ведем в соответствии с концентрациями железа по уравнению (1). Вместо концентраций можно брать величины, пропорциональные им.

При затрате избытка перманганата, после точки эквивалентности, легче вычислять концентрацию MnO_4^-- и Mn^{2+}-ионов. В этом случае редокс-потенциал рассчитывают по уравнению (2).

Наибольший интерес представляют две точки скачка потенциала на кривой титрования. Они соответствуют 0,1 мл недостатка и 0,1 мл избытка перманганата. По этим точкам определяют область нахождения точки эквивалентности.

Начало скачка на кривой титрования наблюдается тогда, когда прилито 99,9 мл перманганата, т. е. осталось в колбе неокисленным 0,1 мл железа (II). Следовательно, превращено в железо (III) все остальное количество железа (II), находившееся в объеме раствора 99,9 мл. Редокс-потенциал в этот момент будет:

$$\varphi = 0{,}77+\frac{0{,}58}{1}\lg\frac{99{,}9}{0{,}1}=0{,}944.$$

В конце скачка, т. е. во второй точке, имеем прилитых 100,1 мл перманганата. Из этого количества 100 мл затрачено на реакцию с ионами Fe^{2+}, а перманганат-ион восстановился до ионов Mn^{2+}. Избыток MnO_4^- содержится в 0,1 мл раствора. Следовательно, отношение $[MnO_4^-]/[Mn^{2+}]$ в этот момент равно 0,1:100. Тогда

$$\varphi = 1{,}51+\frac{0{,}058}{5}\lg\frac{0{,}1\cdot[H^+]^8}{100}=1{,}475$$

при условии, если концентрация водородных ионов в растворе равна 1 моль/л.

В точке эквивалентности расчет ведут по уравнению

$$E=\frac{b\varphi^\circ_{ок}+a\varphi^\circ_{вос}}{a+b},$$

где E — редокс-потенциал, В; $\varphi^\circ_{ок}$, $\varphi^\circ_{вос}$ — стандартные потенциалы пар окислителей и восстановителей, В; a и b — стехиометрические коэффициенты.

В нашем случае в точке эквивалентности расчет будет следующий:

$$E=\frac{1\cdot 0{,}77+5\cdot 1{,}51}{5+1}=1{,}387.$$

Скачок на кривой титрования от 0,944 до 1,475 В.

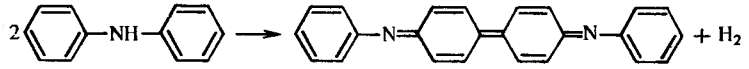
§ 4. ИНДИКАТОРЫ

В оксидиметрии возможно безындикаторное и индикаторное титрование.

Безындикаторное титрование можно проводить всеми окрашенными окислителями и восстановителями (перманганат, раствор иода и т. д.). При титровании различных восстановителей перманганатом в кислой среде одна капля его после точки эквивалентности окрашивает раствор в розовый цвет.

Индикаторное титрование проводят с индикаторами, которые вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Например, тиоцианат-ионы являются индикатором на железо (III), образуя окрашенные в красный цвет комплексные ионы. Раствор крахмала дает с малыми количествами свободного иода сорбционные и комплексные соединения, окрашенные в синий цвет.

Редокс-индикаторы являются веществами, способными окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску. Перемена окраски таких индикаторов зависит от окислительно-восстановительного потенциала титруемых растворов. Например, к редокс-индикаторам относят дифениламин $NH(C_6H_5)_2$, который окисляется $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, KNO_3 и другими окислителями. При окислении дифениламин из бесцветного переходит в фиолетовое соединение — дифенилбензидин:



дифениламин (бесцветный) — дифенилбензидин (фиолетовый)

Изменение окраски происходит при определенном окислительном потенциале ($\varphi^\circ = +0{,}76$ В). Дифениламин при $\varphi = +0{,}73$ В бесцветен, при $\varphi = +0{,}79$ В он переходит в дифенилбензидин (фиолетовый). Превращение окисленной формы индикатора в восстановленную и обратно можно выразить уравнением

$$Ind_{ок} + ne^- \rightarrow Ind_{вос}.$$

К этой системе можно применить уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[Ind_{ок}]}{[Ind_{вос}]},$$

где φ° — стандартный редокс-потенциал данной пары, т. е. потенциал, соответствующий случаю, когда $[Ind_{ок}] = [Ind_{вос}]$.

Окраска индикатора при переходе одной формы в другую заметна тогда, когда после прибавления любого окислителя или восстановителя установится соотношение концентраций формы индикатора окисленной и восстановленной в 10 раз больше или меньше. В этом случае получаем следующие значения:

$$\varphi_1 = \varphi^\circ + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{1}{10}, \text{ то } \varphi_1 = \varphi^\circ - \frac{0{,}058}{n} \text{(бесцветная);}$$

$$\varphi_{II} = \varphi^\circ + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{10}{1}, \text{ то } \varphi_{II} = \varphi + \frac{0{,}058}{n} \text{(фиолетовая).}$$

Следовательно, интервал перехода окраски индикатора (pT)

$$pT = \varphi^\circ \pm \frac{0{,}058}{n}.$$

Например, при использовании индикатора дифениламина, для которого $\varphi^\circ = +0{,}76$ В, $n = 2$ — область перехода лежит в пределах от $+0{,}73$ В до $+0{,}79$ В, что определяется уравнениями:

$$\varphi_1 = +0{,}76 - \frac{0{,}058}{2} = +0{,}73;$$

$$\varphi_{II} = +0{,}76 - \frac{0{,}058}{2} = +0{,}79.$$

При потенциалах меньше $+0{,}73$ В преобладает восстановленная форма индикатора (дифениламин) и раствор остается бесцветным. При $\varphi = +0{,}79$ В и более преобладает окисленная форма (дифенилбензидин) и раствор имеет интенсивную фиолетовую окраску.

В пределах от $+0{,}73$ до $+0{,}79$ В наблюдается постепенный переход окраски в фиолетовую.

Для титрования подбирают такой индикатор, у которого область перехода совпадает со скачком потенциала кривой титрования. Если этого не наблюдается, например при титровании дихроматом солей железа (II), скачок титрования которого от $E = +0{,}0944$ В до $E = +1{,}3026$ В, то связывают ионы железа в прочный комплекс с фосфат- или фторид-ионами. Этим приемом понижают потенциал начала скачка титрования так, чтобы интервал перехода окраски дифениламина находился в области скачка потенциала на кривой титрования.

В настоящее время уже известно много новых редокс-индикаторов с различными φ°: метиленовый синий ($\varphi^\circ = +0{,}53$ В), дифениламиноазосульфоновая кислота ($\varphi = +1{,}084$ В), ферроин ($\varphi^\circ = +1{,}14$ В в 1 М растворе H_2SO_4) и т. д.

Окислительно-восстановительные индикаторы имеют ряд недостатков. Их применение зависит от определенного значения pH раствора, изменение окраски идет медленно, часто образуются промежуточные соединения.

§ 5. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

В основе метода лежит окисление растворов восстановителей перманганатом калия $KMnO_4$. Окисление восстановителей можно проводить в различных средах, причем марганец

(VII) восстанавливается в кислой среде до ионов Mn^{2+}, в нейтральной — до марганца (IV) и в щелочной — до марганца (VI). Обычно в методе перманганатометрии проводят реакцию в кислой среде. Индикатором служит сам перманганат, окрашенный в красно-фиолетовый цвет. Конец реакции легко определяется по изменению окраски от одной избыточной капли перманганата. В кислой среде титруемый раствор окрашивается в розовый цвет за счет избыточных MnO_4^--ионов.

Большим недостатком окислительно-восстановительных реакций является их небольшая скорость, что затрудняет процесс титрования. Для ускорения медленно идущих реакций применяют нагревание. Как правило, с повышением температуры на каждые 10° скорость реакции увеличивается в 2—3 раза. В качестве примера можно привести реакцию окисления перманганатом щавелевой кислоты, протекающую при температуре 70—80° С:

$$5C_2O_4^{2-}+2MnO_4^-+16H^+\rightarrow 2Mn^{2+}+10CO_2+8H_2O$$

В этих условиях титрование проходит нормально, так как скорость реакции значительно увеличивается.

Если нагревание применять нельзя (улетучивание одного из веществ, разложение и т. д.), для ускорения реакции увеличивают концентрации реагирующих веществ.

На скорость реакции может оказывать влияние введение в раствор катализатора. При титровании применяют положительные катализаторы, ускоряющие реакцию и отрицательные катализаторы — ингибиторы, замедляющие реакцию.

Реакцию окисления перманганатом щавелевой кислоты можно каталитически ускорить прибавлением $MnSO_4$, роль которого сводится к следующему:

$$3MnSO_4+2KMnO_4+2H_2O=5MnO_2+K_2SO_4+2H_2SO_4$$

Образовавшийся диоксид марганца окисляет щавелевую кислоту, восстанавливаясь до марганца (III):

$$2MnO_2+H_2C_2O_4+3H_2SO_4=Mn_2(SO_4)_3+4H_2O+2CO_2$$

Затем

$$H_2C_2O_4+Mn_2(SO_4)_3=2MnSO_4+2CO_2+H_2SO_4$$

Таким образом, прибавленный к раствору марганец (II) полностью регенерируется и на реакцию не расходуется, но сильно ускоряет реакцию. В перманганатометрии одним из продуктов реакции окисления щавелевой кислоты являются ионы Mn^{2+}, которые по мере образования в растворе ускоряют процесс реакции. Такие реакции называют *автокаталитическими.* Первые капли перманганата при титровании горячего подкисленного раствора щавелевой кислоты обесцвечиваются медленно. По мере образования небольшого количества ионов Mn^{2+}

дальнейшее обесцвечивание перманганата происходит практически мгновенно, так как образовавшиеся ионы Mn^{2+} играют роль катализатора.

§ 6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Для перманганатометрических определений рекомендуется применять 0,02—0,05 н. растворы перманганата. Титрованный раствор $KMnO_4$ нельзя приготовить растворением точной навески, так как перманганат всегда содержит примеси продуктов восстановления (например, MnO_2). Кроме того, под действием восстановителей, присутствующих в воде и воздухе, он частично разлагается и его концентрация в начале изменяется. Поэтому концентрацию раствора $KMnO_4$ устанавливают лишь через 7—10 дней после приготовления раствора. После чего раствор сифонируют для отделения от MnO_2. Хранить раствор перманганата надо в склянках из темного стекла, так как свет ускоряет разложение $KMnO_4$:

$$4MnO_4^-+2H_2O\rightarrow 4MnO_2\downarrow+4OH^-+3O_2\uparrow$$

Перманганат окисляет резину, корковые пробки, бумагу и другие вещества, поэтому следует избегать соприкосновения раствора с ними.

Предварительный расчет навески для приготовления раствора перманганата. Исходя из основного уравнения метода перменганатометрии, имеем:

$$MnO_4^-+5e^-+8H^+\rightleftarrows Mn^{2+}+4H_2O$$

$$m_н=c_{экв}M_{экв}V \text{ или } m_н=cMV;$$

$$M_{экв}(KMnO_4)=31{,}61;\ M(KMnO_4)=158{,}03.$$

Взвешивают навеску перманганата на технохимических весах, растворяют в 100 мл горячей дистиллированной воды, добавляют воду до 500 мл и тщательно перемешивают. Раствор перманганата выдерживают 7—10 дней.

Перед установлением концентрации раствора перманганата, его декантируют (сливают) с осадка MnO_2 или фильтруют через фильтр Шотта.

§ 7. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО СТАНДАРТА НА ПЕРМАНГАНАТ КАЛИЯ

Взаимодействие между щавелевой кислотой и перманганатом протекает по уравнению

$$2MnO_4^-+5C_2O_4^{2-}+16H^+=2Mn^{2+}+8H_2O+10CO_2$$

Ионы $C_2O_4^{2-}$ в реакции теряют два электрона, превращаясь в две электронейтральные молекулы CO_2. Следовательно,

молярная концентрация эквивалентов $M_{экв}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126{,}06/2 = 63{,}03$ г/моль.

Рассчитывают навеску для приготовления 0,05 н. раствора щавелевой кислоты по формуле

$$m_н = c_{экв} M_{экв} V \text{ или } m_н = cMV.$$

Навеску щавелевой кислоты взвешивают на технохимических, затем на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу, наливают немного дистиллированной воды и полностью растворяют кристаллы. Объем раствора доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Концентрацию раствора рассчитывают по формулам:

$$T = \frac{m_н}{V_{м.к}}; \quad c_{экв} = \frac{T1000}{M_{экв}}; \quad c = \frac{T1000}{M}.$$

§ 8. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Бюретку промывают 2—3 раза раствором перманганата и вливают его до метки. Кончик бюретки должен быть полностью заполнен раствором перманганата. Пипетку ополаскивают три раза раствором щавелевой кислоты, затем вносят кислоту по одной пипетке в три конические колбы для титрования. Добавляют 8—10 мл 2 н. раствора серной кислоты на каждые 10 мл щавелевой кислоты и нагревают на водяной бане до 70—80° С, не допуская кипения раствора. Горячий раствор титруют перманганатом калия, добавляя его по каплям и непрерывно перемешивая. Следующую каплю добавляют после обесцвечивания в растворе предыдушей. Сначала обесцвечивание перманганата происходит медленно. По мере образования ионов Mn^{2+}, играющих роль катализатора, реакция ускоряется (см. § 5 данной главы). По достижении точки эквивалентности избыточная капля перманганата окрасит раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий 1—2 мин. По верхнему уровню жидкости отмечают объем перманганата, затраченный на титрование.

Титрование проводят три раза и из сходящихся отсчетов берут среднее, вычисляя концентрацию и титр раствора перманганата.

Пример записи:

№ пп.	Объем раствора $H_2C_2O_4$, мл	Расход перманганата, мл
1	10,00	9,15
2	10,00	9,20
3	10,00	9,10
	Средний объем 10,00	Средний объем 9,15

Расчет.

$$c_{экв}(KMnO_4) = \frac{c_{экв}(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)};$$

$$T(KMnO_4) = \frac{c_{экв}(KMnO_4) \cdot M_{экв}(KMnO_4)}{1000};$$

$$c(KMnO_4) = \frac{c(H_2C_2O_4) \cdot z(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{z(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)};$$

$$T(KMnO_4) = \frac{c(KMnO_4) \cdot M(KMnO_4)}{1000}.$$

§ 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение содержания железа (в %) в соли Мора. Соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — наиболее устойчивое соединение железа (II). Определение железа (II) в ней можно провести методом пипетирования и методом отдельных навесок.

Определение методом пипетирования. Анализ проводят прямым титрованием соли Мора, стандартным раствором перманганата калия, при этом протекает реакция

$$10(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$

$$= 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{array}{r|l|l} 2 & 1 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \\ 10 & 5 & Fe^{2+} - e^- = Fe^{2+} \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 8H_2O$$

Поскольку ион Fe^{2+}, переходя в ион Fe^{3+}, повышает степень окисления на единицу, то $M_{экв} = M$, а $z = 1$.

Навеску $m_н$ вычисляют по формуле

$$m_н = cMV_{м.к}.$$

Растертую навеску берут на технохимических, затем на аналитических весах (по разности). Переносят навеску в мерную колбу. Остатки соли смывают с воронки 30—40 мл 2 н. раствора серной кислоты на каждые 100 мл мерной колбы. Серную кислоту добавляют для подавления гидролиза. Пипетку раствора переносят в коническую колбу и титруют стандартным раствором перманганата до появления розовой окраски.

Расчет. Концентрацию соли Мора вычисляют по уравнению

$$c_{экв}(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) = c(\text{соли Мора}) \cdot V(\text{соли Мора}),$$

где $c_{экв}(KMnO_4)$ — молярная концентрация эквивалентов $KMnO_4$; $V(KMnO_4)$ — объем $KMnO_4$; c (соли Мора) — молярная концентрация

эквивалентов соли Мора; V(соли Мора) — объем соли Мора, взятый пипеткой.

Массу железа в соли Мора m(Fe) вычисляют по уравнению

$$m(\text{Fe})=\frac{c(\text{соли Мора})\cdot M(\text{Fe})\cdot V_{\text{м.к}}}{1000},$$

где M(Fe) — молярная масса железа (55,85); $V_{\text{м.к}}$ — вместимость мерной колбы.

Массовую долю железа ω (в %) вычисляют по уравнению

$$\omega=\frac{m(\text{Fe})\,100}{m_{\text{н}}}.$$

Определение методом отдельных навесок. Навеску рассчитывают на вместимость выбранной пипетки (10, 15, 20, 25 мл):

$$m_{\text{н}}=c_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\cdot M(\text{соли Мора})\cdot V_{\text{п}}.$$

Взвешивают три навески на аналитических весах (по разности) и количественно переносят в три конические колбы для титрования. На колбах восковым карандашом проставляют номера. В каждую колбу добавляют 30—40 мл 2 н. раствора серной кислоты и примерно по 15—20 мл дистиллированной воды. Титруют стандартным раствором перманганата до появления розовой окраски.

Рекомендуется начинать титрование с колбы, содержащей меньшую навеску.

Расчет проводят для каждой навески отдельно:

$$\text{T}(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=\frac{c_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\cdot M(\text{Fe})}{1000}.$$

Масса железа в первой навеске m'(Fe) составляет:

$$m'(\text{Fe})=\text{T}(\text{KMnO}_4/\text{Fe})\cdot V'(\text{KMnO}_4),$$

где T($KMnO_4$/Fe) — титр перманганата калия по железу, г; V'($KMnO_4$) — объем $KMnO_4$, израсходованный на титрование первой навески, мл; ω — массовая доля железа (в %); $\omega=\frac{m'_{\text{Fe}}\,100}{m'_{\text{н}}}$.

По этой схеме определяют содержание железа и в других навесках.

§ 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дихромат калия не реагирует непосредственно с перманганатом калия, поэтому хром определяют методом обратного титрования. Для этого необходим раствор восстановителя, способный реагировать и с перманганатом, и с дихроматом калия. Таким раствором является раствор соли Мора или другой соли железа (II), концентрация которого близка к концентрации раствора перманганата калия:

$$K_2Cr_2O_7+6FeSO_4+7H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 1 & Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-=2Cr^{3+}+7H_2O \\ 6 & Fe^{2+}-e^-=Fe^{3+} \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+=2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

Из уравнения реакции видно, что фактор эквивалентности равен $^1/_6$, а молярная масса эквивалентов $K_2Cr_2O_7$ равна $^1/_6$ молярной массы. С учетом этого рассчитываем навеску дихромата калия ($m_{\text{н}}$) по приближенному варианту:

$$m_{\text{н}}=\frac{c_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\cdot M(^1/_6\,K_2Cr_2O_7)\cdot V_{\text{м.к}}}{1000},$$

где $c_{\text{экв}}$($KMnO_4$) — молярная концентрация эквивалентов $KMnO_4$; $M(^1/_6\,K_2Cr_2O_7)$ — молярная масса эквивалентов $K_2Cr_2O_7$; $V_{\text{м.к}}$ — вместимость мерной колбы, мл.

Точно взятую навеску дихромата калия (по разности) переносят в мерную колбу, растворяют в воде и тщательно перемешивают. Для титрования отбирают 1 пипетку раствора $K_2Cr_2O_7$ в коническую колбу, прибавляют туда же 30—40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 2 пипетки соли Мора (соль Мора отбирают другой пипеткой такой же вместимости). Избыток соли Мора титруют перманганатом калия до появления сероватой окраски, обусловленной сочетанием зеленой окраски ионов Cr^{3+} с розовой окраской MnO_4^--ионов. Затем титруют перманганатом калия пипетку соли Мора в присутствии 30—40 мл 2 н. раствора H_2SO_4. И в том, и в другом случае титрование проводят до 3 сходящихся результатов.

Расчет. Определяем массу хрома m(Cr) в объеме мерной колбы $V_{\text{м.к}}$:

$$m(\text{Cr})=\frac{c_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\cdot M(^1/_3\text{Cr})\cdot(V_1-V_2)\cdot V_{\text{м.к}}}{V_{\text{п}}},$$

где m(Cr) — масса хрома; $M(^1/_3\text{Cr})$ — молярная масса эквивалентов хрома V_1 — объем раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование 2 пипеток соли Мора, мл; V_2 — объем раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование остатка соли Мора после реакции с дихроматом калия, мл; $V_{\text{м.к}}$ — вместимость мерной колбы, мл; $V_{\text{п}}$ — вместимость пипетки, мл.

Массовую долю ω (в %) хрома находим по формуле

$$\omega=\frac{m(\text{Cr})\,100}{m_{\text{н}}}.$$

§ 11. ИОДОМЕТРИЯ

Иодометрия основана на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением I_2 до $2I^-$ ионов или окислением их до I_2. Свободный иод является слабым окислителем, а I^--ионы — сильным восстановителем.

Основная реакция при иодометрических определениях

$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$$

Стандартный потенциал пары $I_2/2I^- = +0{,}54$ В. Кристаллы I_2 мало растворимы в воде, поэтому их растворяют в растворе KI. При этом образуется комплексное соединение $K[I_3]$ по реакции

$$I_2 + I^- \rightleftarrows [I_3]^-$$

Следовательно, основная реакция выражается уравнением

$$[I_3]^- + 2e^- \rightleftarrows 3I^-$$

Пара $I_2/2I^-$ расположена примерно в середине таблицы редокс-потенциалов, поэтому она имеет двойственный характер и применяется в качестве окислителя и восстановителя.

Метод иодометрии применяют для определения восстановителей путем окисления их раствором иода, окислителей, используя метод замещения, и сильных кислот на основе реакции

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

В иодометрии применяют специфический индикатор — крахмал, весьма чувствительный к иоду, но не к иодид-ионам. Момент окончания титрования определяют благодаря этому очень точно. В качестве стандартных растворов используют растворы иода и тиосульфата. Первичным стандартом растворов тиосульфата является дихромат калия.

§ 12. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ И ИОДА

В качестве восстановителя в иодометрии применяют тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (молярная масса 248,2 г/моль). При действии на него свободного иода протекает реакция

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-}$$

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$$

Два $S_2O_3^{2-}$-иона превращаются в один $S_4O_6^{2-}$-ион (тетратионат). Молярная масса эквивалентов тиосульфата натрия равна молярной массе, так как фактор эквивалентности равен 1.

При титровании раствора $Na_2S_2O_3$ раствором I_2 исчезает темно-бурая окраска иода. При полном окислении раствора тиосульфата избыточная капля иода окрасит титруемую жидкость в бледно-желтый цвет. Бледно-желтая окраска в конце титрования слабая, поэтому необходимо применять раствор крахмала. Иод с крахмалом образует смешанное комплексно-адсорбционное соединение интенсивно-синего цвета.

При титровании $Na_2S_2O_3$ иодом в присутствии крахмала конец реакции определяют по появлению синей окраски, не исчезающей от одной избыточной капли иода. При титровании раствора иода тиосульфатом раствор крахмала прибавляют в конце титрования. В этот момент иода остается мало, и титруемый раствор имеет бледную соломенно-желтую окраску. При добавлении крахмала раствор окрашивается в синий цвет и в конце титрования от одной капли тиосульфата будет обесцвечиваться.

Аналогично определяют другие восстановители: H_2SO_3, H_2S, H_2AsO_3, $SnCl_2$ и др.

Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ представляет собой кристаллическое вещество, не отвечающее всем требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Соль неустойчива, реагирует с угольной кислотой, растворенной в воде:

$$S_2O_3^{2-} + H_2O + CO_2 \rightarrow HCO_3^- + HSO_3^- + S\downarrow$$

После приготовления раствора его концентрация несколько возрастает. Поэтому не имеет смысла брать точную навеску тиосульфата. Ее взвешивают на технохимических весах. Установку титра и определение концентрации раствора проводят через 7—10 дней после его приготовления.

При растворении тиосульфата в дистиллированной воде, свежепрокипяченной и охлажденной с добавлением для увеличения устойчивости титра 0,1 г Na_2CO_3 на 1 л раствора, можно устанавливать титр через один день после приготовления раствора.

Хранить раствор тиосульфата следует в темных бутылках, защищенных от CO_2 трубкой с натронной известью. Титр раствора тиосульфата необходимо периодически проверять.

Изменение титра происходит вследствие окисления тиосульфата кислородом воздуха:

$$2Na_2S_2O_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2S\downarrow$$

а также разложения тиосульфата тиобактериями.

Приготовление стандартного раствора иода. Молярная масса эквивалентов иода равна 126,9 г/моль. Расчет навески ведут по формуле

$$m_н = c_{экв} M(^1/_2 I_2) \cdot V_{м.к.}$$

Приступая к приготовлению раствора иода, нужно помнить, что иод летуч и его пары вызывают коррозию металлических частей приборов. Поэтому особенно тщательно следует защищать от воздействия паров иода аналитические весы. Вносить иод в весовую комнату, а тем более взвешивать его на аналитических весах в открытых сосудах ни в коем случае не разрешается. Взвешивание иода проводят следующим образом:

1) взвешивают пустой бюкс с крышкой на аналитических весах;

2) берут рассчитанную навеску иода в бюксе на технохимических весах;

3) взвешивают бюкс с иодом при закрытой крышке на аналитических весах.

Растворяют иод в растворе иодида калия, так как иод плохо растворим в воде. После взвешивания иода вносят в бюкс 10 мл 20%-ного раствора иодида калия. Осторожным перемешиванием раствора в бюксе добиваются полного растворения кристаллов иода. Раствор переливают количественно через воронку в мерную колбу. Тщательно смывают в колбу остатки раствора иода из бюкса и с воронки, разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают. Вычисляют титр и молярную концентрацию эквивалентов раствора:

$$T(I_2)=\frac{m_н}{V_{м.к}};\quad c_{экв}=\frac{1000\,T(I_2)}{M(^1/_2\,I_2)}.$$

§ 13. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО СТАНДАРТА НА ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ И РАСТВОРА КРАХМАЛА

Приготовление исходного раствора дихромата калия. Дихромат предварительно перекристаллизовывают из водного раствора и затем высушивают при 150° С.

В кислой среде дихромат-ионы изменяют степень окисления:

$$6I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Молярная масса эквивалентов дихромата калия равна $^1/_6$ молярной массы, т. е. 249,20 : 6 = 49,03 г/моль. Массу навески рассчитывают по формуле

$$m_н = c_{экв} \cdot M(^1/_6 K_2Cr_2O_7) \cdot V_{м.к}.$$

Навеску взвешивают в бюксе сначала на технохимических весах, а затем на аналитических весах (по разности) и переносят в мерную колбу. Растворяют навеску в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки.

Титр и молярную концентрацию эквивалентов дихромата калия рассчитывают по формулам:

$$T(K_2Cr_2O_7)=\frac{m_н}{V_{м.к}};\quad c_{экв}=\frac{1000T}{M(^1/_6\,K_2Cr_2O_7)}.$$

Приготовление раствора крахмала. Взвешивают 0,5 г крахмала. Тщательно размешивают его с несколькими миллилитрами холодной дистиллированной воды. Полученную смесь вливают в 100 мл кипящей воды и кипятят 2 мин. Раствор становится прозрачным. Его фильтруют или отстаивают. При титровании используют верхний слой раствора. Перед титрованием проверяют

пригодность раствора. Для этого к 200 мл воды добавляют 1 каплю 0,02 н. раствора иода и 2—3 мл раствора крахмала. Раствор должен окраситься в синий цвет. Если окраска будет фиолетовая или бурая, то крахмал непригоден в качестве индикатора, и его нужно заменить свежеприготовленным.

§ 14. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ ПИПЕТИРОВАНИЯ

Бюретку ополаскивают 2—3 раза стандартным раствором тиосульфата и наливают его до метки.

В коническую колбу вместимостью 200 мл вливают из мензурки 5 мл 20%-ного раствора иодида калия и 8—10 мл 2 н. раствора серной кислоты. К полученной смеси прибавляют пипеткой 10 мл раствора дихромата. Колбу накрывают стеклом и оставляют на 5 мин в темноте для завершения реакции. Затем снимают стекло, ополаскивают его над колбой дистиллированной водой, и в колбу вливают еще 100 мл воды. Выделяется эквивалентное количество иода (бурая окраска), который титруют тиосульфатом. Сначала титруют без индикатора до появления бледно-желтой окраски, затем прибавляют 2 мл раствора крахмала. Титрование продолжают до перехода синей окраски в бледно-зеленую от одной капли раствора тиосульфата. Последние капли прибавляют медленно, тщательно перемешивая раствор. Титруют 3 раза и из сходящихся результатов (разность не более 0,1 мл) берут среднее значение.

Расчет.

$$c_{экв}(Na_2S_2O_3)=\frac{c_{экв}(K_2Cr_2O_7)\cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}.$$

§ 15. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ ОТДЕЛЬНЫХ НАВЕСОК

Наиболее точно определить концентрацию тиосульфата натрия можно методом отдельных навесок. Для этого рассчитывается навеска $K_2Cr_2O_7$ так, чтобы на ее титрование было бы израсходовано примерно 15—20 мл раствора тиосульфата натрия.

Рассчитанную навеску утраивают и взвешивают точно на аналитических весах. Нумеруют три конические колбы для титрования (1, 2, 3). В первую колбу отсыпают примерно третью часть навески $K_2Cr_2O_7$ и оставшуюся часть снова взвешивают на аналитических весах. Во вторую колбу отсыпают примерно половину от оставшейся навески и взвешивают оставшуюся часть навески $K_2Cr_2O_7$, которую переносят в третью колбу.

По разности определяют точные навески $K_2Cr_2O_7$ в каждой колбе. Добавляют в каждую колбу 15—20 мл дистиллированной воды и растворяют в ней навески $K_2Cr_2O_7$.

Титруют раствором тиосульфата натрия каждую колбу, создавая условия, аналогичные указанным при установлении концентрации тиосульфата натрия по дихромату калия методом пипетирования.

Точно записывают количества тиосульфата натрия, пошедшие на титрование каждой колбы.

Расчет проводят для каждой колбы отдельно ($c'_{экв}$, $c''_{экв}$, $c'''_{экв}$) и находят среднюю молярную концентрацию эквивалентов:

$$M(Na_2S_2O_3) - M(^1/_6K_2Cr_2O_7);$$

$$m(Na_2S_2O_3) - m(K_2Cr_2O_7);$$

$$m(Na_2S_2O_3) = \frac{M(Na_2S_2O_3) \cdot m(K_2Cr_2O_7)}{M(^1/_6K_2Cr_2O_7)}; \quad T(Na_2S_2O_3) = \frac{m(Na_2S_2O_3)}{V(Na_2S_2O_3)};$$

$$c'_{экв}(Na_2S_2O_3) = \frac{T(Na_2S_2O_3)\,1000}{M(Na_2S_2O_3)}; \quad c_{экв}(Na_2S_2O_3)_{ср} = \frac{c'_{экв} + c''_{экв} + c'''_{экв}}{3}.$$

§ 16. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ИОДА

В бюретку наливают раствор тиосульфата и устанавливают уровень жидкости на нулевой метке бюретки. В колбу для титрования пипеткой вносят определяемый раствор иода. Титрование ведут сначала без индикатора. Когда окраска раствора станет бледно-желтой (цвет соломы), прибавляют 1—2 мл раствора крахмала. Раствор окрашивается в интенсивно синий цвет адсорбционных соединений иода с крахмалом. Продолжают титровать до исчезновения синей окраски от избыточной капли тиосульфата. Если прибавить крахмал, когда в растворе много иода, то образующиеся в большом количестве адсорбционные соединения иода с крахмалом медленно реагируют с тиосульфатом, а поэтому раствор легко перетитровать. Зная молярную концентрацию эквивалентов и объем затраченного тиосульфата, а также объем иода, находят молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора иода. Установление концентрации раствора иода можно проводить, титруя наоборот раствором иода раствор тиосульфата.

Расчет.

$$c_{экв}(I_2) = \frac{c_{экв}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)}; \quad T(I_2) = \frac{c_{экв}(I_2) \cdot M(^1/_2I_2)}{1000}.$$

§ 17. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

В качестве восстановителя берут сульфит натрия. Проводят определение Na_2SO_3 в кристаллогидрате $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Сульфит натрия взаимодействует с иодом по уравнению

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$$

Однако прямое титрование раствором иода дает неточные результаты, так как реакция с иодом идет медленно. Для получения точных результатов прибегают к обратному титрованию. Для этого берут точную навеску $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и растворяют ее в дистиллированной воде в мерной колбе. Молярная концентрация эквивалентов раствора должна быть близка к молярной концентрации эквивалентов растворов иода и тиосульфата, с которыми ведут работу. В коническую колбу для титрования вносят 1 пипетку раствора сульфита натрия и 2 пипетки раствора иода. Через несколько минут избыток иода оттитровывают тиосульфатом.

Расчет.

$$c_{экв}(Na_2SO_3) = \frac{c_{экв}(I_2) \cdot V(I_2) - c_{экв}(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V_п};$$

$$m(Na_2SO_3) = \frac{c_{экв}(Na_2SO_3) \cdot M(^1/_2Na_2SO_3) \cdot V_{м.к}}{1000};$$

$$\omega = \frac{m(Na_2SO_3)\,100}{m_н},$$

где $c_{экв}(Na_2SO_3)$ — молярная концентрация эквивалентов раствора сульфита; $c_{экв}(I_2)$ — молярная концентрация эквивалентов раствора иода; $V(I_2)$ — объем раствора иода; $c_{экв}(Na_2S_2O_3)$ — молярная концентрация эквивалентов раствора тиосульфата; $V(Na_2S_2O_3)$ — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка иода; $V_п$ — вместимость пипетки; $m(Na_2SO_3)$ — масса Na_2SO_3; $M(^1/_2Na_2SO_3)$ — молярная масса эквивалентов Na_2SO_3; $V_{м.к}$ — вместимость мерной колбы; $m_н$ — масса навески кристаллогидрата $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$; ω — массовая доля Na_2SO_3.

§ 18. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

В качестве окислителя берут перманганат калия. Определение осуществляют методом замещения. В колбе для титрования протекает реакция с иодидом калия в кислой среде:

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 5I_2 + 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

При этом перманганат калия выделит эквивалентное количество иода. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Раствор перманганата калия в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Бюретку заполняют стандартным раствором тиосульфата натрия и устанавливают его на нулевом делении. В большую коническую колбу для титрования вносят мерной пипеткой раствор перманганата, 12—15 мл 10%-ного раствора иодида калия и 20—25 мл 2 н. раствора серной кислоты на каждый 10 мл раствора перманганата. Закрывают колбу и помещают ее в темное место на 3—5 мин. Добавляют 100—150 мл дистиллированной воды и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до появления бледно-желтой окраски. Прибавляют 2 мл крахмала, раствор окрашивается в интенсивный синий цвет. Титрование продолжают до полного обесцвечивания раствора от последней капли тиосульфата.

Расчет.

$$c_{экв}(KMnO_4)=\frac{c_{экв}(Na_2S_2O_3)\cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(KMnO_4)};$$

$$m(KMnO_4)=c_{экв}(KMnO_4)\cdot M(^1/_5 KMnO_4)\cdot V_{м.к}.$$

§ 19. ХРОМАТОМЕТРИЯ

В основе метода лежит окисление растворов восстановителей дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$:

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^+-6e^-\rightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$$

При взаимодействии с восстановителем дихромат-ион $C_2O_7^{2-}$ принимает 6 электронов и переходит в Cr^{+3}. Восстановление $Cr_2O_7^{2-}$-ионов проходит в кислой среде, поэтому хроматометрией можно определять восстановители, определяющиеся в перманганатометрии.

Преимущества хроматометрического метода:

1) дихромат калия легко получается в химически чистом виде при перекристаллизации его из водного раствора. Просушивают его в сушильном шкафу при температуре 150° С. Поэтому стандартный раствор можно приготовить, растворив точную навеску в точном объеме воды, т. е. в мерной колбе;

2) раствор дихромата калия очень устойчив и не меняет своей концентрации даже при кипячении подкисленного раствора. Раствор дихромата калия может длительно храниться в закрытом сосуде;

3) дихромат калия не окисляет хлорид-ионы в обычных условиях, что дает возможность вести титрование в присутствии хлороводородной кислоты.

В отличие от перманганатометрии, где титрование перманганатом проводится без индикатора, при титровании исследуемого раствора дихроматом калия необходим индикатор, в качестве которого используют дифениламин, который при незначительном избытке раствора $K_2Cr_2O_7$ окрашивается в интенсивно синий цвет.

При определении Fe^{2+} дихроматом калия в растворе накапливаются ионы Fe^{3+}, повышается окислительно-восстановительный потенциал системы $Fe^{3+}\rightleftarrows Fe^{2+}$ и дифениламин окисляется, что мешает точному определению.

Для понижения окислительно-восстановительного потенциала системы $Fe^{3+}\rightleftarrows Fe^{2+}$ при титровании прибавляют фосфорную кислоту H_3PO_4, которая образует с ионами Fe^{3+} прочный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, не имеющий окраски. Такое титрование проводится в присутствии дифениламина и хлороводородной кислоты.

§ 20. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ДИХРОМАТА КАЛИЯ

Стандартный раствор дихромата калия удобно готовить из химически чистого вещества, полученного перекристаллизацией дихромата калия.

В этом случае стандартный раствор готовят в мерной колбе, для этого рассчитывают теоретическую навеску $m(K_2Cr_2O_7)$.

Предварительный расчет:

$$m(K_2Cr_2O_7)=\frac{c_{экв}M(^1/_6 K_2Cr_2O_7)\cdot V_{м.к}}{1000}.$$

Навеску дихромата калия берут на технохимических, затем на аналитических весах по разности. По разности узнают точную навеску, которая перенесена в мерную колбу. Через воронку навеску смывают водой, полностью растворяют, тщательно перемешивают раствор и доливают водой до метки, после чего перемешивают весь полученный раствор.

Рассчитывают точный титр и концентрацию полученного стандартного раствора дихромата калия:

$$T(K_2Cr_2O_7)=\frac{m(K_2Cr_2O_7)}{V_{м.к}};\quad c_{экв}(K_2Cr_2O_7)=\frac{T(K_2Cr_2O_7)1000}{M(^1/_6 K_2Cr_2O_7)}.$$

§ 21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА (II) В РАСТВОРЕ

В основе определения лежит реакция, которую можно записать уравнением

$$6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+\rightarrow 6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O$$

Определение проводят прямым титрованием анализируемого раствора стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$ в присутствии индикатора дифениламина.

К определяемому раствору прибавляют также серную кислоту для высокой кислотности среды и фосфорную кислоту для связывания избытка ионов Fe^{3+}, которые могут перевести дифениламин в окисленную форму, дающую окраску.

Для хроматометрического определения Fe^{2+} в растворе в мерную колбу берут немного анализируемого раствора, где железо восстановлено до двухвалентного, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой в 10 мл переносят раствор в коническую колбу, прибавляют 2 капли раствора дифениламина (1%) в концентрированной серной кислоте, 3 мл ортофосфорной кислоты и 5 мл 1 М раствора H_2SO_4.

Титруют стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$ до появления устойчивой синевато-фиолетовой окраски раствора. Вычисляют массу железа в анализируемом растворе.

ГЛАВА 13

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

Методы комплексометрии основаны на реакциях комплексообразования, например:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^-$$

$$Al^{3+} + 6F^- \rightleftarrows [AlF_6]^{3-}$$

Методами комплексометрии можно количественно определять разные катионы (Ag^+, Hg^{2+}, Al^{3+} и др.) и анионы (CN^-, F^-, Cl^- и др.), склонные вступать в реакции комплексообразования. Особое положение среди методов комплексообразования занимает так называемая комплексометрия, основанная на применении реакций образования прочных комплексных соединений с нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и другими аминополикарбоновыми кислотами, дающими прочные комплексные соединения с Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} и другими катионами. Указанные соединения называют комплексонами. К простейшим комплексонам относят производные аминополикарбоновых кислот.

Трехосновная нитрилотриуксусная кислота НТА или H_3Y, где Y^{3+} — анион (комплексон I):

$$HOOC-CH_2-N<\begin{matrix}CH_2-COOH\\CH_2-COOH\end{matrix}$$

Этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТУ или H_4Y (комплексон II):

$$\begin{matrix}HOOC-CH_2\\HOOC-CH_2\end{matrix}>N-CH_2-CH_2-N<\begin{matrix}CH_2-COOH\\CH_2-COOH\end{matrix}$$

Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты Na_2H_2Y — ЭДТА (комплексон III, трилон Б). Этот реактив применяют наиболее часто:

$$\begin{matrix}HOOC-H_2C\\NaOOC-H_2C\end{matrix}>N-CH_2-CH_2-N<\begin{matrix}CH_2-COONa\\CH_2-COOH\end{matrix}\cdot 2H_2O$$

Этилендиаминтетрауксусная кислота H_4Y ведет себя как сильная двухосновная кислота. Из кривых нейтрализации были выведены константы диссоциации, pK которых при 20° С следующие: $pK_1 = 1{,}996$; $pK_2 = 2{,}672$; $pK_3 = 6{,}161$; $pK_4 = 10{,}262$. При нейтрализации прежде всего отщепляются одновременно два иона водорода и затем последовательно два следующих, что доказывает существование различных анионов:

$$H_4Y \rightleftarrows H_2Y^{2-} + 2H^+$$

$$H_2Y^{2-} \rightleftarrows HY^{3-} + H^+$$

$$HY^{3-} \rightleftarrows Y^{4-} + H^+$$

Комплексным соединениям двух- и трехзарядных катионов с этилендиаминтетрауксусной кислотой приписывается строение клешнеобразных соединений.

Образование указанных комплексных соединений этилендиаминтетрауксусной кислотой с двух- и трехзарядными катионами может быть выражено уравнениями:

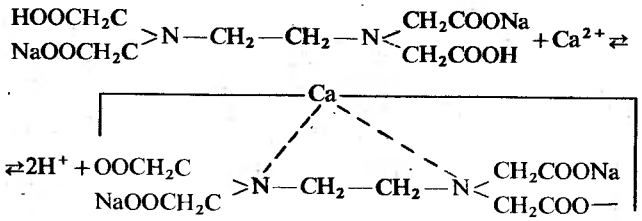
$$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2H^+$$

$$M^{3+} + H_2Y^{2-} = MY^- + 2H^+$$

Способы объемного определения с помощью комплексонов можно подразделить на две группы. К первой группе относится прямое титрование раствором комплексона, ко второй — кислотноосновное титрование с использованием комплексона.

Как видно из приведенных уравнений, реакция образования комплексов с ЭДТА сопровождается накоплением кислоты в растворе, следовательно, связывание ионов H^+ должно способствовать образованию комплекса. Наиболее благоприятной для комплексообразования средой является pH 8—10. Поэтому титрование солей металлов ЭДТА проводят в присутствии аммонийного буферного раствора.

ЭДТА наряду с карбоксильными группами содержит аминный азот. Благодаря такому строению он является кислотой и комплексообразующим веществом. Внутрикомплексные соли катионов Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} образуются с ЭДТА в результате: 1) замещения ионами металла комплексообразующих активных атомов карбоксильных групп ЭДТА (соединяются главными валентными связями) и 2) взаимодействия с третичной аминогруппой $\geqslant N$, способной соединяться с ионами металла-комплексообразователя посредством координационной связи:



§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Для фиксирования точки эквивалентности в качестве индикаторов используют органические красители: кислотный хром темно-синий, кислотный хромоген черный специальный (называемый эриохром черный Т, или хромоген специальный ЕТ-00 — $C_{20}H_{13}O_7N_3S$), мурексид $C_8H_6N_6O_6$ и др. Наиболее часто применяют хромоген черный специальный ЕТ-00 и мурексид.

Индикаторы комплексонометрии являются органическими красителями. Они образуют с ионами металлов окрашенные комплексные соединения — металл-индикаторы, которые являются менее прочными, чем комплекс этого же металла с титрантом-комплексоном.

Индикатор эриохром черный Т-органический азокраситель группы О, О′-диоксиазонафталина имеет в щелочной среде синюю окраску. Он является трехосновной кислотой, которая при ионизации дает ионы:

$$\underset{\text{красный}}{H_2Ind^-} \rightleftarrows \underset{\text{синий}}{HInd^{2-}} \rightleftarrows \underset{\text{желто-оранжевый}}{Ind^{3-}}$$

В молекулу эриохрома Т входят две фенольные группы и хромофорная азогруппа, поэтому он способен образовывать с металлами-комплексообразователями комплексные соединения. При pH≈8—10 ионы Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+} и другие образуют с эриохромом Т комплексы винно-красного цвета:

$$\underset{\text{синий}}{HInd^{2-}} + M^{2+} \rightleftarrows \underset{\text{винно-красный}}{MInd^-} + H^+$$

При титровании ЭДТА комплекс $MInd^-$ разрушается. Ионы металла связываются ЭДТА в более прочные (менее диссоциируемые) комплексные соединения. Анионы индикаторы $HInd^{2-}$ переходят в раствор и окрашивают его в синий цвет:

$$\underset{\substack{\text{винно-}\\\text{красный}}}{MInd^-} + \underset{\text{бесцветный}}{[H_2Y]^{2-}} \rightarrow \underset{\text{бесцветный}}{[MY]^{2-}} + \underset{\text{синий}}{HInd^{2-}} + H^+$$

Окраска раствора четко изменяется в щелочной среде при pH 8—10. В связи с этим титрование проводят в аммонийном буферном растворе ($NH_4OH + NH_4Cl$), который нейтрализует выделяющиеся при реакции ионы водорода.

Мурексид является аммонийной солью пурпурной кислоты. Его анион Ind^- взаимодействует в щелочной среде с двухзарядными катионами по реакции

$$M^{2+} + \underset{\substack{\text{сине-}\\\text{фиолетовый}}}{Ind^-} \rightleftarrows \underset{\text{красный}}{MInd^+}$$

Красные комплексы металлов с мурексидом менее устойчивы, чем комплексы этих металлов с ЭДТА. При титровании катионы переходят от $MInd^+$ к ЭДТА, а анионы индикатора освобождаются и придают раствору сине-фиолетовую окраску:

$$\underset{\text{красный}}{MInd^+} + \underset{\text{бесцветный}}{[H_2Y]^{2-}} \rightarrow \underset{\text{бесцветный}}{[MY]^{2-}} + \underset{\text{сине-фиолетовый}}{Ind^-} + 2H^+$$

Мурексид в основном используют для определения ионов кальция, меди и никеля. При использовании мурексида для комплексометрического определения кальция титруемый раствор подщелачивают до pH≈12.

В некоторых случаях используют кислотно-основные индикаторы, так как реакция комплексообразования сопровождается выделением ионов H^+ в количестве, эквивалентном содержанию определяемого катиона. Выделившуюся кислоту определяют методом нейтрализации (алкалиметрически) с соответствующим индикатором.

При наличии окислительно-восстановительных процессов применяют окислительно-восстановительные индикаторы или определяют точку эквивалентности физико-химическими методами, например полярографически или спектрофотометрически.

§ 3. МЕТОДЫ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Комплексометрическое титрование проводят несколькими методами: прямое и обратное титрование, титрование заместителя, кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное титрование.

Прямое титрование. Анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают, берут аликвотную часть пипеткой и переносят в коническую колбу для титрования. Титрование проводят в щелочной среде при pH≈10. Для этого в колбу приливают аммонийный буферный раствор. Титруют стандартным раствором ЭДТА. В качестве индикатора используют хромоген черный специальный ЕТ-00, мурексид или другие индикаторы. При прямом титровании ЭДТА концентрация определяемого иона постепенно понижается, а около точки эквивалентности очень резко падает. Происходит мгновенное изменение окраски индикатора. Прямым титрованием определяют катионы бария, стронция, кальция, магния, никеля, кобальта, цинка, железа (III), меди и др.

Обратное титрование. Применяют, если невозможно определить катионы прямым титрованием, так как нет подходящего индикатора или комплексообразование протекает медленно.

К аликвотной части анализируемого раствора приливают определенный объем стандартного раствора ЭДТА. Смесь нагревают для завершения процесса комплексообразования, затем охлаждают и титруют стандартным раствором сульфата магния, цинка или другой соли. Точку эквивалентности определяют с помощью соответствующего индикатора.

Титрование заместителя. Основано на том, что ионы магния образуют с ЭДТА менее устойчивое комплексное соединение ($pK=8{,}7$), чем большинство других катионов.

Анализируемый раствор, например соли кальция, смешивают с магниевым комплексом, при этом происходит реакция обмена. Выделяющиеся магниевые ионы оттитровывают стандартным раствором ЭДТА:

$$Ca^{2+} + MgY^{2-} \xrightarrow{pH2} CaY^{2-} + Mg^{2+}$$

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \xrightarrow{pH10} MgY^{2-} + 2H^+$$

Вследствие того, что Ca^{2+} образует с ЭДТА более устойчивое комплексное соединение, чем ионы магния, равновесие реакции сдвигается вправо с образованием комплекса CaY^{2-}. По окончании реакции вытеснения ионов Mg^{2+} их оттитровывают стандартным раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т. Затем рассчитывают содержание ионов кальция в исследуемом растворе.

Кислотно-основное титрование. При взаимодействии комплексона с солями металлов выделяется определенное количество эквивалентов водородных ионов. Выделившееся эквивалентное количество водородных ионов оттитровывают обычным алкалиметрическим методом, т. е. щелочью в присутствии кислотно-основного индикатора или другим способом.

Метод применяют для быстрого определения двухвалентных металлов (Cu, Cd, Hg, Pb, Co, Ni, Mn) и редкоземельных элементов. При совместном присутствии нескольких элементов определяют их сумму.

При обратном титровании ЭДТА выделяется эквивалентное количество водородных ионов, которые оттитровывают гидроксидом натрия:

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} = MY^{2-} + 2H^+$$

К анализируемому раствору двухзарядных катионов прибавляют индикатор (смесь метилового красного и бромкрезолового зеленого в соотношении 2:3). До точки эквивалентности раствор

окрашивается в розовый цвет, после точки эквивалентности окраска становится бледно-голубой. В точке эквивалентности ($pH \approx 5$) окраска раствора серая и легко улавливается. На каждые 100 мл анализируемого раствора вводят 10 мл раствора NH_4Cl. С помощью гидроксида натрия доводят pH до 5 (серая окраска индикатора).

Нейтрализацию избытка кислоты необходимо выполнять тщательно. При приливании ЭДТА надо иметь в виду, что скачок в точке эквивалентности будет тем ярче выражен, тем меньше добавлен избыток раствора ЭДТА. Поэтому растворы NaOH и ЭДТА приливают из двух находящихся рядом бюреток. Приливают несколько миллилитров раствора ЭДТА и тотчас нейтрализуют выделившиеся при реакции водородные ионы щелочью. Этот процесс повторяют до тех пор, пока не прекратится понижение pH раствора при добавлении новой порции ЭДТА.

Точку эквивалентности можно также определить потенциометрическим методом.

Окислительно-восстановительное титрование. При наличии окислительно-восстановительных процессов применяют окислительно-восстановительные индикаторы или определяют точку эквивалентности инструментальными методами. Например, если титровать смесь ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} раствором ЭДТА, то в первую очередь вступают во взаимодействие ионы Fe^{3+}. Как только прореагирует эквивалентное количество комплексов с ионами Fe^{3+}, значение pFe для железа (III) скачкообразно повышается, а окислительно-восстановительный потенциал резко падает. Поэтому точку эквивалентности можно фиксировать с помощью окислительно-восстановительных индикаторов. Титрование проводят при $pH \approx 3$. При этой кислотности ионы Fe^{2+} даже при значительном избытке ЭДТА остаются в растворе, так как кажущаяся константа устойчивости комплексоната железа (II) FeY^{2-} незначительна. Железо (II) при $pH > 7$ образует гидрокомплексы в растворе, в котором кроме OH^- ионов не имеется других комплексообразующих анионов.

При титровании ионов Fe^{3+} ($pH \approx 3$) в раствор добавляют бесцветную солянокислую соль лейкооснования, которая при окислении переходит в интенсивно окрашенный индамин с образованием эквивалентного количества ионов Fe^{2+}. При титровании ЭДТА в точке эквивалентности ионы Fe^{2+}, образовавшиеся при введении индикатора, также переходят в комплексонат железа (III) FeY^-, а индамин снова восстанавливается в лейкооснование. Применяют индикатор вариаминовый синий ($\varphi^\circ = +0{,}60$ В) при $pH \approx 2$. С возрастанием pH окислительно-восстановительный потенциал индикатора в точке эквивалентности падает до +0,57 В. Применяют также индикаторы индофенол, диметилнафтидин и др.

§ 4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ЭДТА

ЭДТА — белый мелкокристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Формула его $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$. Молярная масса 372,25 г/моль. Реактив может служить первичным стандартом. При титровании ЭДТА чаще всего работают с растворами, молярная концентрация которых находится в интервале от 0,1 до 0,01 М, а иногда используют и 0,001 М растворы. Обычная дистиллированная вода для приготовления раствора, особенно для малых концентраций, непригодна. Следует брать бидистиллят или воду, пропущенную через катионит в Na-форме. Навеску $m_н$ рассчитывают по формуле

$$m_н = cMV,$$

где c — молярная концентрация; M — молярная масса ЭДТА; V — вместимость колбы.

Расчет можно вести с ориентацией на молярную концентрацию эквивалентов:

$$m_н = c_{экв} {}^1/_2 MV,$$

где $c_{экв}$ — молярная концентрация эквивалентов ЭДТА; ${}^1/_2$ — фактор эквивалентности ЭДТА.

Молярная масса эквивалентов ЭДТА равна 186,12 г/моль. Если нет химически чистого ЭДТА, то в качестве исходных веществ берут металлический цинк, карбонат кальция или сульфат магния.

Навеску взвешивают на аналитических весах.

§ 5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО СТАНДАРТА НА РАСТВОРЫ ЭДТА

Раствор готовят из $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (хч) в мерной колбе. Предварительно рассчитывают навеску:

$$m_н = cMV.$$

Навеску берут на технохимических, затем на аналитических весах, по разности. Переносят в мерную колбу, растворяют, доливают воду до метки и тщательно перемешивают раствор. Рассчитывают точную концентрацию полученного исходного раствора. Молярная масса $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ равна 246,48 г/моль.

§ 6. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ЭДТА

Подготовка индикатора. Предварительно эриохром черный Т смешивают в сухом виде с индифферентным наполнителем NaCl или KCl в отношении 1 : 200. Такая смесь более устойчива

по сравнению со спиртовым раствором. Смесь тщательно растирают в ступке и в таком виде применяют для титрования. Вносят 20—30 мг индикатора в колбу с титруемым раствором. Раствор в колбе должен окрашиваться в винно-красный цвет.

Приготовление буферного раствора. Растворяют 54 г хлорида аммония в 350 мл концентрированного раствора аммиака и доводят раствор бидистиллированной водой до объема 1 л.

Ход определения. В колбу для титрования вносят пипеткой 5 мл раствора сульфата магния, добавляют 4—5 мл буферного раствора ($NH_4OH + NH_4Cl$) и на кончике шпателя индикатора эриохрома черного Т. В точке эквивалентности при титровании ЭДТА окраска раствора меняется от винно-красной до синей. Если изменение окраски раствора в точке эквивалентности трудно уловить, то рекомендуется к 5 мл исследуемого раствора добавить другой пипеткой 5 мл 0,05 н. раствора соли цинка. В этом случае наблюдается более четкий переход винно-красной окраски в синюю, чем при титровании одних ионов магния. Отдельно определяют, какое количество ЭДТА расходуется на титровании 5 мл раствора соли цинка.

Расчет. В момент эквивалентности

$$c_{экв}(MgSO_4) \cdot V_п = c_{экв}(ЭДТА) \cdot (V_1 - V_2).$$

Отсюда

$$c_{экв}(ЭДТА) = \frac{c_{экв}(MgSO_4) \cdot V_п}{V_1 - V_2},$$

где $c_{экв}(MgSO_4)$ — молярная концентрация эквивалентов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $c_{экв}(ЭДТА)$ — молярная концентрация эквивалентов ЭДТА; $V_п$ — вместимость пипетки; V_1 — объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование сульфата магния и соли цинка; V_2 — объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование соли цинка, мл.

§ 7. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА

Для приготовления стандартного раствора используют особо химически чистый цинк (охч). При наличии в растворе примесей (Cu, Co, Ni, Al, Fe и др.) блокируется индикатор.

Навеску металлического цинка (не более 25 мг) взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в хлороводородной кислоте при добавлении нескольких капель бромной воды. Раствор кипятят для удаления брома. После охлаждения раствор разбавляют бидистиллированной водой до метки. Рассчитывают концентрацию и титр раствора цинка:

$$T=\frac{m_н(Zn)}{V_{м.к}};\quad c_{экв}(Zn)=\frac{T(Zn)1000}{M(Zn)^1/_2};$$

$$c(Zn)=\frac{T(Zn)1000}{M(Zn)}.$$

§ 8. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ЭДТА РАСТВОРОМ ЦИНКА

Берут пипеткой аликвотную часть стандартного раствора цинка и переносят в коническую колбу. Приливают буферного аммонийного раствора столько, чтобы образовавшийся сначала осадок гидроксида цинка снова растворился, в этот момент pH раствора равен 10. В колбу добавляют твердый индикатор эриохром черный Т до окраски раствора в отчетливый винно-красный цвет. Затем медленно титруют раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в чисто-синюю (без фиолетового оттенка). Титровать можно также сильно разбавленным 0,001 М раствором ЭДТА. 1 мл 0,1 М раствора комплексона соответствует 6,538 мг металлического цинка.

Расчет.

$$c_{экв}(ЭДТА)=\frac{c_{экв}(Zn)\cdot V(Zn)}{V(ЭДТА)};$$

$$c(ЭДТА)=\frac{c_{экв}(ЭДТА)}{2},$$

где $c_{экв}$ — молярная концентрация эквивалентов; c — молярная концентрация; V — объемы растворов, израсходованные на титрование; 2 — число эквивалентности.

§ 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Для титрования отбирают мерной колбой вместимостью 100 мл водопроводную, озерную или речную воду и переносят в коническую колбу. Прибавляют 5 мл буферного раствора, на кончике шпателя эриохром черный Т и перемешивают. Раствор окрашивается в винно-красный цвет. Его титруют стандартным раствором ЭДТА до появления синей окраски. Если на титрование идет менее 5 мл раствора ЭДТА, то титруют 200 мл воды. Общую жесткость характеризуют молярной концентрацией эквивалентов (в ммоль/л) кальция и магния ($f_{экв}={}^1/_2$). Вычисление ведут по формуле

$$Ж_{общ}=\frac{c(ЭДТА)\cdot f_{экв}V(ЭДТА)1000}{V_{м.к}},$$

где c(ЭДТА) — молярная концентрация ЭДТА; V(ЭДТА) — объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование; $f_{экв}$ — фактор эквивалентности; $V_{м.к}$ — вместимость мерной колбы.

§ 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В СОЛЯХ МЕДИ

Раствор соли меди доводят в мерной колбе до метки бидистиллированной водой. Отбирают в большую коническую колбу мерной пипеткой полученный раствор и по каплям прибавляют разбавленный раствор аммиака до появления интенсивно синей окраски, избегая избытка аммиака. Затем полученный раствор сильно разбавляют бидистиллированной водой и прибавляют индикаторный порошок мурексида (0,3—0,4 г). Раствор окрашивается в желтый цвет. Титруют ЭДТА до появления пурпурной окраски. Расчет ведут по формулам прямого титрования.

§ 11. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ СОЛЯХ

Определение ионов никеля (II). Отбирают из мерной колбы пипеткой аликвотную часть раствора соли никеля, прибавляют 50 мл воды, 2 мл 25%-ного раствора гидроксида аммония и столько мурексида, чтобы раствор окрасился в интенсивно желтый цвет. Титруют раствором ЭДТА до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Определение ионов кобальта (II). Отбирают из мерной колбы пипеткой аликвотную часть раствора соли кобальта, прибавляют несколько капель насыщенного раствора ацетата аммония, 100 мл воды и мурексида до появления розовой окраски. Затем по каплям приливают 2%-ный раствор гидроксида аммония до появления желтой окраски и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в фиолетовую.

Определение ионов магния (II), цинка (II) и кадмия (II). Отбирают из мерной колбы 10 мл раствора соответствующей соли, прибавляют 50 мл воды, 2 мл аммонийного буферного раствора, эриохрома черного Т и титруют раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю.

Определение ионов стронция (II) и бария (II). Отбирают из мерной колбы пипеткой 10 мл раствора соответствующей соли, приливают 1 мл 0,1 н. раствора $MgSO_4$, 50 мл воды, 5 мл буферного раствора, добавляют эриохром черный Т и титруют раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю. В другой колбе оттитровывают ЭДТА 1 мл раствора сульфата магния, предварительно добавляют такое же количество воды, буферного раствора и индикатора. При расчете из объема раствора ЭДТА, израсходованного на титрование исследуемой соли и ионов магния, вычисляют объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование ионов магния.

Определение ионов железа (III). Отбирают из мерной колбы пипеткой 5 мл раствора соли железа, нейтрализуют 2%-ным

раствором NH_4OH до pH2, добавляют 100 мл воды и нагревают до 60° С. После этого добавляют несколько крупинок сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до перехода красной окраски раствора в желтую.

ГЛАВА 14

ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДАМ ОСАЖДЕНИЯ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ

Методы осаждения основаны на использовании реакций, которые сопровождаются образованием осадков. По этому признаку данные методы сходны с гравиметрическим анализом. Но в отличие от гравиметрических методов образовавшиеся осадки, как правило, не подвергают исследованию. Их не фильтруют, не промывают, не взвешивают. Количество определяемого вещества находят так же, как и в других титриметрических методах. Точка эквивалентности совпадает в этих методах с моментом прекращения дальнейшего образования осадка. Этот момент может быть установлен без применения индикаторов, но для этого необходим значительный навык. В большинстве случаев точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов или же физико-химических методов (кондуктометрии, амперометрии). Для титриметрических определений используют только незначительное число реакций осаждения. Прежде всего это реакция между ионами Ag^+ и Cl^--, Br^--, I^-- и SCN^--ионами, реакции между ионами $[Hg_2]^{2+}$ и Cl^--, Br^-- и I^--ионами, а также между ионами Zn^{2+} и $K_4[Fe(CN)_6]$.

Широкому использованию в титриметрии реакций осаждения мешает обратимость процесса осаждения, незначительная скорость многих реакций осаждения, побочные явления при образовании осадка (соосаждение, коллоидообразование, адсорбция) и трудности в определении точки эквивалентности.

Процесс титрования может быть охарактеризован кривой титрования, построенной в координатах: концентрации ионов, образовавших осадок, рассчитанных с помощью правила произведения растворимости,— объем титранта.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ

К наиболее известным методам осаждения относят аргентометрию, меркурометрию и тиоцианатометрию.

Аргентометрия основана на реакции образования малорастворимых солей серебра с галогенидами. В качестве титранта используют нитрат серебра:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Меркурометрия основана на образовании малорастворимых солей ртути (I) Hg_2Cl_2, Hg_2I_2 и т. д. В качестве титранта используют нитрат ртути (I):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2NaNO_3$$

Тиоцианатометрия основана на образовании малорастворимой соли серебра AgNCS. В качестве титранта используют тиоцианат калия или аммония (KNCS или NH_4NCS):

$$AgNO_3 + NH_4NCS \rightarrow AgNCS + NH_4NO_3$$

§ 3. СПОСОБЫ ФИКСИРОВАНИЯ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

В методе осаждения для установления точки эквивалентности используют следующие способы.

Безындикаторное титрование, основанное на реакции между ионами Ag^+ и галогенид-ионами. Стандартный раствор $AgNO_3$ приливают до того момента, когда заканчивается образование новых количеств осадка. Этот способ имел значение до разработки индикаторных методов.

Способ Мора, основанный на использовании в качестве индикатора хромата калия K_2CrO_4. Способ применим для определения хлоридов и бромидов аргентометрическим методом в нейтральной или слабощелочной среде (pH 6,5—10), так как Ag_2CrO_4 растворим в кислотах. Хромат-ионы образуют с ионами Ag^+ кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4, более растворимый, чем осадок AgCl. Поэтому после выпадения белого осадка AgCl в момент эквивалентности избыточная капля титранта $AgNO_3$ образует с CrO_4^{2-}-ионами осадок Ag_2CrO_4, который и окрашивает содержимое колбы в кирпично-красный цвет.

Способ Фольгарда (тиоцианатометрия), основанный на использовании в качестве индикатора железо-аммонийных квасцов. Этот способ дает возможность определять хлориды, бромиды и иодиды в кислой среде. К анализируемому раствору прибавляют избыток стандартного раствора $AgNO_3$ и оттитровывают его раствором тиоцианата, в присутствии железо-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, образующих с NCS-ионами растворимый в воде интенсивно красный тиоцианат железа:

$$Fe^{3+} + 3NCS^- \rightleftarrows Fe(NCS)_3$$

Тиоцианатометрическое определение бромидов протекает по уравнениям:

$$KBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + KNO_3 + \text{Избыток}$$

$$\underset{\text{избыток}}{AgNO_3} + NH_4NCS \rightarrow AgNCS\downarrow + NH_4NO_3$$

Как только малорастворимая соль AgNCS ($ПР \approx 1 \cdot 10^{-12}$) выпадает в осадок, т. е. прибавленный избыток $AgNO_3$ будет оттитрован, избыточная капля раствора NH_4NCS вызовет интенсивно красное окрашивание, характерное для тиоцианата железа.

Способ Фаянса основан на использовании адсорбционных индикаторов, которые адсорбируются осадками, изменяя при этом свою окраску. Адсорбционные индикаторы являются органическими соединениями. Примерами их могут служить флюоресцеин и эозин. Изменение окраски происходит не в растворе, а на поверхности осадка.

Эозин является слабой органической кислотой. Ее обозначают условно через НЭ. Анионы эозина $Э^-$ сообщают розовую окраску титруемому раствору, например NaBr. Образующиеся при титровании частицы осадка AgBr адсорбируют находящиеся в растворе в избытке одноименные бромид-ионы Br^-. Образуются отрицательно заряженные частицы, которые препятствуют адсорбции ими анионов красителя $Э^-$. В точке эквивалентности заряд частиц меняется на обратный, так как происходит адсорбция частицами осадка избыточных ионов Ag^+. Положительно заряженные частицы осадка AgBr начинают адсорбировать анионы эозина $Э^-$. В результате этого поверхность осадка сразу окрашивается в красно-фиолетовый цвет и титрование считается законченным.

§ 4. АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Аргентометрия основана на реакции осаждения Cl^--, Br^-- и I^--ионов катионами серебра с образованием галогенидов. При взаимодействии стандартного раствора $AgNO_3$ с Cl^-- и Br^--ионами образуются малорастворимые осадки по уравнениям:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$$

При определении содержания серебра пользуются стандартным раствором хлорида натрия или калия. Титрование проводят непосредственно раствором $AgNO_3$ или же вводят избыток $AgNO_3$, а последний оттитровывают раствором NaCl или тиоцианатом. Наиболее распространенным методом определения хлорида является метод Мора. В качестве индикатора используют раствор хромата калия, который с нитратом серебра образует малорастворимый осадок хромата серебра по уравнению

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

При титровании хлорида раствором нитрата серебра сначала выпадает белый осадок хлорида серебра, растворимость которого ($1{,}25 \cdot 10^{-5}$ моль/л) меньше, чем растворимость хромата серебра ($0{,}65 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Поэтому после полного осаждения хлорида

избыточная капля $AgNO_3$ образует кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4. Происходит побурение осадка и титрование считается законченным.

Аргентометрическое титрование используют только в нейтральных или слабощелочных растворах (pH 7—10). В кислых растворах осадок Ag_2CrO_4 растворяется. В сильнощелочных растворах нитрат серебра разлагается с образованием нерастворимого оксида серебра Ag_2O. Кроме того, этот метод неприменим, если анализируемые растворы содержат ионы NH_4^+, в присутствии которых ионы Ag^+ образуют аммиачные комплексные ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$. Мешают также Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} и другие ионы, образующие осадки с хроматом калия K_2CrO_4.

Использованные растворы сливают в специальную бутыль и затем регенерируются, так как растворы серебра являются дорогостоящими реактивами.

§ 5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА НИТРАТА СЕРЕБРА

Из препаратов $AgNO_3$ нельзя приготовить раствор с точной концентрацией, поэтому расчет навески ведут по приближенному варианту:

$$m_н = cMV,$$

где c — молярная концентрация; M — молярная масса; V — вместимость колбы.

Молярную концентрацию c берут не более 0,05 М.

Навеску взвешивают на технохимических весах, переносят в колбу и растворяют в дистиллированной воде. Нитрат серебра разлагается на свету, поэтому его хранят в склянках из темного стекла или обертывают колбу черной бумагой.

§ 6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО СТАНДАРТА НА РАСТВОРЫ НИТРАТА СЕРЕБРА

Первичными стандартами для установления точной концентрации растворов $AgNO_3$ служат растворы хлоридов натрия или калия. Их готовят из солей (хч). Навеску рассчитывают на вместимость мерной колбы. Молярная масса эквивалентов равна их молярной массе. Взятую навеску переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом объеме воды, затем доводят объем до метки водой и тщательно перемешивают. После этого рассчитывают титр и молярную концентрацию раствора по формулам:

$$T(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{V_{м.к}}; \quad c(NaCl) = \frac{T(NaCl)1000}{M(NaCl)}.$$

§ 7. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА НИТРАТА СЕРЕБРА

Бюретку промывают, а затем заполняют ее раствором нитрата серебра. Пипетку промывают раствором хлорида калия или натрия, вновь заполняют ее этим раствором и переносят его в колбу для титрования. Туда же вносят 2 капли насыщенного раствора хромата калия и по каплям титруют раствором нитрата серебра при частом перемешивании до тех пор, пока не появится неисчезающее красное окрашивание. Из трех сходящихся результатов берут среднее значение. По формуле прямого титрования определяют молярную концентрацию нитрата серебра:

$$c(AgNO_3)=\frac{c(NaCl)\cdot V(NaCl)}{V(AgNO_3)}.$$

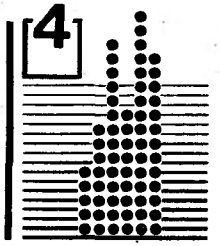
§ 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ

Раствор хлорида в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем переносят мерной пипеткой раствор в коническую колбу и титруют стандартным раствором нитрата серебра, как при установке концентрации $AgNO_3$ по хлориду натрия, т. е. используя хромат калия в качестве индикатора. Содержание NaCl определяют по формулам прямого титрирования:

$$c(NaCl)=\frac{c(AgNO_3)\cdot V(AgNO_3)}{V(NaCl)};\quad m(NaCl)=\frac{c(NaCl)\cdot M(NaCl)\cdot V_{м.к}}{1000}.$$

§ 9. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ

Аргентометрия дает возможность определять с большой точностью хлориды, бромиды, тиоцианаты, цианиды и другие соединения, которые способны давать малорастворимые осадки с ионами Ag^+. Раньше этот метод применяли для определения атомных масс серебра и других элементов в виде их хлоридов. Его можно использовать для определения серебра в солях, серебряных изделиях и сплавах. По способу Фольгарда определяют анионы, образующие осадки с ионами Ag^+, которые нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах. К ним относятся PO_4^{3-}-, AsO_4^{3-}-, CrO_4^{2-}-, $C_2O_4^{2-}$-ионы. В этом случае определяемый анион осаждают избытком $AgNO_3$. Осадок отфильтровывают и промывают. В фильтрате избыток ионов Ag^+ оттитровывают тиоцианатом. Фториды не определяются аргентометрически. Для определения фторидов разработан метод осаждения, основанный на титровании их нитратом тория (IV).



Физико-химические методы анализа

ГЛАВА 15

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

§ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Аналитический контроль должен обеспечить нужды химической, атомной, электронной промышленности, металлургии, геологической службы, сельского хозяйства, медицины, научно-исследовательской деятельности. В значительной степени он опирается на физико-химические методы.

К физико-химическим методам анализа относится большое число методов количественного анализа, основанных на измерении различных физических свойств простых веществ или химических соединений при проведении химических реакций.

Физико-химические методы анализа близко подходят к физическим методам, основанным на измерении только физических свойств вещества. И в физических, и в физико-химических методах используют разнообразную аппаратуру, поэтому их объединяют под общим названием инструментальных методов. Измеряют такие свойства, как теплоты реакций, плотность, поверхностное натяжение, вязкость, показатели преломления, полуэлектродные потенциалы, электрическую проводимость, флуоресценцию, вращение плоскости поляризации, помутнение, излучение радиации, поглощение лучистой энергии и др.

Физико-химические методы анализа можно разделить на электрохимические, оптические, хроматографические, радиометрические и масс-спектрометрические.

1. Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических свойств анализируемых веществ. К ним относятся следующие методы.

Электрогравиметрический метод, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, которые выделяются на электродах при прохождении постоянного электрического тока через анализируемый раствор.

Кондуктометрический метод, основанный на измерении электрической проводимости растворов, которая изменяется в результате протекающих химических реакций и зависит от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества.

Потенциометрический метод, основанный на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор исследуемого вещества. Потенциал электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при постоянных условиях измерений, которые проводят с помощью приборов потенциометров.

Полярографический метод, основанный на использовании явления концентрационной поляризации, возникающей на электроде с малой поверхностью при пропускании электрического тока через анализируемый раствор электролита.

Кулонометрический метод, основанный на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества. В основе метода лежит закон Фарадея.

2. Оптические методы анализа основаны на использовании оптических свойств исследуемых соединений. К ним относятся следующие методы.

Эмиссионный спектральный анализ, основанный на наблюдении линейчатых спектров, излучаемых парами веществ при их нагревании в пламени газовой горелки, искры или электрической дуге. Метод дает возможность определять элементный состав веществ.

Абсорбционный спектральный анализ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Различают спектрофотометрический и фотоколориметрический методы. Спектрофотометрический метод анализа основан на измерении поглощения света (монохроматического излучения) определенной длины волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения вещества. Фотоколориметрический метод анализа основан на измерении светопоглощения или определения спектра поглощения в приборах — фотоколориметрах в видимом участке спектра.

Рефрактометрия, основанная на измерении коэффициента преломления.

Поляриметрия, основанная на измерении вращения плоскости поляризации.

Нефелометрия, основанная на использовании явлений отражения или рассеивания света неокрашенными частицами, взвешенными в растворе. Метод дает возможность определять очень малые количества вещества, находящиеся в растворе в виде взвеси.

Турбидиметрия, основанная на использовании явлений отражения или рассеивания света окрашенными частицами, которые находятся во взвешенном состоянии в растворе. Свет, поглощенный раствором или прошедший через него, измеряют так же, как и при фотоколориметрии окрашенных растворов.

Люминесцентный или флуоресцентный анализ, основанный на флуоресценции веществ, которые подвергаются облучению ультрафиолетовым светом. При этом измеряется интенсивность излучаемого или видимого света.

Пламенная фотометрия (фотометрия пламени), основанная на распылении раствора исследуемых веществ в пламени, выделении характерного для анализируемого элемента излучения и измерении его интенсивности. Метод используют для анализа щелочных, щелочно-земельных и некоторых других элементов.

3. Хроматографические методы анализа основаны на использовании явлений избирательной адсорбции. Метод применяют в анализе неорганических и органических веществ для разделения, концентрирования, выделения отдельных компонентов из смеси, очистки от примесей.

4. Радиометрические методы анализа основаны на измерении радиоактивного излучения данного элемента.

5. Масс-спектрометрические методы анализа основаны на определении масс отдельных ионизированных атомов, молекул и радикалов, в результате комбинированного действия электрического и магнитного полей. Регистрацию разделенных частиц проводят электрическим (масс-спектрометрия) или фотографическим (масс-спектрография) способами. Определение проводят на приборах — масс-спектрометрах или масс-спектрографах.

§ 2. СУЩНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА И ЕГО ПРЕИМУЩЕСТВА

Хроматографический метод анализа был предложен в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом. Он писал: «При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты... расслаиваются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе сорбента и становятся доступными качественному определению. Такой расцвеченный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа — хроматографическим методом». Работы М. С. Цвета послужили фундаментом для развития хроматографии. Она стала одним из чувствительных методов исследования, удовлетворяющим современным требованиям. Отсутствие дорогостоящей и сложной аппаратуры, простота методики делают его доступным при различных исследованиях в любых условиях. Эффективность и экономичность хроматографического анализа выдвигает его в один из основных методов исследования веществ.

Хроматография является методом разделения сложных смесей, состоящих из близких по свойствам веществ, на составные компоненты, которые сохраняются без изменения первоначальных свойств.

Хроматографический метод — физико-химический метод разделения компонентов сложных смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ, основанный на использовании сорбционных

процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении раствора, содержащего растворенные вещества, через колонку со слоем сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет многократного повторения сорбции, десорбции и других процессов.

В основе хроматографического разделения лежит различие в сорбционной активности компонентов смеси по отношению к данному сорбенту. Под сорбцией понимают поглощение газов, паров или растворенных веществ жидкими или твердыми сорбентами. Различают четыре вида сорбции:

абсорбция — поглощение газов, паров, растворенных веществ всем объемом твердой или жидкой фазы;

адсорбция — поглощение веществ поверхностью твердого или жидкого сорбента;

хемосорбция — поглощение веществ жидким или твердым сорбентом с образованием химических соединений;

капиллярная конденсация — образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ.

Хроматографические методы подразделяют на группы в зависимости от типа сорбционного процесса. Например, для газоадсорбционной хроматографии преобладающим является процесс адсорбции, для хроматографии на бумаге — процесс капиллярной конденсации, а для ионообменной хроматографии — процесс хемосорбции и т. д.

Хроматографические методы имеют варианты в зависимости от агрегатного состояния сорбента и анализируемой смеси. Сорбент может быть твердым или жидким, а анализируемая смесь — газообразной или жидкой в виде раствора.

§ 3. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам: 1) по агрегатному состоянию смеси, в котором проводят ее разделение на компоненты,— газовая, жидкостная и газо-жидкостная хроматография; 2) по механизму разделения — адсорбционная распределительная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, адсорбционно-комплексообразовательная хроматография; 3) по форме проведения хроматографического процесса — колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная и мембранная).

Разделение веществ может происходить и в результате нескольких одновременно действующих механизмов. Это приводит к образованию хроматограмм смешанного типа, однако один из процессов всегда является доминирующим.

Современная практика хроматографии насчитывает несколько десятков разновидностей.

§ 4. ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

1. Адсорбционно-жидкостная хроматография — разделение жидких веществ вследствие различной адсорбируемости их на сорбенте. Вещества по силе сорбируемости на данном сорбенте образуют адсорбционный ряд: $A > B > C$. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и, в свою очередь, вытесняется предыдущим. Таким образом, можно разделить молекулы неэлектролитов.

2. Газо-адсорбционная хроматография — разделение смеси газов на твердом сорбенте. В качестве сорбента (неподвижной фазы) используют активное дисперсное твердое вещество: активный уголь, силикагель, цеолиты и др. В качестве подвижной фазы, в которой содержится разделяемая смесь газов, применяют газ-носитель: аргон, воздух, гелий, водород и др. Исследуемая смесь газов, передвигаясь вместе с газом-носителем вдоль колонки, разделяется на отдельные компоненты вследствие различной их адсорбируемости.

Газовая хроматография на модифицированном сорбенте основана на том, что неподвижной фазой служит твердый адсорбент, модифицированный небольшим количеством жидкости. В этом случае играют роль как адсорбция на твердом веществе, так и растворимость в модифицирующей жидкости.

3. Газо-жидкостная хроматография — разделение газовой смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной стабильности образующихся комплексов. Неподвижной фазой служит жидкость, нанесенная на инертный носитель, подвижной — газ.

Этот вариант газовой хроматорграфии по существу физико-химического процесса разделения относится к распределительной хроматографии.

4. Распределительная хроматография — разделение веществ вследствие их различного распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая — подвижна. С количественной стороны это распределение характеризуется коэффициентами распределения между двумя растворителями. Применение твердого носителя обусловливается необходимостью сделать одну фазу неподвижной. В качестве неподвижной фазы чаще всего используют воду, реже — другие растворители.

5. Ионообменная хроматография — разделение веществ, основанное на обратимом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Образование хроматограмм при этом происходит вследствие различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора. В качестве элюента (вымывающего вещества) применяют растворы

электролитов. Для вымывания анализируемых веществ из колонки применяют различные способы обработки хроматограмм.

6. Осадочная хроматография — разделение веществ вследствие образованная малорастворимых осадков в определенном порядке, который обусловливается их растворимостью. По мере фильтрации раствора через осадочно-хроматографическую колонку, содержащую осадитель, многократно повторяются элементарные процессы образования и растворения осадков, что обеспечивает разделение веществ. Растворимость осадков и произведение растворимости (или активности), как характеристика этого свойства осадков, выступают как основной закон осадочной хроматографии. Возможность повторения элементарного процесса обеспечивается закреплением осадков в месте их образования, в противном случае осадки будут сползать вниз по колонке и хроматограмма не образуется.

7. Редокс-хроматография — разделение веществ вследствие неодинаковой скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих в колонке. Разделение веществ обусловлено соответствующими редокс-потенциалами реагирующих веществ. Колонку, содержащую восстановитель, называют восстановительной, содержащую окислитель — окислительной. При хроматографировании раствора восстановителей на окислительной колонке зоны располагаются сверху вниз в порядке возрастания их окислительно-восстановительных потенциалов, на восстановительной — наоборот.

8. Адсорбционно-комплексообразовательная хроматография — разделение веществ вследствие различия в константах устойчивости соответствующих комплексных соединений, образующихся в колонке. В качестве носителя используют сорбент, удерживающий комплексообразователь и продукты его реакции с исследуемыми веществами. Образующиеся комплексные соединения поглощаются носителем вследствие большой прочности связи между молекулами комплекса и поверхностью носителя. В качестве комплексообразующих реагентов применяют диметилглиоксим, 8-оксихинолин, таннин и др.

§ 5. СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ХРОМАТОГРАММ

В хроматографическом методе применяют следующие способы выполнения анализа: фронтальный, вытеснительный, элюентный.

При фронтальном анализе исследуемую смесь непрерывно подают в верхнюю часть колонки. При анализе двухкомпонентной системы первым из колонки вытекает чистый растворитель, затем после насыщения сорбента менее сорбирующимся веществом из колонки вытекает раствор, содержащий менее сорбирующееся вещество. Когда сорбент насытится более сорбирующимся веществом, в приемник начинает поступать исходный раствор, содержащий оба компонента. При фронтальном анализе только менее сорбирующееся вещество может быть получено в чистом виде.

При вытеснительном анализе в колонку вводят порцию раствора двух веществ, а затем с помощью третьего, более сорбирующегося, чем компоненты раствора, вытесняют их из колонки. Первым вытекает из колонки менее сорбирующийся компонент системы.

При элюентном анализе в колонку вводят порцию исследуемого раствора смеси компонентов. Получают хроматограмму, в которой зоны компонентов перекрывают друг друга. Нижняя зона содержит чистое вещество. При промывании колонки чистым растворителем зоны вытесняют друг друга и постепенно перемещаются вниз. Сначала собирают менее сорбирующийся компонент, затем остальные вещества по мере выхода их из колонки в соответствии с возрастающей сорбируемостью.

§ 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОНООБМЕННОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ионообменная хроматография основана на способности некоторых веществ обмениваться содержащимися в них ионами с ионами, находящимися в растворе. Такие вещества называют *ионитами* или *ионообменниками*. Иониты (ионообменники) могут быть органическими и неорганическими веществами. Из неорганических ионитов наиболее часто используют «оксид алюминия для хроматографии», силикагель, пермутит и др. Из органических ионитов применяют целлюлозу, сульфоуголь и синтетические высокомолекулярные вещества — ионообменные смолы (иониты).

Способность к ионному обмену определяется строением ионита, представляющего собой «каркас», на котором закреплены активные группы. Таким образом, ионит можно рассматривать как поливалентный ион с отрицательным или положительным зарядом, связанный ионной связью с подвижным ионом противоположного заряда. Для наглядности ионит можно сравнить с губкой, в порах которой циркулируют противоионы. Если такая губка погружена в раствор, противоионы могут ее покинуть и перейти в раствор. Однако при этом должна сохраниться электронейтральность ионита. Поэтому противоионы смогут перейти в раствор только в том случае, если в губку попадут новые ионы из раствора в количестве, способном полностью компенсировать заряд противоионов, покинувших губку.

В зависимости от обмена катионов или анионов иониты делят на катиониты, у которых активными группами являются кислотные группы $-SO_3H$, $-COOH$ и др.; аниониты, у которых активными группами являются основные группы $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$, четвертичные аммониевые и пиридиниевые группировки; амфолиты, способные иметь кислотные и основные группы.

Иониты классифицируют в зависимости от степени диссоциации активных групп. Различают четыре группы ионитов.

1. Высококислотные катиониты, содержащие сильнодиссоциирующие кислотные группы $-SO_3H$. К ним относят КУ-1, КУ-2, СДВ, ДАУЭКС-50, амберлит IR-120 и др.; способные к обмену ионов в кислой, нейтральной и щелочной средах.

2. Низкокислотные катиониты, содержащие слабодиссоциирующие кислотные группы (—COOH и др.). К ним относят КБ-2, КБ-4 и др., способные к обмену ионов при $pH > 7$.

3. Высокоосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые или пиридиниевые группировки. К ним относятся амберлиты АВ-17, АВ-18 и др., способные к обмену ионов во всех средах.

4. Низкоосновные аниониты, содержащие основные группы $-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$. К ним относят АН-23, АН-2Ф и др., способные к обмену ионов только при $pH < 7$.

Кроме того, иониты подразделяют на монофункциональные, содержащие только одинаковые ионогенные группы, и полифункциональные, содержащие одновременно несколько различных групп.

Типичные реакции обмена катионов и анионов могут быть представлены уравнениями:

$$RAnH + Na^+ \rightleftarrows RAnNa + H^+ \quad (1)$$

(повышается кислотность раствора)

$$RKtOH + Cl^- \rightleftarrows RKtCl + OH^- \quad (2)$$

(повышается щелочность раствора)

$$RAnNa + K^+ \rightleftarrows RAnK + Na^+ \quad (3)$$

$$RKtCl + NO_3^- \rightleftarrows RKtNO_3 + Cl^- \quad (4)$$

(изменяется солевой состав раствора)

где RAn и RKt — каркас, образующий вместе с ионной группой элементарную ячейку катионита или анионита.

Изучение равновесного состояния системы ионит — раствор представляет большой практический и теоретический интерес. Значение изотерм ионного обмена позволяет заранее рассчитывать условия, необходимые для решения практических вопросов применения процесса ионного обмена, например при разделении смеси ионов методом ионообменной хроматографии. Ионообменное равновесие достигается в результате одновременного действия сил различной природы. В первом приближении оно может быть описано законом действующих масс или аналогичными законами.

Из уравнения реакции обмена двух однозарядных ионов A и B

$$A[RAn] + B^+ \rightleftarrows B[RAn] + A^+ \quad (1)$$

Согласно закону действующих масс можно написать:

$$\frac{B[RAn][A^+]}{A[RAn][B^+]} = K_{A,B} \quad \text{или} \quad \frac{B[RAn]}{A[RAn]} = K_{A,B}\frac{[B^+]}{[A^+]}, \quad (2)$$

и если твердую фазу обозначать чертой сверху, то

$$\frac{\overline{B}}{\overline{A}} = K_{A,B}\frac{[B^+]}{[A^+]}, \quad (3)$$

где $K_{A,B}$ — коэффициент избирательности или константа обмена ионов.

Установление ионообменного равновесия и скорости обмена между двумя фазами связаны с природой ионитов, хроматографируемых веществ и техникой эксперимента.

Для выявления оптимальных условий хроматографического разделения ионов большую роль играет коэффициент распределения K_p. Коэффициент распределения определяется отношением количества ионов в ионите к количеству их в равновесном растворе. Отношение коэффициентов распределения двух разделяемых ионов, найденных в одних и тех же условиях эксперимента, называют коэффициентом распределения обмена ионов.

Для разделения необходимо, чтобы коэффициенты распределения резко отличались друг от друга. Если коэффициенты распределения одинаковы, то разделение двух ионов смеси невозможно.

§ 7. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Ионообменная хроматография не является самостоятельным методом количественного анализа. Ее используют лишь как вспомогательный метод, т. е. метод разделения и выделения веществ, предшествующих их количественному определению. Ионообменную хроматографию используют в самых различных целях.

1. Определение концентрации солей в растворах электролитов.
2. Разделение ионов путем выделения одного из них (или группы ионов) из смеси.
3. Концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов.
4. Проведение процессов окисления и восстановления на колонке.
5. Удаление из раствора ионов, мешающих выполнению анализа.

Выделенные компоненты определяют обычными химическими, физическими и физико-химическими методами. Хроматографическое

разделение на ионообменивающихся сорбентах широко используют в практике количественного анализа. Нередки случаи, когда количественное определение вещества без их предварительного хроматографического разделения невыполнимо. Применение хроматографии для разделения смесей во много раз ускоряет процессы анализа, уменьшает потери веществ.

§ 8. ТЕХНИКА ОПРЕДЕЛЕНИЙ В ХРОМАТОГРАФИИ

Для ионообменной хроматографии в количественном анализе применяют стеклянные колонки диаметром 12 мм, высотой 300 мм. Для разделения ионов обычно берут 10 г ионита с размером зерен 0,25—0,20 мм. Адсорбционные колонки различных типов приведены на рис. 39. При практическом использовании ионитов последние предварительно очищают от посторонних примесей (железа, органических веществ) и переводят в соответствующую ионную форму.

Для удаления из ионитов примесей железа (III) сорбенты промывают растворами хлороводородной кислоты до того момента, пока вытекающий из колонки раствор не будет свободен от ионов (проба с гексацианоферратом (II) калия). Для удаления из ионита органических веществ в колонку приливают 10%-ный раствор гидроксида натрия до установления сорбционного равновесия. После этого колонку промывают дистиллированной водой. Регенерацию катионита проводят 1 М раствором хлороводородной кислоты. Регенерацию заканчивают после того, как

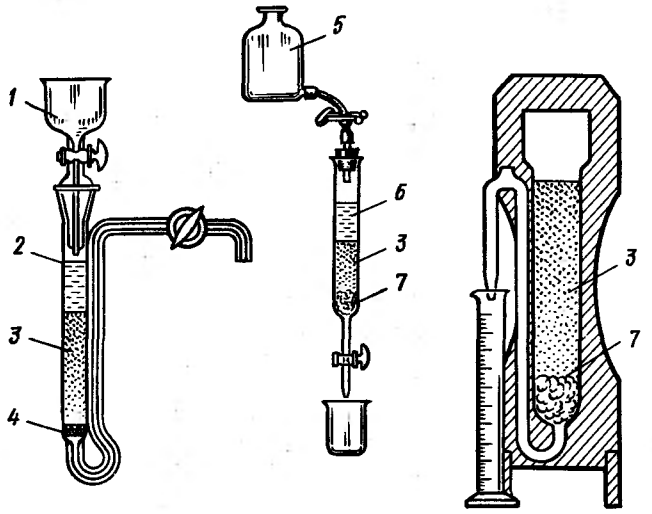


Рис. 39. Адсорбционные колонки:
1—воронка; *2*—конечный уровень жидкости; *3*—адсорбент; *4*—пористый фильтр; *5*—напорный сосуд; *6*—раствор, *7*—стеклянная вата

концентрация кислоты в вытекающем из колонки растворе будет равна концентрации исходного раствора.

Для получения анионитов в Н-форме через колонку пропускают 200—250 мл 2 М раствора HCl до выравнивания концентрации исходного раствора и вытекающего фильтра. Затем анионит отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой или спиртом.

§ 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА МЕДИ

Для определения меди в растворе сульфата меди используют свойство катионита обменивать катион водорода на катион меди.

Раствор сульфата меди пропускают через катионит в Н-форме, при этом происходит обмен катионов по уравнению

$$2RH + Cu^{2+} \rightarrow R_2Cu + 2H^+$$

Хроматографическую колонку, заполненную катионитом КУ-2 в Н-форме, промывают 2—3 раза дистиллированной водой. Мерную колбу с раствором сульфата меди заполняют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Пипеткой переносят исследуемый раствор сульфата меди в хроматографическую колонку. Раствор, прошедший через колонку, собирают в коническую колбу. При прохождении сульфата меди через катионит КУ-2 ионы Cu^{2+} обмениваются на ионы H^+. Колонку промывают дистиллированной водой и собирают ее в коническую колбу, проверяя содержание кислоты индикатором метиловым оранжевым. Промывание заканчивают, когда вода будет свободна от кислоты. Все пробы собирают и титруют 0,01 М раствором гидроксида натрия.

Расчет.

$$T(NaOH/Cu) = \frac{c(NaOH)\,M(^1/_2\,Cu)}{1000};$$

$$m_п(Cu) = T(NaOH/Cu)\,V(NaOH);$$

$$m_{м.к}(Cu) = \bar{m}_п(Cu)\frac{V_{м.к}}{V_п}.$$

Объединяя три формулы, получим

$$m_{м.к}(Cu) = \frac{c(NaOH)\,M(^1/_2\,Cu)\,V(NaOH)\,V_{м.к}}{1000\,V_п},$$

где $m_п(Cu)$ — масса меди в объеме пипетки; $m_{м.к}(Cu)$ — масса меди в объеме мерной колбы; $V(NaOH)$ — объем раствора NaOH, израсходованный на титрование раствора в конической колбе.

§ 10. РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ НА АНИОНИТЕ В Cl-ФОРМЕ

Разделение катионов цинка и никеля на аниоците основано на способности катионов цинка в отличие от катионов никеля в хлоридной среде образовывать отрицательно заряженные хлоридные комплексы $[ZnCl_3]^-$. При пропускании через колонку с анионитом раствора, содержащего катионы никеля и хлоридные комплексы цинка, происходит поглощение последних, а ионы никеля остаются в фильтрате. Поглощение хлоридных комплексов цинка анионитом происходит по уравнению

$$RCl + [ZnCl_3]^- \rightarrow R[ZnCl_3] + Cl^-$$

Ионы цинка извлекают из анионита промыванием дистиллированной водой, при этом хлоридный комплекс цинка разрушается и катионы цинка переходят в фильтрат.

В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 20 мл раствора, содержащего по 5 ммоль каждой из солей цинка и никеля (можно взять любые 0,25 М растворы солей), добавляют 4 М раствор HCl, чтобы анализируемый раствор был 2 М по HCl, и перемешивают. Полученный раствор содержит хлоридные комплексные анионы цинка и катионы никеля. Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора и пропускают со скоростью 10 мл/мин через колонку, содержащую 15 г высокоосновного анионита АВ-17 в Cl-форме, предварительно промытого 100 мл 2 н. раствора HCl для того, чтобы раствор между зернами катионита в колонке был также 2 н. концентрации. Стакан обмывают 2—3 раза 2 н. раствором HCl, и полученный раствор вливают в колонку.

Для вымывания из анионита катионов никеля пропускают 200 мл 2 н. раствора HCl. Вытекающий из колонки фильтр и промывные воды, содержащие катионы никеля, собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл. Полноту вымывания катионов никеля проверяют по реакции с диметилглиоксимом. Для этого берут 1 каплю вытекающего из колонки фильтрата на часовое стекло, добавляют 2—3 капли раствора аммиака и 1 каплю раствора диметилглиоксима. В присутствии ионов Ni^{2+} выпадает ало-красный осадок диметилглиоксимата никеля. Содержание ионов никеля определяют комплексометрическим методом. Для этого раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Переносят пипеткой 25 мл полученного раствора в коническую колбу, добавляют концентрированный раствор аммиака до запаха (для нейтрализации хлороводородной кислоты), прибавляют 0,1—0,2 г индикатора — мурексида (готовят тщательным растиранием в ступке 0,1 г индикатора с 10 г NaCl) и титруют 0,05 н. раствором ЭДТА до перехода желтой окраски раствора в фиолетовую.

Расчет. Содержание никеля m_{Ni} (в г) вычисляют по формуле

$$m_{Ni} = \frac{c(^1/_2\,\text{ЭДТА})\,V(\text{ЭДТА})\cdot M(^1/_2\,Ni)\,V_{м.к}}{1000\,V_п},$$

где $c(1/2$ ЭДТА) — молярная концентрация эквивалентов ЭДТА, моль/л; V (ЭДТА) — объем раствора ЭДТА, израсходованный на одно титрование; 1/2 — фактор эквивалентности; M — молярная масса никеля; $V_{м.к}$ — вместимость мерной колбы; $V_п$ — вместимость пипетки.

Для извлечения ионов цинка анионит промывают 250 мл дистиллированной воды. Вытекающий из колонки раствор собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл. Полноту извлечения ионов цинка из анионита проверяют реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$. Содержание ионов цинка в полученном растворе определяют комплексометрическим методом. Отбирают в коническую колбу пипеткой 25 мл раствора, добавляют 25 мл аммиачного буферного раствора, 0,01—0,05 г индикатора эриохрома черного T и титруют 0,05 н. раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю. Вычисляют содержание цинка в растворе.

ГЛАВА 16

КОЛОРИМЕТРИЯ

§ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Колориметрией называют методы анализа, основанные на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра.

Стандартным или образцовым раствором называют растворы с точной концентрацией, применяемые для сравнения с исследуемым раствором.

В колориметрии используют химические реагенты, которые образуют окрашенные соединения с определяемым веществом. Сравнивая полученную окраску с окраской стандартного раствора того же вещества, определяют содержание окрашенного вещества в исследуемом растворе.

Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного окрашенного вещества и от толщины рассматриваемого слоя раствора. Эта зависимость выражается основным законом колориметрии: законом Бугера — Ламберта — Бера:

растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора всегда поглощают равное количество световой энергии, т. е. светопоглощение таких растворов одинаковое.

Если пучок лучей белого света пропустить через стеклянную кювету, наполненную окрашенным прозрачным раствором, то интенсивность света будет ослабевать в результате отражения на границах фаз (воздух — стекло, стекло — жидкость), рассеивания от неизбежно присутствующих в растворе взвешенных частиц и главным образом в результате поглощения лучистой энергии окрашенными частицами. Поэтому интенсивность излучения, прошедшего через кювету с окрашенным раствором и попадающего на сетчатку глаза человека или на чувствительный физический прибор (фотоэлемент), будет меньше интенсивности пучка света, входящего в кювету. Степень поглощения окрашенными растворами волн падающего света различной длины неодинакова. Поглощение лучистой энергии раствором в видимой и ультрафиолетовой областях спектра избирательно и зависит от свойства поглощающих молекул или ионов.

Закон Бугера — Ламберта — Бера можно выразить уравнением

$$I_i = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}.$$

Если уравнение закона прологарифмировать, то оно примет вид

$$\lg \frac{I_i}{I_0} = -\varepsilon c l,$$

где I_i — интенсивность светового потока, прошедшего через раствор; I_0 — интенсивность падающего на раствор светового потока; ε — коэффициент поглощения света — постоянная величина; c — молярная концентрация окрашенного вещества в растворе; l — толщина слоя раствора, см.

Величину $\lg(I_0/I_i)$ называют оптической плотностью раствора D:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_i} = \varepsilon c l.$$

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного раствора и толщине слоя раствора.

Если графически изобразить зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного раствора, то, откладывая по оси абсцисс концентрацию раствора, а по оси ординат оптическую плотность его, получим прямую, проходящую через начало координат (рис. 40).

При $c = 1$ моль/л и $l = 1$ см $D = \varepsilon$. Коэффициент ε, таким образом, означает оптическую плотность окрашенного раствора с концентрацией $c = 1$ моль/л и $l = 1$ см. Эту величину называют *молярным коэффициентом поглощения* раствора. Молярный коэффициент светопоглощения ε характеризует чувствительность фотометрической реакции и представляет собой постоянную для данного окрашенного соединения величину. Он является важнейшей его характеристикой, позволяющей судить о чувствительности метода. Так, если один и тот же ион образует окрашенные соединения с различными реактивами, используемыми в колориметрии, то наибольшей чувствительностью будет обладать тот колориметрический метод, в котором будет использован окрашенный продукт реакции с максимальным молярным коэффициентом поглощения.

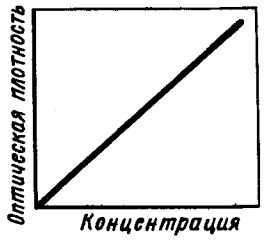


Рис. 40. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации (градуировочная кривая)

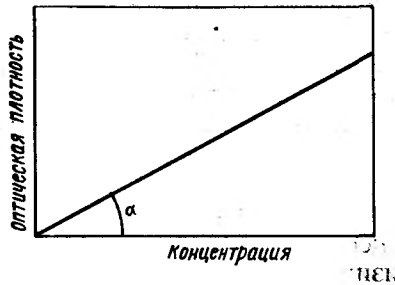


Рис. 41. Зависимость оптической плотности от молярной концентрации (молярный коэффициент поглощения определяется наклоном прямой $\operatorname{tg}\alpha$)

Значения ε в области максимума для различных окрашенных соединений сильно различаются. Так, полосы поглощения «простых» ионов (аквакомплексов) меди, никеля и др. в видимой части спектра характеризуются низкими значениями ε (порядка 10). Окрашенные аммиакаты имеют значение $\varepsilon = 10^2 - 10^3$. Наконец, многие комплексы с органическими реактивами (ализаринаты, дитизонаты и т. п.) имеют очень высокие значения ε — порядка $10^4 - 10^5$.

Молярный коэффициент поглощения раствора можно рассчитать, если приготовить серию растворов с известными концентрациями вещества и измерить оптическую плотность окрашенных растворов, налитых в кювету с $l = 1$ см. Построив график зависимости оптической плотности раствора (ось ординат) от молярной концентрации c (ось абсцисс) и соединив линией все точки графика, получаем прямую линию, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс ($\operatorname{tg}\alpha$) представляет собой молярный коэффициент поглощения (рис. 41). Зная молярный коэффициент поглощения ε, можно, определив оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией (c_x), найти последнюю из отношения

$$c_x = \frac{D_x}{\varepsilon l},$$

не строя градуировочный график.

Закон Бугера — Ламберта — Бера справедлив для весьма разбавленных растворов, поэтому область его применения ограничена

вследствие: 1) изменения концентрации водородных ионов, оказывающих влияние на диссоциацию, комплексообразование, гидролиз и другие процессы; 2) присутствия посторонних электролитов в растворе; 3) разбавления раствора; 4) изменения температуры раствора.

§ 2. ВИЗУАЛЬНАЯ КОЛОРИМЕТРИЯ

Интенсивность окраски растворов можно измерять визуальным и фотоколориметрическим методом. Визуальные методы в значительной степени субъективны, так как сравнение интенсивности окрашивания растворов проводят невооруженным глазом. Приборы, предназначенные для измерения интенсивности окраски визуальным методом, называют *колориметрами*. К визуальным колориметрическим методам относят: 1) метод стандартных серий; 2) метод колориметрического титрования; 3) метод уравнивания; 4) метод разбавления.

Метод стандартных серий (метод цветной шкалы). Приготавливают ряд стандартных растворов какого-либо вещества с постепенно изменяющимися концентрациями в определенном объеме растворителя, например 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мг и т. д. до ~10 шт. Помещают определенный объем каждого стандартного и такой же объем анализируемого раствора в пробирку, добавляют равные объемы необходимых реактивов. Сравнивают интенсивность полученной окраски исследуемого и стандартных растворов. Если окраска анализируемого раствора по интенсивности совпадает с цветом стандартного раствора, содержащего 0,4 мг данного вещества, то содержание его в исследуемом растворе равно 0,4 мг. Если окраска исследуемого раствора соответствует промежуточной концентрации, например между 0,4 и 0,5 мг, то концентрацию анализируемого раствора берут средней между соседними концентрациями стандартных растворов (приблизительно 0,45 мг). Рекомендуется для получения более точных результатов приготовить промежуточные серии стандартных растворов.

Метод дает приближенные результаты и во время работы необходимо часто возобновлять шкалу из-за неустойчивости окраски некоторых стандартных растворов. При выполнении анализа методом стандартных серий не требуется соблюдения основного закона колориметрии.

Метод колориметрического титрования (метод дублирования). Определенный объем анализируемого окрашенного раствора неизвестной концентрации сравнивают с таким же объемом воды, к которой добавляют из бюретки окрашенный стандартный раствор того же вещества определенной концентрации до уравнивания интенсивности окрасок. По совпадению интенсивности окрасок стандартного и исследуемого растворов определяют содержание вещества в растворе неизвестной концентрации.

Концентрацию вещества в анализируемом растворе c_x (в г/мл) находят по формуле

$$c_x = \frac{TV}{V_1},$$

где T — титр стандартного раствора, г/мл; V — объем стандартного раствора, мл; V_1 — объем анализируемого раствора, взятый для колориметрирования, мл.

Метод неприменим при реакциях, протекающих медленно, и при необходимости дополнительных обработок (кипячение, фильтрование и др.).

Метод уравнивания. Сравнение интенсивности окрасок анализируемого и стандартного растворов проводят в колориметрах. Метод основан на том, что, изменяя толщину слоя двух растворов с различной концентрацией одного и того же вещества, добиваются такого состояния, при котором интенсивность светового потока, прошедшего через оба раствора, будет одинакова — наступает оптическое равновесие. Оптическая плотность каждого раствора соответственно равна:

$$D_1 = \varepsilon c_1 l_1 \text{ и } D_2 = \varepsilon c_2 l_2,$$

где c_1 — концентрация анализируемого раствора; l_1 — его толщина; c_2 — концентрация стандартного раствора; l_2 — его толщина.

Так как коэффициент поглощения ε у обоих растворов один и тот же, то равенство упростится:

$$c_1 l_1 = c_2 l_2 \text{ и } c_1 = c_2 \frac{l_2}{l_1}.$$

Следовательно, толщина слоев двух сравниваемых растворов при одинаковой окраске обратно пропорциональна отношению их концентраций.

Метод уравнивания является наиболее точным методом колориметрирования.

Метод разбавления. Одинаковую интенсивность окраски анализируемого и стандартного растворов получают путем постепенного разбавления водой или соответствующим растворителем того раствора, который более окрашен.

Разбавление проводят в одинаковых узких цилиндрах с делениями на миллилитры и десятые доли. Два одинаковых по размерам и формам цилиндра с анализируемым и стандартными растворами помещают рядом в специальный штатив с экраном из матового стекла. В более интенсивно окрашенный раствор вливают воду или растворитель до тех пор, пока окраска обоих растворов не станет одинаковой. После совпадения окрасок растворов измеряют объемы растворов в цилиндрах и рассчитывают содержание веществ в растворе неизвестной концентрации.

Пример. Объемы анализируемого и стандартного растворов до сравнения интенсивности окрасок были равны 10 мл. После разбавления анализируемого раствора до уравнивания интенсивности окрасок двух растворов объем стал 14 мл. Следовательно, содержание вещества в анализируемом растворе было до разбавления больше, чем в стандартном растворе, в 14 : 10 = 1,4 раза. Для вычисления концентрации вещества в анализируемом растворе необходимо известную концентрацию стандартного раствора умножить на 1,4.

§ 3. ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ

Более объективна оценка интенсивности окраски фотоэлектрическими методами посредством фотоэлектроколориметров. В фотоколориметре интенсивность окраски определяют с помощью фотоэлемента, т. е. слоя полупроводника (селен, сульфид серебра и др.), нанесенного на металлическую пластинку, фотоэлемент преобразует световую энергию в электрическую. Световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток. Возникающий в фотоэлементе ток регистрируется включенным в цепь чувствительным гальванометром, отклонение стрелки которого пропорционально освещенности фотоэлемента.

Существуют электроколориметры двух типов: *прямого действия* (с одним оптическим плечом) и *дифференциальные* (с двумя оптическими плечами). Первые имеют один фотоэлемент, вторые — два. Фотоколориметры с двумя фотоэлементами более удобны. Получаемые с их помощью отсчеты меньше зависят от колебаний тока в цепи.

Схема двуплечного фотоколориметра (ФЭК-М) показана на рис. 42. Работа фотоколориметров всех систем основана на принципе уравнивания двух световых потоков, один из которых проходит через кювету с исследуемым раствором, другой — через

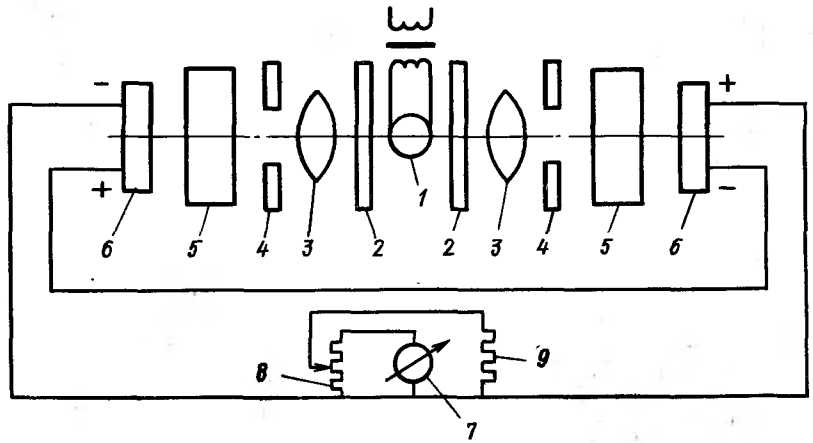


Рис. 42. Схема фотоколориметра **ФЭК-М:**
1 — лампа; *2* — светофильтры; *3* — линзы; *4* — диафрагмы; *5* — кюветы; *6* — фотоэлементы; *7* — гальванометр; *8, 9* — реостаты

кювету с чистым растворителем. Конструкция приборов предусматривает уравнивание интенсивности двух световых потоков при помощи регулировочной диафрагмы. При одинаковой освещенности обоих фотоэлементов токи от них в цепи гальванометра взаимно компенсированы и стрелка гальванометра устанавливается на нуле. При затемнении одного фотоэлемента кюветой с окрашенным раствором стрелка гальванометра отклонится на величину, пропорциональную концентрации раствора. Нулевое положение стрелки гальванометра восстанавливается путем затемнения второго фотоэлемента градуировочной диафрагмой. Форма и конструкция диафрагм может быть разнообразной. Так, в фотоэлектроколориметрах ФЭК-56 используют раздвижную диафрагму «кошачий глаз». Диафрагма «кошачий глаз» состоит из серповидных сегментов, сдвигающихся и раздвигающихся, и тем самым изменяющих диаметр отверстий, через которые проходит свет.

Диафрагма, расположенная в правом пучке света колориметра при вращении связанного с ней барабана, меняет свою площадь и интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент. Раздвижная диафрагма, расположенная в левом пучке, служит для ослабления интенсивности светового потока, падающего на левый фотоэлемент. Правый световой пучок является измерительным, левый — компенсационным.

Определение оптической плотности. Для определения концентрации вещества измеряют оптическую плотность исследуемого раствора ($D_{ис}$) и стандартного раствора ($D_{ст}$). Между этими величинами и концентрациями растворов — следующее соотношение:

$$\frac{c_{ис}}{c_{ст}} = \frac{D_{ис}}{D_{ст}}.$$

Отсюда концентрация исследуемого раствора определяется по формуле

$$c_{ис} = \frac{c_{ис} D_{ис}}{D_{ст}}.$$

При массовых фотоколориметрических анализах для определения концентрации исследуемого раствора пользуются градуировочной кривой, которая и служит для графического нахождения концентрации исследуемого раствора по его оптической плотности.

Построение градуировочной кривой проводят следующим образом. Приготовляют ряд стандартных растворов данного вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе. Наливают из бюретки в мерные колбы вместимостью 100 мл различные точно измеренные объемы стандартного раствора, и к каждой порции добавляют соответствующие реактивы, вызывающие окраску анализируемого раствора.

Затем содержимое каждой колбы доводят дистиллированной водой до метки. По оптической плотности всех растворов строят градуировочную кривую, откладывая на оси абсцисс значения концентраций стандартных растворов, на оси ординат — значения их оптических плотностей. Найденные точки соединяют одной линией.

Определение оптической плотности приготовленных стандартных растворов начинают со слабоокрашенного раствора. Раствор вливают в кювету, устанавливают ее в отверстие фотоколориметра и определяют отклонение стрелки гальванометра. Результаты измерений заносят в таблицу.

Стандартный раствор	Содержание определяемого элемента, %	Оптическая плотность
1	0,2	0,10
2	0,4	0,15
3	0,6	0,20
и т. д.		

Светофильтры. Светофильтрами называют окрашенные среды (стекла, пленки, растворы), пропускающие лучи только определенной области спектра. Все фотоэлектроколориметры снабжены светофильтрами. Необходимость применения светофильтров при колориметрировании обусловлена следующими причинами. Известно, что свет, проходящий через окрашенный раствор, не является монохроматическим. Он состоит из лучей широкой области спектра, т. е. лучей разной длины волны. Окрашенный раствор избирательно поглощает видимые лучи и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения. Учитывая это, при колориметрии стараются выбрать узкую область спектра. Это достигается с помощью монохроматических светофильтров — стеклянных пластин, окрашенных в различные цвета. Светофильтры пропускают лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором.

Правильный подбор светофильтров очень важен для результатов колориметрического анализа. Ориентировочно светофильтры подбирают, пользуясь данными табл. 13.

Таблица 13. **Выбор светофильтров в зависимости от окраски раствора**

Окраска раствора	Окраска светофильтра	Окраска раствора	Окраска светофильтра
Синяя	Желто-зеленая	Желто-зеленая	Фиолетовая
»	Желтая	Желтая	Синяя
Зелено-синяя	Оранжевая	Оранжевая	Зелено-синяя
Сине-зеленая	Красная	Красная	Сине-зеленая
Зеленая	Пурпурная	Пурпурная	Зеленая

Более точно светофильтр подбирают опытным путем.

Выбор концентраций. Концентрация должна быть такой, чтобы оптическая плотность раствора находилась в пределах от 0,2 до 0,5. При указанных значениях оптической плотности относительная ошибка определения концентрации на всех типах приборов будет минимальной.

Относительная ошибка определения концентрации раствора будет различной при работе на разных участках шкалы прибора и достигает минимума при значении оптической плотности, равной 0,4. Поэтому при работе на приборе рекомендуется путем соответствующего выбора кювет работать вблизи указанного значения оптической плотности раствора. Предварительный выбор кювет проводят визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), то следует пользоваться (в соответствии с основным уравнением колориметрии) кюветой с малой рабочей длиной (1—3 мм). В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной (30—50 мм). При изменении ряда растворов кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3—0,5, данную кювету выбирают для работы.

§ 4. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Спектрофотометрический анализ проводят с применением монохроматического излучения как в видимом, так и в примыкающем к нему ультрафиолетовом и инфракрасном участках спектра, что дает возможность работать с широким диапазоном волн. Спектрофотометрия, как и колориметрия, основана на законе светопоглощения — законе Бугера — Ламберта — Бера. Приборы, применяемые в спектрофотометрии, более сложны, чем приборы, используемые в фотоколориметрии. Наиболее простым, точным и удобным в работе является спектрофотометр СФ-4. Прибор снабжен кварцевой оптикой и позволяет измерять оптическую плотность или пропускание в области 210—1100 нм, т. е. охватывает ближнюю ультрафиолетовую, видимую и ближнюю инфракрасные области спектра.

Оптическая схема прибора приведена на рис. 43. Излучение от источника света *5* (водородная лампа накаливания) собирается зеркальным конденсатором *6* и направляется на плоское зеркало *7*, а затем на входную щель *3*, которая защищена кварцевой пластинкой *4*. Далее излучение попадает на зеркальный сферический объектив *1*, который направляет его на кварцевую призму *2*, одна из граней которой посеребрена. Призма разлагает излучение в спектр. В зависимости от положения призмы то или иное монохроматическое излучение, точнее, пучок излучения, лежащий в узком интервале длин волн, отражаясь от зеркальной грани призмы, снова возвращается на сферический объектив *1*, который фокусирует пучок излучения на выходную щель *3*,

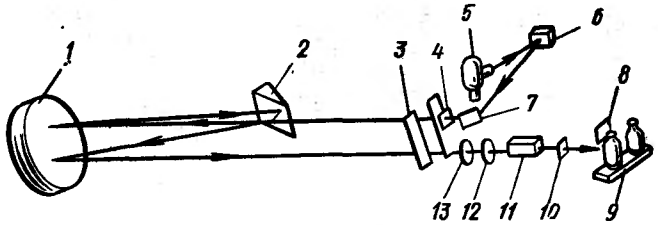


Рис. 43. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4:
1—зеркальный объектив; *2*—кварцевая диспергирующая призма; *3*—щель; *4*—кварцевая пластинка; *5*—источник света; *6*—зеркальный конденсатор; *7*—плоское зеркало; *8*—шторка; *9*—фотоэлемент; *10*—кварцевая пластинка; *11*—кювета; *12*—светофильтр; *13*—кварцевая линза

совмещенную с входной щелью *3* и расположенную под ней. После прохождения выходной щели монохроматическое излучение собирается кварцевой линзой *13*. Далее на пути излучения устанавливается кювета *11* с растворителем или с исследуемым раствором. Если шторка *8* перед фотоэлементом открыта, то излучение, пройдя защитную кварцевую пластинку *10*, достигает светочувствительного слоя фотоэлемента *9*. Для поглощения рассеянного света при работе в области 320—380 и 590—700 нм устанавливают специальные стеклянные фильтры *12*.

В спектрофотометре применяют два фотоэлемента с внешним фотоэффектом: сурьмяно-цезиевый и кислородно-цезиевый. Первый используют для измерений в области 210—600 нм, второй—в области 600—1100 нм. В аттестате прибора указана длина волны, при которой следует переходить от одного фотоэлемента к другому.

Монохроматическое излучение, попадая на катод фотоэлемента, вызывает эмиссию электронов, которые притягиваются анодом. Возникающий таким образом фототок создает на высокоомном сопротивлении (2000 МОм) падение напряжения. Поскольку фототок пропорционален интенсивности излучения, падение напряжения будет пропорционально этой величине. Чтобы измерить падение напряжения на высокоомном сопротивлении, фототок усиливают с помощью усилителя постоянного тока на двух радиолампах 2К2М и измеряют на выходе усилителя компенсационным методом. Последний заключается в том, что с отсчетного потенциометра подается потенциал, равный, но противоположный по знаку потенциалу на выходе усилителя. Прямая зависимость между компенсирующим напряжением и фототоком позволяет градуировать шкалу отсчетного потенциометра в шкале оптической плотности и пропускания. В качестве нуль-инструмента применяют миллиамперметр.

Источниками света в спектрофотометре СФ-4 служат лампы накаливания, водородная и ртутная, которые помещены в съемных держателях. Для питания ламп накаливания служит кислотный аккумулятор. Питание водородной и ртутной ламп осуществляется через выпрямитель-стабилизатор, поддерживающий разрядный ток с точностью $\pm 0{,}1$ мА при колебании напряжения в цепи в пределах от $\pm 10\%$. Для контроля силы разрядного тока служит миллиамперметр на 300 мА, а для тока накала—амперметр переменного тока на 5 А.

Для определения оптической плотности на спектрофотометре СФ-4 устанавливают последовательно стрелки миллиамперметра спектрофотометра на условный нуль (средний штрих на шкале миллиамперметра). Сначала условный нуль устанавливается в самом фотоэлементе и в схеме усилителя и отсчетного устройства. Для этого при закрытой шторке-переключателе, когда фотоэлемент не освещен, при помощи рукоятки потенциометра темнового тока стрелку миллиамперметра устанавливают на нуль.

Если на пути излучения установить кювету с растворителем и открыть шторку-переключатель, то падение напряжения на высокоомном сопротивлении (2000 МОм), вызванное происхождением фототока и подаваемое на сетку первой лампы 2К2М усилителя, изменит анодный ток как первой, так и второй лампы усилителя, и стрелка миллиамперметра отклонится. В том случае, когда излучение происходит через кювету с растворителем, стрелка миллиамперметра возвращается на нуль вследствие изменения ширины щели и с помощью потенциометра чувствительности. Последний следует устанавливать в среднем положении (4—4,5 поворота рукоятки от одного из крайних положений). При вращении потенциометра вправо повышается чувствительность прибора, так как на отсчетный потенциометр подается большее напряжение, и, следовательно, повышается точность отсчета. Но одновременно приходится увеличивать ширину щели, что приводит к большей погрешности. В соответствии с тем, что в спектрофотометре определяется относительное изменение интенсивности излучения, на приборе измеряется не абсолютная величина фототока, а только его уменьшение при переходе от растворителя к раствору. Поэтому отсчетный потенциометр должен быть установлен на нуль оптической плотности (100% пропускания). Как только вместо кюветы с растворителем будет помещена кювета с раствором, фототок уменьшится вследствие понижения интенсивности излучения. Это вызовет отклонение стрелки миллиамперметра вправо. Стрелка возвращается к нулю с помощью отсчетного потенциометра (поворотом рукоятки). Значение оптической плотности снимается по шкале отсчетного потенциометра (см. инструкцию к прибору).

В зависимости от используемой области спектра устанавливают либо сурьмяно-цезиевый элемент, либо кислородно-цезиевый, а также тот или иной осветитель. Настройку прибора проводят по инструкции.

Необходимо обращать особое внимание на предосторожности в работе с прибором. Следует аккуратно обращаться с кварцевыми

кюветами. Переключать фотоэлементы следует осторожно, поворачивая ручку до упора. Строго соблюдать режим включения стабилизатора и водородной лампы.

§ 5. ТОЧНОСТЬ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Колориметрические методы часто применяют для анализа малых количеств. Определение проводят быстро, и с большей точностью определяются такие количества вещества, которые методами гравиметрического и титриметрического анализа практически обнаружить невозможно, так как для получения необходимой концентрации в растворе приходилось бы брать слишком много исследуемого вещества.

Колориметрические методы применяют для решения проблем технологического контроля, чтобы на основе их данных можно было регулировать технологический химический процесс; в санитарно-гигиеническом анализе для определения аммиака, фтора, нитритов и нитратов, солей железа в воде, витаминов в продуктах питания, в клинических лабораториях для количественного определения иода, азота, билирубина и холестерина в крови и желчи, гемоглобина в крови и т. д.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В СУЛЬФАТЕ МЕДИ

Определение меди в сульфате меди аммиачным методом ведут по следующей схеме: 1) готовят серию стандартных растворов; 2) определяют оптическую плотность приготовленных растворов на фотоэлектроколориметре; 3) строят градуировочный график.

Зная оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией, можно по градуировочному графику определить его концентрацию.

Построение градуировочного графика. Навеску 3,9270 г химически чистого сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3 и доводят водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 1 мг ионов Cu^{2+}.

В шесть мерных колб вместимостью по 50 мл вносят пипеткой соответственно 25, 20, 15, 10, 5, 3 мл стандартного раствора соли меди. В каждую из колб прибавляют по 10 мл разбавленного (1 : 3) раствора аммиака и доводят объемы жидкостей в колбах дистиллированной водой до метки.

Измерение оптической плотности начинают с раствора, имеющего наибольшую концентрацию меди. Для этого раствор из колбы наливают в кювету с рабочей длиной 1 см. Измерение оптической плотности проводят при красном светофильтре. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию ионов меди (в мг/мл), а по оси ординат оптическую плотность раствора.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ЖЕЛЕЗОАММОНИЙНЫХ КВАСЦАХ

Рассмотрим определение железа в железоаммонийных квасцах тиоцианатным методом. Принято считать, что колориметрическое определение основано на образовании кроваво-красных молекул тиоцианата железа $Fe(NCS)_3$.

В действительности процессы, происходящие при добавлении тиоцианата аммония или калия (NH_4NCS или KNCS) к раствору соли, несколько сложнее. Например, при концентрации NCS^--ионов, равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, образуется комплексный ион

$$Fe^{3+} + NCS^- \rightleftarrows [Fe(NCS)]^{2+}$$

при концентрации NCS^- $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$$Fe^{3+} + 2NCS^- \rightleftarrows [Fe(NCS)_2]^+$$

при концентрации NCS^- $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$$Fe^{3+} + 3NCS^- \rightleftarrows [Fe(NCS)_3]$$

при концентрации NCS^- $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ моль/л

$$Fe^{3+} + 4NCS^- \rightleftarrows [Fe(NCS)_4]^-$$

при концентрации NCS^- $7 \cdot 10^{-1}$ моль/л

$$Fe^{3+} + 5NCS^- \rightleftarrows [Fe(NCS)_5]^{2-}$$

Число координированных групп NCS^- в комплексе может достигать шести:

$$Fe^{3+} + 6NCS^- \rightleftarrows [Fe(NCS)_6]^{3-}$$

С увеличением числа этих групп интенсивность окраски комплексов усиливается. Поэтому, определяя ионы Fe^{3+}, всегда действуют большим избытком аммония (или тиоцианата калия).

Кроме того, чтобы подавить гидролиз соли железа, растворы подкисляют разбавленной азотной кислотой; серная и особенно хлороводородная кислоты ослабляют окраску растворов и мало пригодны для подкисления. Если же определяют железо (III) в присутствии хлорид-ионов, то добиваются, чтобы концентрация их в исследуемом и стандартном растворах была одинаковой.

Растворы тиоцианата железа при стоянии медленно обесцвечиваются, так как тиоцианат восстанавливает железо (III). Рекомендуется прибавлять к раствору небольшое количество персульфата калия, что препятствует восстановлению железа (III) в железо (II) тиоцианатом. Окисление некоторого количества ионов NCS^- не имеет существенного значения, так как они содержатся в избытке. Поскольку окраска тиоцианата железа быстро изменяется, проводить анализ надо сразу же и по возможности быстрее.

Построение градуировочного графика. Навеску железоаммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ массой 0,8640 г взвешивают

точно на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде, подкисляют 25 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой до метки. Из этого раствора готовят серию растворов в 10 колбах по 100 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл вносят от 1 мл до 10 мл исходного раствора. Получающиеся стандартные растворы содержат от 0,001 до 0,01 мг Fe^{3+} в 1 мл. Добавляют по 5 мл 20%-ного раствора тиоцианата аммония. Растворы разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность всех растворов на фотоэлектроколориметре.

Строят градуировочный график, откладывая на оси ординат известные концентрации железа, а на оси абсцисс — соответствующие им оптические плотности растворов. Содержание железа можно откладывать на графике в миллимолях стандартного раствора, миллиграммах или процентах. При построении градуировочного графика желательно готовить не всю серию растворов сразу, а по одному раствору и сразу его колориметрировать.

Определение содержания железа в растворе. Для определения железа в исследуемом растворе берут для анализа немного раствора с таким расчетом, чтобы при разбавлении концентрация не превышала 0,01 мг на 1 мл, и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор подкисляют 2 н. раствором азотной кислоты (15—20 мл) и добавляют 5 мл 20%-ного раствора тиоцианата аммония. Разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают и колориметрируют при зеленом светофильтре. Зная оптическую плотность, находят по градуировочному графику концентрацию. Затем умножают ее на объем всего анализируемого раствора (100 мл) и вычисляют общее содержание железа.

ГЛАВА 17

ПОЛЯРИМЕТРИЯ

§ 1. СУЩНОСТЬ ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Кристаллические решетки некоторых веществ обладают способностью пропускать свет только с определенным направлением колебаний. Свет, прошедший через такую среду, называют *поляризованным*; он способен колебаться только в какой-либо одной плоскости, называемой *плоскостью колебаний*. Плоскость, перпендикулярную плоскости колебаний, называют *плоскостью поляризации* (рис. 44).

Среди известных веществ насчитывают несколько тысяч так называемых оптически активных, т. е. способных изменять (вращать) плоскость поляризации проходящего через них поляризованного света. Оптическая активность этих веществ возникает в результате электронных взаимодействий в молекуле. Она связана со строением молекул и с особенностями кристаллической решетки.

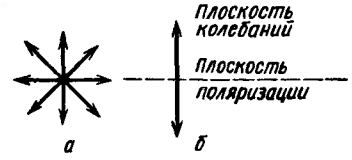


Рис. 44. Естественный (*а*) и поляризованный (*б*) лучи

Когда через слой оптически активного вещества проходит поляризованный свет, то плоскость поляризации его оказывается повернутой на некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации.

В основе метода поляриметрического анализа лежит измерение угла вращения плоскости поляризации света, прошедшего через оптически активную среду.

Если оптически активное вещество находится в растворенном состоянии, то угол поворота плоскости поляризации зависит от числа молекул вещества, встречающихся на пути поляризованного луча. Чем больше число молекул, тем больше угол поворота плоскости поляризации. Таким образом, угол поворота плоскости поляризации зависит от концентрации оптически активного вещества в растворе.

При поляриметрических определениях расстояние по линии распространения светового луча не должно изменяться. Это означает, что расстояние от одной стенки сосуда, в котором находится оптически активное вещество, до другой во всех определениях остается неизменным. При соблюдении этих условий угол вращения плоскости поляризации будет в прямой пропорциональной зависимости от концентрации.

Поляриметрический метод широко используют для изучения структуры и свойств различных веществ: с его помощью проводят исследования кристаллических веществ в минералогии и кристаллохимии, изучают кинетику процессов, протекающих с участием оптически активных веществ, изучают некоторые параметры космических объектов. Метод поляриметрического анализа широко применяют в аналитических целях при количественных определениях различных веществ. В пищевой промышленности его успешно используют для количественных определений жиров, масел, сахаристых и других веществ.

§ 2. ПЛОСКОПОЛЯРИЗОВАННЫЙ СВЕТ

Поляризованный свет можно получить при пропускании световых колебаний через кристалл известкового шпата (исландский шпат, кальцит). Он пропускает световые колебания, совершающиеся только в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В соответствии с правилом параллелограмма это равносильно разложению колебательных движений, совершающихся в любой плоскости в вошедшем в кристалл неполяризованном

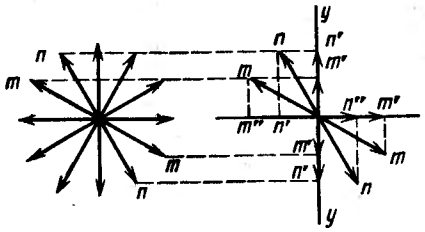


Рис. 45. Разложение светового луча на два с взаимно перпендикулярными плоскостями колебаний

свете, на колебания по двум заданным перпендикулярным направлениям. На рис. 45 представлена схема разложения света, например *nn* или *mm*, неполяризованного света в кристалле на две волны: *n'n'*, *n''n''* и *m'm'*, *m''m''*, колебания которых происходят в двух взаимно перпендикулярных направлениях, которые соответствуют двум поляризованным лучам. Одну из таких волн называют обыкновенной, другую, не подчиняющуюся закону преломления,— необыкновенной.

Кристалл исландского шпата, в котором происходит поляризация и разложение света, является анизотропной средой, свойства которой по различным направлениям различны. В связи с этим скорости распространения обыкновенной и необыкновенной волн в кристалле, не одинаковы, различны также коэффициенты и углы преломления света. Это явление носит название двойного лучепреломления.

Из исландского шпата изготавливают поляризатор света (призмы Николя). Кристалл разрезают на две половины в направлении оптической оси и склеивают канадским бальзамом (специальный клей из некоторых пород канадской пихты). Слой клея оказывается средой, оптически менее плотной для обыкновенного луча и более плотной для необыкновенного. Угол преломления необыкновенной волны на границе кристалл—клей будет меньше угла падения, и она пройдет слой клея как плоскопараллельную пластинку. Для обыкновенной волны обеспечиваются условия, при которых она может испытать на границе кристалл—клей полное внутреннее отражение. Таким условием является соответствующее положение призмы Николя по отношению к источнику света. Боковую поверхность поляризатора зачерняют. Обыкновенная волна, полностью отраженная, поглощается зачерненной боковой поверхностью призмы. Таким образом, из призмы выходит только одна необыкновенная волна.

§ 3. ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Вещества, способные вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через них света, были впервые обнаружены в начале прошлого века. В 1815 г. Ж. Б. Био открыл оптическую активность чистых жидкостей (скипидара), а затем растворов и паров. При прохождении поляризованного света через оптически активную среду может возникнуть не только эффект изменения направлений колебаний, но и разложение поляризованного луча

на два луча, обладающих вращением в разные стороны. На основании экспериментальных данных Ж. Б. Био установил следующие закономерности.

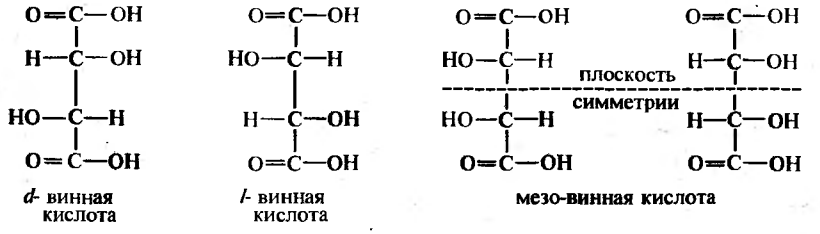
1. Угол поворота плоскости поляризации α линейно зависит от толщины слоя или концентрации и индивидуальных свойств оптически активного вещества: $\alpha = \alpha_{уд} lc$, где $\alpha_{уд}$ — удельное вращение плоскости поляризации; c — концентрация растворимого вещества, г/мл раствора; l — толщина слоя, дм.

Удельная оптическая активность $\alpha_{уд}$ зависит от природы вещества и растворителя, агрегатного состояния, температуры и давления.

2. Поворот плоскости поляризации в данной среде происходит либо по часовой стрелке ($\alpha > 0$, правое вращение), либо против нее ($\alpha < 0$, левое вращение), если смотреть навстречу ходу лучей света.

Оптическая активность веществ, изменяющих вращение плоскости поляризации, зависит от двух факторов: строения кристаллической решетки вещества и строения молекулы вещества. В зависимости от этих факторов оптически активные вещества делят на два типа. Вещества, относящиеся к первому типу, проявляют оптическую активность только в кристаллическом состоянии, например кварц, хлорат натрия и др. Рентгенографическое исследование твердого кристаллического кварца показало, что это вещество встречается в двух модификациях — правовращающей и левовращающей. При переходе этих веществ в растворенное или расплавленное состояние оптическая активность исчезает. Ко второму типу относят вещества, проявляющие оптическую активность только в растворенном или газообразном состоянии. К ним относят глюкозу, винную кислоту, циклометилгексан, морфин и другие органические вещества.

В молекулах сахаров оптическая активность обусловлена наличием асимметричных атомов углерода, связанных с различными радикалами. Особенность строения оптически активных молекул таких веществ состоит в том, что они не имеют центра и плоскости симметрии. Например, молекулы винной кислоты могут существовать в четырех формах, две из которых оптически активны, а две оптически неактивны. Первые *d*- и *l*-формы не имеют ни одного элемента симметрии, мезо-форма винной кислоты имеет плоскость симметрии:



d- винная кислота | *l*- винная кислота | мезо-винная кислота

Таким образом, оптическая активность рассматривалась как естественное свойство вещества.

Иногда оказывается необходимым придать оптически неактивному веществу оптическую активность. В этом случае оптически неактивное вещество помещают в магнитное поле и получают оптически активное, свойства которого обусловливаются характером магнитного поля. Такую оптическую активность называют искусственной или наведенной.

§ 4. ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Наличие асимметрии в структуре кристаллических решеток и в строении молекул органических соединений подтверждается различными современными методами исследований строения вещества на молекулярном и атомном уровне.

Выше было указано о рентгенографическом исследовании кристаллического кварца, которое показало, что молекулы, составляющие кристалл, расположены по правой и левой винтовой линии. В молекулах органических веществ атомы углерода связаны с различными радикалами, причем одна форма расположения радикалов является зеркальным изображением другой. Для таких форм направление вращения плоскостей поляризации противоположно.

Если приготовить растворы одинаковой концентрации правовращающей и левовращающей модификаций (при данной температуре и одинаковой толщине слоя), то угол вращения плоскости поляризации для одной модификации окажется равным по величине и противоположным по знаку для другой. Это означает, что вращение плоскости поляризации происходит по часовой стрелке (правое вращение) и в противоположном направлении (левое вращение).

Наличие связи между асимметрией в строении молекул и их оптической активностью убедительно доказано тем, что все ведущие к нарушению этой асимметрии химические превращения приводят к потере оптических свойств данного вещества. Вращение плоскости поляризации в чистых жидкостях или растворах изменяется в зависимости от длины световой волны и от температуры. В случае растворов оно зависит от природы растворителя и концентрации раствора.

Оптическая активность вещества определяется так называемым *удельным вращением*. Удельным вращением $d_{уд}$ (для длины волны света λ и температуры t) называют значение угла вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света, которое соответствует данному веществу при плотности его, равной единице, и концентрации (для растворов) 1 г/см^3 при толщине слоя вещества 1 дм:

$$d_{уд}=\frac{\text{Вращение на толщину слоя вещества 1 дм}}{\text{Масса (в г) активного вещества в 1 см}^3\text{ раствора}}$$

Оптическую активность вещества можно оценить также молярным вращением, которое вычисляют как произведение удельного вещества вращения $d_{уд}$ на молярную массу вещества в г/100 см^3 раствора:

$$\Phi=\frac{d_{уд}M}{100},$$

где Ф — молярное вращение плоскости поляризации; M — молярная масса вещества, г/моль.

По физическому смыслу, величина Ф соответствует такому углу вращения плоскости поляризации, который бы имел место при концентрации оптически активного вещества 1 моль/л и при толщине слоя раствора 1 мм (1 дц/100).

В табл. 14 приведены значения удельного вращения некоторых органических веществ в различных растворителях для монохроматического света с длиной волны, соответствующей желтой линии «D» в спектре натрия λ_D при 20° С.

Таблица 14. **Удельное вращение некоторых органических веществ**

Вещество	Растворитель	Удельное вращение*
Сахароза	Вода	+66,462
Глюкоза	»	+52,70
Фруктоза	»	−92,40
Ментол	Этиловый спирт	−50,60
Стрихнин	» »	−139,30

* Знак «+» обозначает правое вращение, знак «−» — левое вращение.

В растворах сахаристых веществ часто наблюдается явление мутаротации, которое состоит в том, что удельное вращение, наблюдаемое в свежеприготовленных растворах, впоследствии сильно изменяется, достигая некоторого постоянного значения. Иногда наблюдается даже изменение знака вращения, например левое вращение переходит в правое.

Зависимость удельного вращения от природы растворителя можно проследить, сопоставив значения удельного вращения яблочной кислоты в метиловом спирте и ацетоне: $d_{уд}$ в метиловом спирте составляет +2,92°, в ацетоне +5,2°.

§ 5. ПОЛЯРИМЕТРЫ И РАБОТА С НИМИ

Основными частями любого поляриметра являются источник поляризованных лучей (поляризатор) и прибор для их исследования (анализатор). Призмы Николя выполнены из кристаллов

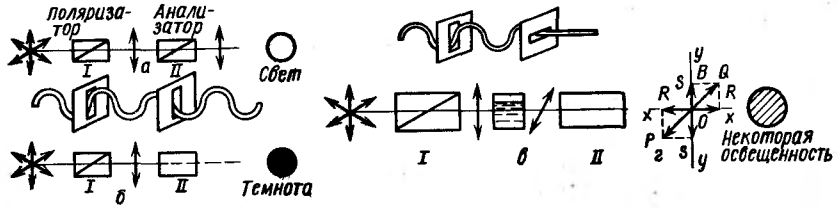


Рис. 46. Схема поляриметрического исследования

исландского шпата и являются дорогостоящей частью поляриметра. Поэтому в некоторых устройствах вместо николей в качестве поляризатора и анализатора применяют поляроиды — пленки из герапатита (органическое соединение иода), которые помещают между двумя защитными стеклышками. Эффект измерения угла вращения плоскости поляризации не ухудшается от такой замены.

Если поляризатор и анализатор установлены так, что их плоскости поляризации взаимно параллельны, то лучи света проходят через них (рис. 46, *а*). При повороте анализатора на 90° (рис. 46, *б*) плоскости поляризации оказываются взаимно перпендикулярными и лучи света не проходят через анализатор. Это происходит потому, что лучи, прошедшие через поляризатор, имеют плоскость колебаний, перпендикулярную плоскости пропусканий лучей анализатором. Такое положение называют установкой николей на «темноту».

Если между поляризатором и анализатором в положении на «темноту» поместить раствор оптически активного вещества (рис. 46, *в*), то за анализатором появится свет. Его появление объясняется тем, что луч, вышедший из раствора, колеблется уже не в плоскости, перпендикулярной плоскости анализатора, а в плоскости *PQ*. Он может быть разложен по правилу параллелограмма на два луча: *OR* и *OS* (рис. 46, *г*). Луч *OR* колеблется в плоскости пропускания лучей анализатора и, следовательно, может пройти через него. Для того чтобы вновь поставить поляризатор и анализатор «на темноту», следует анализатор повернуть так, чтобы его плоскость стала перпендикулярной плоскости *PQ*, т. е. на угол α.

Угол α есть угол вращения плоскости поляризации.

На рис. 47 дана схема кругового поляриметра. Поляризатор этой модели позволяет определить угол вращения в пределах ±360°. Источником света служит лампа на 25—40 Вт, лучи от которой поступают в светофильтр через линзу-конденсатор (где образуется пучок параллельных лучей) и далее через поляризатор. В этом приборе вместо призм Николя применяют поляроидные пленки.

Светофильтр и поляроиды оптически сочетаются таким образом, что в свете, вышедшем из поляризационного блока,

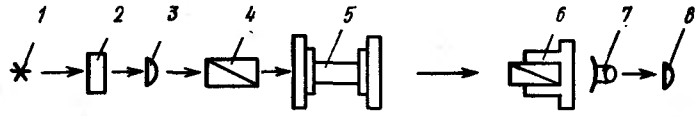


Рис. 47. Принципиальная схема поляриметра СМ:
1 — источник света; *2* — светофильтры; *3* — осветительная линза; *4* — поляризатор; *5* — трубка с измеряемым оптически активным веществом; *6* — анализатор с отчетным устройством; *7* — зрительная трубка; *8* — окуляр отчетного устройства

максимум интенсивности соответствует жёлтой линии *D* в спектре натрия.

Далее поляризованный свет проходит через диафрагму с кварцевой пластиной, которая отклоняет плоскость поляризации света на 5—7°. При скрещении поляризатора и анализатора фотометрическое поле будет заметно только в крайних частях, средняя часть поля будет в определенной степени освещена. Ослабить освещенность средней части и усилить освещенность крайних частей фотометрического поля можно соответствующим поворотом анализатора, поле окажется равномерно затемненным.

Равномерная затемненность фиксируется по лимбу сначала в отсутствии трубки с исследуемым раствором или с трубкой, наполненной водой (нулевая точка). Затем в прибор помещают трубку с исследуемым раствором и вновь восстанавливают равномерную затемненность, поворачивая анализатор на некоторый угол. Этот угол равен углу поворота плоскости поляризации. Угол отсчитывают по делениям круговой шкалы, нанесенным на лимб. Работу на поляриметре начинают с включения лампы и передвижения муфты в такое положение, при котором фотометрическое поле отчетливо разделено на три части. Затем устанавливают анализатор, меняют положение осветителя до такой позиции, при которой поле затемнено наиболее равномерно.

Далее проверяют нулевое положение прибора. Для этого наполняют трубку дистиллированной водой, предварительно промыв ее сначала водой, а затем с помощью ватного тампона — спиртом. Помещают трубку в ложе прибора, закрывают шторку, устанавливают анализатор на равномерную затемненность и фиксируют положение нониуса. Если нуль нониуса совпадает с нулем лимба, то поправка равна нулю. Поворачивая анализатор попеременно в разные стороны, добиваются положения равномерной затемненности поля и фиксируют угол вращения плоскости поляризации. Отсчеты берут несколько раз, и потом их усредняют.

Затем в поляриметр помещают трубку, заполненную исследуемым раствором, и наводят на резкость. Находят положение равномерного затемнения. Отсчитывают по лимбу число целых градусов от нуля неподвижной шкалы до нуля нониуса. По нониусу определяют десятые и сотые доли градуса угла поворота

плоскости поляризации, ведя отсчет по делению шкалы нониуса, точно совпадающим с каким-либо делением лимба. Цена деления шкалы нониуса 0,05°, вся шкала соответствует одному градусу — одному делению шкалы лимба. Если угол вращения плоскости поляризации больше 10°, средняя часть поля оказывается окрашенной вследствие усиления поляризационной дисперсии. Тогда установка на равномерное затемнение затрудняется. При этом уменьшается точность измерений. В этом случае используют натровую лампу — источник монохроматического света.

Измерив на поляриметре угол вращения плоскости поляризации, можно определить концентрацию исследуемого раствора c (в г/100 мл):

$$c = \frac{100\alpha}{\alpha_t^D l}.$$

Для растворов веществ, оптическая активность которых связана с асимметрией в строении их молекул, удельное вращение плоскости поляризации зависит от концентрации раствора. Эта зависимость выражается обычно в виде степенного ряда. Например, для сахарозы

$$\alpha_{20}^D = 66{,}56 + 8 \cdot 10^{-4} c - 2 \cdot 10^{-4} c^2.$$

Указанной зависимостью можно пренебречь в пределах достаточно больших концентраций, если поправка не превышает точность, с которой отсчитывают угол поворота плоскости поляризации на данном поляриметре.

Концентрацию исследуемого раствора можно установить по градуировочным кривым. С этой целью определяют угол вращения плоскости поляризации ряда стандартных растворов известной концентрации и строят кривую в координатах угол вращения — концентрация. По построенной кривой, измерив угол вращения исследуемого раствора, определяют его концентрацию. Находя результаты этим способом, необходимо учитывать изменение удельного вращения при изменении концентрации.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Сначала готовят шкалу стандартов. Для этого на аналитических весах в стаканах вместимостью 50 мл взвешивают шесть навесок кристаллической глюкозы (2, 4, 6, 8, 10, 12 г). Растворяют навески в дистиллированной воде, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Если раствор мутнеет, его фильтруют.

Поляриметрическую трубку тщательно промывают и дважды ополаскивают раствором глюкозы из мерной колбы. Затем

наполняют ее этим раствором, вносят в поляриметр и измеряют углы вращения плоскости поляризации, проходящего через раствор света. Строят градуировочный график по измеренным углам вращения плоскости поляризации всех стандартных растворов. На оси ординат откладывают угол вращения плоскости поляризации, на оси абсцисс — концентрацию раствора глюкозы (в г/л).

Затем в поляриметрическую трубу помещают исследуемый раствор неизвестной концентрации, измеряют угол вращения и по градуировочному графику устанавливают концентрацию глюкозы в исследуемом растворе.

ГЛАВА 18

РЕФРАКТОМЕТРИЯ

§ 1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Преломление световых лучей на границе раздела двух различных оптических сред называют рефракцией (*refractus* — преломленный), она характеризуется показателем преломления.

Рефрактометрический метод анализа (рефрактометрия) основан на зависимости показателя преломления света от состава системы. Такую зависимость устанавливают путем определения показателя преломления для ряда стандартных смесей растворов. Предварительно по экспериментальным данным строят градуировочный график в координатах: состав смеси — показатель преломления; затем по градуировочному графику определяют показатель преломления раствора неизвестного состава. Метод рефрактометрии применяют для количественного анализа бинарных, тройных и разнообразных сложных систем растворов. Примером бинарных систем являются водные растворы спиртов, сахаров, глицерина, кислот, оснований, солей и др.

Для водного раствора сахара и метанола градуировочный график имеет вид, показанный на рис. 48. На оси ординат откладывают показатель преломления n, который определяют с помощью рефрактометра, на оси абсцисс — содержание сахара и метанола (в %).

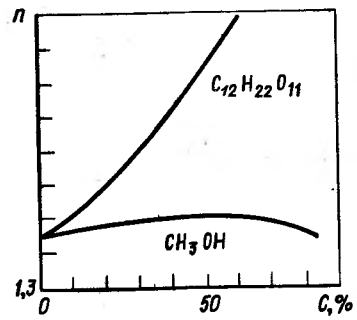


Рис. 48. Градуировочный график для рефрактометрических определений сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и метанола CH_3OH

Рефрактометрический метод анализа имеет ряд достоинств: простота и быстрота определений, высокая точность анализа (до сотых долей процента). Метод применяют для анализа

разнообразных сложных систем: горючих и смазочных материалов, биологических и пищевых продуктов, лекарственных препаратов и др. При анализе многокомпонентных систем часть компонентов может находиться в постоянном соотношении, что упрощает анализ, так как дает возможность рассматривать систему как двойную.

В связи с тем, что показатель преломления является индивидуальной характеристикой вещества и присутствие в исследуемой системе примесей влияет на его значение, определение его используют для установления степени чистоты вещества. С помощью рефрактометрических измерений проводят идентификацию веществ путем определения величин преломления и их физических характеристик (плотности, температуры кипения и т. д.). Полученные экспериментальные величины сравнивают с табличными и, таким образом, устанавливают природу веществ.

§ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Скорость распространения света в разных средах различна. Этим обстоятельством объясняется явление преломления света, т. е. отклонения световых лучей от первоначального направления на границе раздела двух сред. Преломление света оценивается абсолютным и относительным показателями преломления света.

Абсолютным показателем преломления света (N) для данного вещества называют отношение скоростей света в вакууме ($V_в$) и в данной среде ($V_с$): $N = V_в / V_с$.

Так как скорость света в вакууме больше скорости света в любой другой среде, то N всегда больше единицы.

На рис. 49 изображено преломление светового луча на границе вакуума с более плотной оптической средой. Здесь имеет место равенство

$$\frac{V_в}{V_с} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \text{ или } N = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}.$$

Учитывая, что всегда $N > 1$, угол $\alpha >$ угла β, так как $\sin\alpha > \sin\beta$.

Таким образом, если луч переходит из среды менее оптически плотной (I) в среду более оптически плотную (II), то угол падения (α) всегда больше угла преломления (β). Этот общий случай преломления светового луча на границе двух оптических сред характеризуется относительным показателем преломления:

$$n_{отн} = \frac{V_I}{V_{II}},$$

где V_I и V_{II} — скорости распространения света в первой и второй средах.

В практике работы с твердыми и жидкими средами показатели преломления устанавливают по отношению к воздуху и называют их *показателями преломления n*. Показатель преломления зависит от природы вещества, длины световой волны и температуры. Для веществ в газообразном состоянии учитывают еще давление.

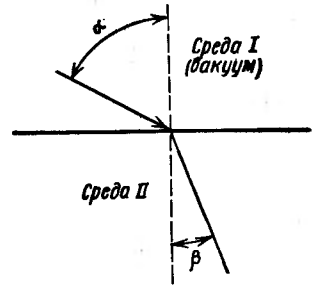


Рис. 49. Изменение направления светового луча на границе вакуума с оптической средой

В таблицах значения показателей преломления приведены для желтой линии в спектре натрия $\lambda_D = 589{,}3$ нм (линия D). Они обозначены через nD.

Для рефрактометрии наиболее важна зависимость показателя преломления от длины волны падающего света. Эту зависимость называют дисперсией (dispergere — рассеянный).

Дисперсия, так же как и показатель преломления, зависит от природы вещества. Чем больше разница в показателях преломления для двух волн какой-либо длины λ_1 и λ_2, тем больше дисперсия. Разность коэффициентов преломления для двух волн различной длины $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$ называют частной дисперсией, которая может служить мерой дисперсии вещества.

Табличной характеристикой дисперсии вещества является разность показателей преломления для длин волн, соответствующих граничным линиям средней части спектра водорода. В спектре водорода имеется красная линия c ($\lambda_c = 656{,}3$ нм) и синяя линия $F(\lambda_F = 486{,}1$ нм). Разность показателей преломления для длин волн, соответствующих указанным линиям ($n_F - n_c$), называют средней дисперсией. Иногда вещества с близкими показателями преломления имеют резко различную дисперсию. Определение дисперсии помогает избежать ошибки при установлении природы вещества. Совпадение значений показателя преломления и дисперсии подтверждает правильность сделанного вывода о природе вещества.

При рефрактометрических измерениях необходимо учитывать зависимость показателя преломления от температуры; измерение показателей преломления веществ проводят при постоянной температуре. Если измерения проводят с целью идентификации чистого вещества, то температура опыта должна соответствовать табличным значениям коэффициентов преломления.

В процессе перекристаллизации твердого тела из одной аллотропной модификации в другую или в процессе изменения давления для газовых сред показатель преломления принимает различные значения в соответствии с изменением плотности вещества.

Связь между показателем преломления n и плотностью d (в г/см^3) можно выразить уравнением

$$f(n)=rd,$$

где r — коэффициент пропорциональности или удельная рефракция.

Существует связь между явлением рефракции и поляризацией вещества в электромагнитном поле видимого света. В результате поляризации вещества (молекул, атомов) поток световых частиц — фотонов отклоняется от заданного направления. Следовательно, преломление луча может зависеть не только от внешних факторов, но и от внутренней структуры вещества.

Для нахождения показателя преломления, отражающего внутреннюю структуру вещества, предложено несколько формул для выражения удельной рефракции r и молярной рефракции R, получаемой умножением удельной рефракции r на молекулярную массу вещества M. Одна из них формула Лорентца — Лоренца:

$$R=\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

Величины r и R зависят от интенсивности поляризации частиц вещества в электромагнитном поле падающего света. Внешние условия: температура, давление, агрегатное состояние вещества — не оказывают влияния на молярную рефракцию. В этом аспекте молярную рефракцию рассматривают как среднюю меру поляризуемости молекул.

Исходя из того, что поляризационный эффект молекулы складывается из поляризационных эффектов входящих в нее атомов, числовое значение молярной рефракции состоит из суммы атомных рефракций. Так, молярная рефракция метана может быть представлена, как сумма атомных рефракций углерода и водорода. Например, молярная рефракция бензола является суммой атомных рефракций элементов, входящих в его состав, а именно:

$$R_{C_6H_6}=6R_C+6R_H.$$

Если имеется смесь веществ, то их молярная и удельная рефракции слагаются из рефракций компонентов, входящих в состав смеси с учетом их количества. Например, молярная рефракция смеси бензола C_6H_6 и мезитилена $C_6H_3(CH_3)_3$ будет равна:

$$R_{C_6H_6+C_6H_3(CH_3)_3}=R_{C_6H_6}\chi_{C_6H_6}+R_{C_6H_3(CH_3)_3}\chi_{C_6H_6(CH_3)_3},$$

где $\chi_{C_6H_6}$ и $\chi_{C_6H_3(CH_3)_3}$ — молярные доли указанных веществ в смеси.

В справочных таблицах указаны атомные рефракции.

На практике для определения молярной рефракции измеряют показатель преломления вещества и его плотность. По формуле Лорентца — Лоренца вычисляют значение молярной рефракции. Так как поляризация молекулы является суммарным эффектом поляризации входящих в ее состав атомов, числовое значение ее должно быть суммой атомных рефракций.

По табличным данным проводят проверку экспериментальных результатов, для чего суммируют атомные рефракции. Совпадение найденных значений с экспериментальными подтверждает правильность анализа исследуемого вещества.

Расхождения допускаются в пределах 0,2—0,4 $см^3$/моль для более простых соединений, а для очень сложных — в пределах 0,1—0,2 $см^3$/моль.

§ 3. ОСНОВЫ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Ранее было указано, что относительный показатель преломления $n_{отн}$ определяют как отношение показателей преломления рассматриваемых сред:

$$n_{отн}=\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}=\frac{n_2}{n_1}.$$

Как бы ни увеличивался угол падения луча α, угол преломления β всегда меньше. Например, угол α достиг 90°, угол β достигает предельного значения меньше 90°.

Если $\alpha=90°$, то $\sin\alpha=1$, следовательно,

$$\frac{1}{\sin\beta}=\frac{n_2}{n_1},\ \text{откуда}\ n_1=n_2\sin\beta.$$

Предположим, что n_1 — коэффициент преломления исследуемой жидкости; n_2 — известный показатель преломления оптической призмы. Тогда, чтобы определить n_1, вполне достаточно измерить предельный угол преломления β.

Из указанной на рис. 50 схемы измерения угла β видно, что при измерении угла падения (α) от 0 до 90° преломленные лучи не выйдут за пределы пучка, ограниченного лучами OA и OB. Луч OB является границей света и темноты; он составляет с перпендикуляром к поверхности раздела сред угол,

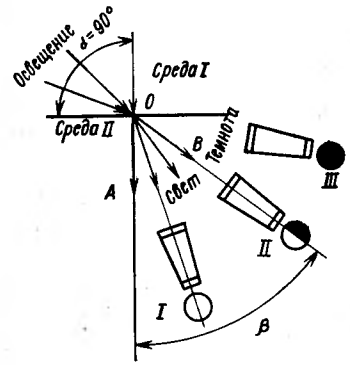


Рис. 50. Оптическая схема измерения предельного угла преломления

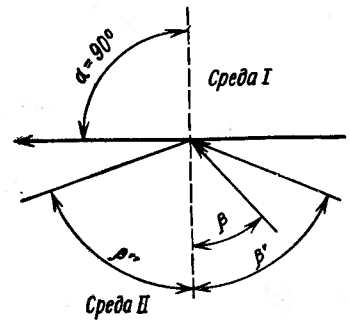


Рис. 51. Оптическая схема полного внутреннего отражения

равный предельному углу преломления β, и называется *предельным лучом*.

Если на пути преломленных лучей установить перемещающуюся зрительную трубу так, чтобы ее оптическая ось (линия, проходящая через центры линз трубы) совпадала с направлением преломленного луча, то в положении I все поле зрения в трубе окажется полностью освещенным, а в положении III — полностью затемненным. В положении II половина поля зрения трубы будет затемнена, половина освещена. Тогда угол, составленный оптической осью трубы и перпендикуляром к поверхности раздела сред, и есть искомый угол β, который измеряют по положению трубы относительно шкалы прибора. Шкалу прибора можно градуировать в значениях показателей преломления; при известной преломляющей среде (II) с определенным показателем преломления n_2 предельный угол β определяется значением искомого показателя преломления n_1, т. е. природой исследуемой среды.

Существует закономерность, подтверждающая, что падающий и преломленный лучи обратимы. Отсюда следует, что луч, направленный под предельным углом β из более преломляющей среды в менее преломляющую, достигая поверхности раздела двух сред, будет скользить вдоль поверхности раздела (рис. 51). Если из среды II направить луч под углом $\beta' > \beta$, то произойдет не преломление луча, а его отражение в среду II под углом β'', причем угол β'' равен углу β в соответствии с законами отражения. Угол β, который при обратном ходе лучей является предельным углом падения (критическим), называют углом полного внутреннего отражения.

В связи с этим можно сказать, что рассмотренный принцип определения показателей преломления основан на определении углов полного внутреннего отражения. Его используют во многих конструкциях рефрактометров.

§ 4. УСТРОЙСТВО РЕФРАКТОМЕТРА И ПОРЯДОК РАБОТЫ НА НЕМ

В настоящее время имеются различные типы рефрактометров для измерения показателей преломления. Для более точных измерений применяют рефрактометры Аббе и Пульфриха. В качестве источника света используют натриевую горелку, натриевую лампу или газоразрядную трубку, которая дает линейчатые спектры.

Рассмотрим простейшие рефрактометры, доступные в практике лабораторий.

Наиболее распространенным является рефрактометр Аббе. Принцип работы рефрактометра основан на определении угла полного внутреннего отражения. Рефрактометр предназначен для измерения показателей преломления жидкостей в пределах от 1,330 до 1,700.

Главной частью рефрактометра (рис. 52) является призменный блок, состоящий из измерительной *1* и осветительной *2* призм, между которыми помещают тонкий слой исследуемого вещества *3* (грани призмы шероховаты). Свет, входящий в слои исследуемого вещества через осветительную призму, рассеивается этой поверхностью, и лучи света пронизывают вещество во всех направлениях. Тонкий слой исследуемой жидкости плотно зажат между прижатыми друг к другу гипотенузными гранями призм. Часть направленных лучей света падает на параллельную плоскость соприкосновения призм, при этом лучи слабее рассеиваются в местах, расположенных вдоль гипотенузных граней призм, и преломляются под углом, несколько меньшим предельного. С этим моментом связана меньшая точность рефрактометра Аббе по сравнению с другими. Учитывая, что для исследования берут очень тонкий слой жидкости, указанным недостатком пренебрегают для измерений. С помощью предельного луча *4* поле делится на светлую и темную части, которые наблюдают в зрительную трубу *5*. В середине поля между светлой и темной частями нанесен крестик *6*. Вследствие дисперсии граница может быть нечеткой, размытой и окрашенной во все цвета радуги. Для устранения этого недостатка применяют специальное устройство — компенсатор дисперсии, состоящий из двух призм, вращающихся в разные стороны. Через них входят и выходят, не меняя направления, только желтые лучи, соответствующие по длине волны линии *D* в спектре натрия. Лучи другой окраски, например голубые и красные, отклоняются от этого направления на определенные углы. При прохождении пучка лучей разного цвета через компенсатор отклонение дисперсии сводится к нулю и образуется один белый луч. В результате получается четкая и резкая граница между светлой и темной половинами поля зрения, причем направление луча будет такое же, как у луча *D*. Показатель преломления будет соответствовать этому лучу (n_D), несмотря на то, что используется белый свет, а не монохроматический.

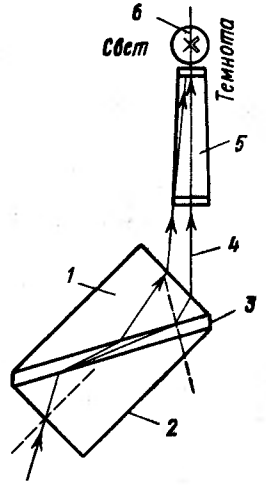


Рис. 52. Оптическая схема рефрактометра Аббе:
1 — измерительная призма; *2* — осветительная призма; *3* — слой исследуемого вещества; *4* — предельный луч; *5* — зрительная труба; *6* — крестик в середине поля

По повороту компенсатора при помощи специальных таблиц определяют коэффициент дисперсии исследуемого вещества. Показатель преломления исследуемого вещества отсчитывают непосредственно по шкале рефрактометра или определяют при помощи специальных таблиц.

Методика определения. Исследуемое вещество (2—3 капли) помещают между половинками призмы и плотно сжимают их. Поле в окуляре должно быть освещено равномерно с помощью поворота зеркала. Если оно освещено неравномерно, т. е. имеются темные пятна, то надо раскрыть призмы и добавить несколько капель исследуемой жидкости, а затем снова плотно сжать их. Необходимую температуру призмы и исследуемого вещества получают пропусканием воды с определенной температурой в обкладку призмы. Поворотом призмы добиваются появления темного поля в окуляре. Если граница темного поля не резкая, используют компенсатор и добиваются получения резкой границы темного поля. Затем рукой или микрометрическим винтом наводят границу темного поля на перекресток нитей. Значение показателя преломления исследуемого вещества n отсчитывают по шкале. Отсчеты берут 3—4 раза, переходя от светлого поля к темному, а затем 3—4 раза наоборот — от темного поля к светлому. После этого по полученным отсчетам вычисляют среднее значение. Шкала рефрактометра Аббе градуирована в единицах показателя преломления или в процентах исследуемого вещества. Обычные рефрактометры обеспечивают точность до 10^{-3}%.

Промышленностью выпускаются рефрактометр РДУ (рефрактометр дисперсионный универсальный) — модификация рефрактометра Аббе, рефрактометр РЛ-2 (рефрактометр лабораторный); РПЛ-3 (рефрактометр пищевой лабораторный), который используют в пищевой промышленности. Работа на указанных рефрактометрах аналогична работе с рефрактометром Аббе.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ САХАРА В РАСТВОРЕ

Сначала строят градуировочную кривую. Для этого отвешивают на технохимических весах в пяти стаканах вместимостью 50 мл соответственно 1, 2, 4, 8, 16 г сахара. Навески сахара количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

С помощью рефрактометра определяют показатель преломления каждого раствора (см. § 4). По полученным результатам строят градуировочный график в координатах концентрация сахара (в г/л или %) — показатель преломления. После этого измеряют показатель преломления исследуемого раствора. Концентрацию сахара в исследуемом растворе находят по градуировочной кривой.

При определении содержания сахара в рефрактометре-сахариметре сначала определяют с помощью пикнометра плотность исследуемого раствора (в г/см^3). Определение плотности и показателя преломления раствора проводят при одной и той же температуре.

Содержание сахара в растворе c (в г/л) пересчитывают на массовую долю его (в %) следующим образом:

$$\omega = \frac{c\,100}{1000\,\rho} = \frac{c}{10\,\rho},$$

где ρ — плотность, г/см^3.

После этого с помощью рефрактометра-сахариметра определяют содержание сахара (в %) путем прямого измерения показателя преломления по соответствующей шкале сахариметра. Полученный результат сличают с рассчитанным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа.— М.: Химия, 1973.

Алексеев В. Н. Количественный анализ.— М.: Химия, 1972.

Васильев В. П. Аналитическая химия.— М.: Высшая школа, 1989. Ч. I, ч. II.

Гурвич Я. А. Химический анализ.— М.: Высшая школа, 1985.

Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии.— М.: Химия, 1977.

Коростелев П. П. Лабораторная техника химического анализа.— М.: Химия, 1981.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1989.

Попадич И. А., Траубенберг С. Е., Осташенкова Н. В., Лысюк Ф. А. Аналитическая химия.— М.: Химия, 1989.

Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии.— М.: Мир, 1984.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии.— М.: Мир, 1979. Т. 1, 2.

Унльямс У. Дж. Определение анионов.— М.: Химия, 1982.

Хомченко И. Г. Общая химия.— М.: Химия, 1987.

Хомченко Г. П., Хомченко И. Г. Задачи по химии.— М.: Высшая школа, 1987.

Цитович И. К. Курс аналитической химии.— М.: Высшая школа, 1985.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсорбция 226, 330
Адсорбция 330
Адденды 133
Азот 11, 51, 258, 350
Азотистая кислота 85, 188
Азотная кислота 188, 258, 260
Аквакомплексы 132
Активность (и)
— иона 91
— коэффициенты 89, 91
— окислительная 52, 143
— произведение 90, 91
Акцептор
— электронов 135
Аллотропные видоизменения 14
Алюминий 11, 12
Алюминон 55, 163
Аммиак 35, 46, 68
Аммиакаты 133
Аммоний 64, 78, 82, 100, 118, 153, 157, 159, 239
Амфипротность 48
Амфолиты 48, 333
Амфотерность 46, 47
Амфотерные гидроксиды 47, 119
Анализ
— абсорбционный спектральный 328
— анионов I, II, III групп 193
— атомно-абсорбционный 9
— без разрушения образца 13
— бесстружковый 13
— воспроизводимость 13
— гравиметрический см. Гравиметрический анализ
— дробный 63, 69
— индивидуальных веществ 194
— инструментальный 9, 327
— капельный 10
— катионов 7, 198
— качественный 4, 5
— количественный 4, 5
— колориметрический см. Колориметрия
— комплексометрический см. Комплексометрия
— кондуктометрический 327
— кулонометрический 325
— люминесцентный 328
— масс-спектрометрический 329
— металлов 200
— на расстоянии 13
— нейтроно-активационный 9
— нефелометрия 328
— полярографический 9
— потенциометрический 328
— радиоактивационный 9
— радиометрический 329
— рефрактометрический см. Рефрактометрия
— соли 197
— спектральный 8
— сплавов 200
— систематический 62
— титриметрический см. Титриметрический анализ
— турбодиметрия 328
— физико-химический 5
— флюоресцентный 328
— фотоколориметрический 328
— химический 4, 6, 11
— хроматографический см. Хроматография
— электрогравиметрический 218
Анализатор 11
Аналитическая химия 4, 6, 11
— — теоретические основы 14
Аниониты 334
Анион-комплексы 133
Анионы 15, 47, 180
— I группы 181
— II группы 185
— III группы 188
— дробный анализ 180
— классификация 180
Аппарат Киппа 73
Аргентометрия 322
Аргон 11, 331
Арретир 206
Атмосфера 11, 12
Атом (ы) 14
— координационно-ненасыщенные 134
— строение 19
— формулы электронного строения 22
Атомная масса 11, 15
Ацетон 10
Ацидокомплексы 133

Баббиты 201
Барий, аналитические реакции 101 сл.
Баритовая вода 183

Бензидин 55, 167, 185
Бензол 186, 187, 189, 192
Бензойная кислота 259
Берлинская лазурь 131, 132, 154, 160, 196, 201
Бертолиды 15
Билирубин 350
Борная кислота 99
Броматометрия 292
Бромид-ионы 186
— обнаружение 192
Бромиды
— определение аргентометрическое 326
Бромоводородная кислота 186
Бронзы 6. 197. 200
Бумаги индикаторные 194
Буфер аммонийный 112
— ацетатный 112, 114
— карбонатный 112
— формиатный 112
— фосфатный 112
Буферная емкость 117
Буферная сила 116
Буферное действие 112
Буферные растворы 111
— — применение 118, 319
Бюксы 211
Бюретки 210

Валентность 16, 17, 24
— стехиометрическая 16
Вейтограф 206
Вес 205
Весы автоматические 206
Весы аналитические 204, 205
— правила обращения 207
— технохимические 204, 205
Вещество (а)
— малорастворимые 39
— простое 14
— сложное 14
Взвешивание 205
Винная кислота 57, 285, 355
Висмут 172
Вода 28, 106
— баритовая 183, 191, 195
— гигроскопическая 218
— диссоциация 106
— известковая 183, 191, 195
— ионное произведение 107, 260
— константа диссоциации 107
— кристаллизационная, определение в хлориде бария 236
— определение влажности 239
— определение общей жесткости 320
— как растворитель 29
— степень диссоциации 106, 107
— хлорная 160, 182
Водород 11, 67, 331
Водородный показатель 84, 96, 108, см. также pH
Воронки 211
Воспроизводимость анализа 13
Восстановители 50, 52
— обнаружение 190, 195, 196
— определение перманганатометрическое 301
— сильные 145
Восстановление 51, 52
Выбор осадителя 220
Выпаривание 73
Высаливание 130
Вытеснительный анализ 322
Вытяжка содовая 96

Гальванический элемент 144
Гелий 331
Гетерогенные системы 36, 37, 88
Гибридизация атомных орбиталей 25
Гидрокомплексы 133
Гидроксид-ион 106
Гидроксид калия
— — определение содержания 288
Гидроксид натрия
— — определение содержания 288
— — — — совместно с карбонатом 289
— — стандартизация раствора 281
Гидроксидный показатель 108 сл.
Гидроксоний-ион 106
Гидролиз 39, 120
— по аниону 48, 49, 120
— использование в анализе 126
— по катиону 48, 120
— комбинированный 48, 49, 124
— константа 120, 122
— солей 48
— способы регулирования 124
— степень 121, 123
Гомогенная система 36
Горелки газовые 70
Гравиметрическая форма 219, 220
Гравиметрический анализ 217
Гравиметрический фактор 235
Грамм-метод 71, 228
Гранула 128
Грушевая эссенция 190

Дальтониды 15
Двойное лучепреломление 354
Декантация 231
Демпфер 206
Диада 66
Диаграмма орбитальная молекул воды 29
Диметилглиоксим 10, 55, 133, 160

Диоксоуранилацетат 77
Дисперсия 363
Диссоциация электролитическая 15
Дитизон 56
Дифениламин 56, 188, 192
Дифенилдитиокарбазон 175
Дифталат калия 259
Дробные реакции 190
Доля массовая 32, 33, 235
— молярная 364

Едкие щелочи 175, 181, 196

Желатин 130
Железо 154
Железо (II) 160
Железо (III) 160

Законы
— Авогадро 19
— Бугера — Ламберта — Бера 340, 341
— действующих масс 8, 17, 37, 84, 89, 91, 94, 106, 120, 139
— периодический Д. И. Менделеева 8, 17, 65
— постоянства состава 17, 18
— сохранения материи 17
— Фарадея 328
— эквивалентов 17, 18, 19, 234, 250
Золи 127

Известковый (исландский) шпат, кальцит 353, 354
Излучение монохроматическое 346, 347
Изотопы 15
Индигокармин 277
Индикаторные ошибки 276
Индикаторы 270, 296
— внешние 257
— внутренние 257
— выбор 275
— интервал перехода окраски 272
— кислотно-основные 272
— комплексометрические 314
— многоцветные 272
— одноцветные 272
— окислительно-восстановительные 296
Иодид-ионы 186
Иодоводородная кислота 186, 260
Иодометрия 292, 303 сл.
Ионная сила 91
Иониты (ионообменники) 333 сл.
Ионы 15

Калий 11, 75
Кальций 103
Карбаминовая кислота 100, 101
Капиллярная конденсация 330
Катализаторы 298
— отрицательные (ингибиторы) 298
— положительные 229
Катиониты 333 сл.
Катион-комплексы 133
Катионы 15, 64, 65, 68
— анализ I группы 81
— — II группы 81
— — I, II, III групп 164
— — IV, V групп 168
Каустик 70
Квасцы
— алюмокалиевые 131
— железоаммонийные 351 сл.
— хромокалиевые 131
Кислотно-основное титрование 257
Кислотный хромоген черный специальный 314
Кислотный хром темно-синий 314
Кислоты 45, 48, 246
— бескислородные 45
— кислородные 45
— сильные 109
— слабые 110, 261
Коагуляция 129, 130, 225
Кобальт
— аналитические реакции 158
— дигидроксид 158
— определение комплексометрическое 321
Ковалентность 17
Коллоид (ы)
— гидрофильные 129
— гидрофобные 129
— лиофильные 129
— лиофобные 129
Колонки адсорбционные 336
Колориметрия 339
— визуальная 342
— определение железа 351
— — меди 350
Спектрофотометрия 347
Компенсатор дисперсии 367
Комплексные соединения 131
— — в анализе 140
— — диссоциация 132
— — номенклатура 137 сл.
— — образование 134
— — устойчивость 139
Комплексометрическое титрование 312
— — стандартизация раствора 320
— — сущность методов 312, 313
Комплексоны 312
Комплексообразователь 133
Кондуктометрический метод 327

Конкреции 12
Константа
— гидролиза 84, 120, 121, 123
— кислотной диссоциации 260
— нестойкости 139
— обмена ионов 335
— основной диссоциации 260
— скорости химической реакции 37, 40
— устойчивости 84, 140
— химического равновесия 40, 41, 43
— электролитической диссоциации 84—86, 106, 107, 139
Концентрация 33
Молярная концентрация эквивалентов 250, 251
Координационная сфера
— — внешняя 133
— — внутренняя 134
Координационное число 134
Коэффициент
— активности 222
— поглощения света 340
— поправочный 251
— распределения 335
Крахмал 306
Кремний 11
— диоксид 218
Кремниевые кислоты 184
Кремниймолибденовая кислота 185
Кулонометрический метод 328
Купферон 56

Лакмус 198, 273
Латунь 197, 201
Ле Шателье принцип 42
Лиганды 133
Линия нейтральности 267
— эквивалентности 267
Лимонная кислота 57
Литр 208
Лунный грунт 12
Луч естественный 353
— поляризованный 353
Люминесцентный анализ 328

Магнезиальная смесь 184
Магний 11, 79
Макроанализ 62
Марганец 157, 160, 318
Маскировка 140
Масса 203, 204
— единица 205
— молекулярная 15, 16
— молярная 16
Масс-спектрометр 11
Медицина 203
Медь 173, 177
Мельхиор 200, 201
Мензурки 208
Мерные колбы 208
— цилиндры 208
Металл-индикаторы 314
Метиловый красный 273
— оранжевый 270, 273
— фиолетовый 273
Метод(ы)
— активностей 29
— аммиачно-фосфатный 61
— анализа, классификация 62, 246
— атомно-абсорбционный 9
— аргентометрический 322
— бесстружковый 10
— бумажной хроматографии 62
— гравиметрический 204
— грамм-метод 62
— дробный 62, 63
— замещения 248
— инструментальный 9
— капельный 10, 62
— кислотно-основной 61
— колориметрический 7, 339
— кондуктометрический 327
— кулонометрический 328
— макрометод 7, 71
— математический 11
— микрограмм-метод 62
— Мора 324
— неводного титрования 10
— нейтрализации 257
— нефелометрический 328
— оптические 328
— отдельных навесок 256
— пипетирования 256
— полумикрометод 62
— полярографический 278, 327
— просветления 256
— равного помутнения 256
— разбавления 343
— рефрактометрический 328
— сантиграмм-метод 62
— сероводородный 61, 63, 64, 68
— систематический 62, 63
— спектральный 328
— стандартных серий 342
— субмикрометод 62
— тиоцианатометрический 322
— титриметрический см. Титриметрический анализ
— турбидиметрический 328
— ультрамикроанализ 62
— уравнивания 343
— физико-химические 5, 9, 204, 327
— физические 5, 9, 204
— химические 5, 9, 204
— хроматографические см. Хроматография

— щелочной 61
— электронного баланса 53
— электронно-ионный 53
— электрогравиметрический 327
— электрохимические 327
Микроанализ 62
Минимум открываемый 60
Мипелла 128
Молекула 14
Молекулярная масса 15
Молибденовая жидкость 184
Молибденовая синь 185
Моль 16
Молярная масса 16
— — эквивалентов 16, 249
— — — восстановителей 292
— — — окислителей 292
Молярность 34
Молярный коэффициент светопоглощения 340
Мурексид 314, 315
Мутаротация 357
Муфельные печи 212, 213
Мышьяк 171

Навеска 227, 228
Натрий 11, 77
Нейтрализация раствора 82
Нейзильберы 201
Нефелометрия 328
Нитрат серебра 174, 185, 322, 323, 325, 326
Номенклатура Вернера 137, 138
Номенклатура комплексных соединений 138
Номер порядковый 65, 66
Нормальность 250
НТА (Нитрилотриуксусная кислота) 312

Оболочки сольватные 130
Окисление 51, 52
Окислители 50, 52
— обнаружение 195
— определение иодометрическое 309
— — перманганатометрическое 302
— сильные 145
Окислительно-восстановительное титрование 291
Окрашивание пламени 197
Окклюзия 227
Оксалат 97, 102, 103
Оксидиметрия 291
8-Оксихинолин 56, 133, 242
Оксовисмута хлорид 172
Оксредметрия 291
Олеум 70
Олово 171, 172, 196
Оптическая активность 136
— молярное вращение 357
— удельное вращение 356
— плотность 340
— — определение 345
Оптически активные вещества 354
Орбитали 20, 30
Органические кислоты 285
Осадки 224
— аморфные 224
— взвешивание 207
— кристаллические 223, 224
— механизм образования 223
— прокаливание 232
— промывание 230
— условия осаждения 225
— фильтрование 230
Осаждаемая форма 217, 220
Основания 45
— сильные 261
— слабые 261
Ошибки 216
— абсолютные 216
— грубые 215
— индикаторные 215
— относительные 216
— промахи 215
— психологические 216
— систематические 215
— случайные 216

Пептизация 130, 131, 225
Период 66
Периодическая система элементов Д. И. Менделеева 8, 65
— — — — — длинная 67
— — — — — короткая 67
Перманганат калия 297
Перманганатометрия 292, 297
Пермутит 333
Пероксид водорода 155, 156
Перхлорат нитрония 46
Пестициды 12
Пикриновая кислота 223
Пипетки 209
Плоскость колебаний 352
— поляризации 352
Подгруппы 67
— главные 67
— побочные 67
Полисульфид 150
Полное внутреннее отражение 354
Полумикрометод 10, 62
Поляризатор света 354
Поляриметрия 352
Поляриметр круговой 358
Полярoиды 358
Постоянная Фарадея 146

Поправочный коэффициент 251
Потенциал 142
— окислительно-восстановительный (редокс) 142
— стандартный 143
Потенциометрический метод 328
Правила взвешивания 207
— обращения с весами 207
Правила
— Клечковского 22
— параллелограмма 353
— произведения растворимости 90
Предельный луч 366
Призмы Николя 354
Принцип Паули 21
— Ле Шателье 42
Припои 201
Произведение активностей 90
— растворимости 89
pH
— вычисление в растворах электролитов 259
— изменения в процессе титрования 262

Равновесие 88, 85, 86, 87
— в гетерогенной среде 88
— в гомогенной среде 85
— ионное 86
— химическое 87
Растворение 31, 32
— хлороводородной кислоты в воде 31
— азотной кислоты в воде 32
Растворители 28, 35
— амфипротные 35
— апротонные 35
— неводные 10, 28
— протогенные 35
— протолитические 35
Растворы 28, 29, 34
— буферные 111
— коллоидные 223
— истинные 128
Расчеты 92, 233, 251
— в гравиметрическом анализе 233
— произведения растворимости 92
— в титриметрии 251
Реактивы, реагенты 59
— Грисса — Илосвая 189
— групповые 64, 61, 104, 149, 176
— Ильинского 10
— Несслера 78, 79
— органические 10, 54
— особой чистоты 59
— очищенные 59
— селективные 61
— специфические 61, 63
— технические 59
— химически чистые 59
— чистые 59
— чистые для анализа 59
— Реакции 38, 39
— автокаталитические 298
— аналитические 5, 58
— нейтрализации 257
— необратимые 38, 39
— обратимые 38, 39
— окислительно-восстановительные 50, 51, 52
— осаждения 322
— чувствительность 60
— Чугаева 160
— характерные 60, 61
Рефрактометр Аббе 366
Рефрактометрия 361
Рефракция 361
Ряд адсорбционный 331

Салициловая кислота 223
Сантиграмм-метод 71, 228
Свет плоскополяризованный 353
Светофильтры 346
Свинец 174, 176
Связь
— водородная 27, 28, 30, 32
— донорно-акцепторная 25
— ионная 26
— ковалентная 23, 24
— металлическая 27
— полярная 24
— химическая 23
Седиментация 129
Сера 24, 150
Серебро 174, 177, 185, 219
Серная кислота 35, 45, 102, 103, 185, 258
Сернистая кислота 181
Сероводород 61, 64, 73, 74, 146, 156, 170, 190
Сероводородная кислота 170
Сила 205
Силикагель 331, 333
Силы ван-дер-ваальсовы 28
Системы 36, 37
— гомогенные 36, 37, 85, 88
— гетерогенные 36, 37, 88
Скорость химических реакций 36, 37, 40
Смеси 14, 15
Смещение химического равновесия 42
Соединения 14, 38, 47
— амфотерные 47
— комплексные 38, 39, 131, 140
— органические 140
— химические 14
Солевой эффект 98
Соли 45
— анализ 197
— двойные 131
Сольваты 28
Соосаждение 226
Спектрофотометр СФ-4 347
Спектрофотометрический метод 347
Спин 21
Спирт амиловый 157
Сплавы 197
— легкие 197
— тяжелые 197
— цветные 197
— черные 197
Способы 5, 323, 324, 256
— индикации 256
— Мора 232
— Фаянса 324
— Фольгарда 323
— анализа «мокрым путем» 5
— — «сухим путем» 5
— квартования 227
Среда дисперсионная 128
Стали легированные 197
Стандартизация 254
Степень
— гидролиза 121
— окисления 16, 17, 142
— оттитрованности 263
— электролитической диссоциации 43, 85, 86, 106
Стехиометрия 18
Субмикроанализ 62
Сульфат-ионы 181
Сульфид-ионы 188
Сульфит-ионы 181
Сульфосалициловая кислота 57
Сурьма 171
Суспензии 128
Сушильные шкафы 212
Сфера внешняя 133, 139
— внутренняя 133, 139
Схема растворения 31

Теория
— Аррениуса 46, 47, 48, 273
— Бренстеда 46, 47, 48
— валентных связей 136
— индикаторов 273
— кислот и оснований 44
— ковалентных связей 136
— комплексообразования 135
— координационная 133
— кристаллического поля 136, 137
— молекулярных орбиталей 136, 137
— растворов 44
— электролитической диссоциации 43, 44
— электронная 51, 52
Тетратионат-ион 183, 304
Тетрафенилборат натрия 76
Техника безопасности 70
Тигли 211
Тимолфталеин 273
Тиоацетамид 61
Тиогликолевая кислота 57
Тиокарбамид 57
Тиокислоты 64
Тиомышьяковая кислота 171
Тиооловянная кислота 171
Тиосерная кислота 182
Тиосоли 64
Тиосульфат-ионы 182
Типы химических связей 23
Титр 251
Титр по определяемому компоненту 251
Титриметрический анализ 245, 246, 251, 252
Титрование 247, 324
— амперометрическое 247
— аргентометрическое 324
— безындикаторное 247
— индикаторное 247
— кислотно-основное 247
— кондуктометрическое 247
— по методам осаждения 322
— окислительно-восстановительное 247
— потенциометрическое 247
Титрованные растворы 254
Томпак 201
Точка перехода 271
— эквивалентности 314
Турнбулева синь 154

Угол вращения плоскости поляризации 353, 355, 358
— падения 365
Удельная оптическая активность 355
Удельное вращение 356
Ультрамикроанализ 10, 62
Уравнение Нернста 294, 296
Условия осаждения
— — аморфных осадков 225
— — кристаллических осадков 225
Установление точки эквивалентности 256, 277

Фаза 88
— дисперсная 128
Фактор
— гравиметрический 235
— растворимости осадков 96

— эквивалентности 248
Фенолфталеин 270
Фиксаналы 255, 280
Фильтры бумажные 230
— стеклянные 232
Форма гравиметрическая 217, 220
— осаждаемая 217, 220
Формула Лоренца—Лоренца 364
Фосфат-ионы 183, 191
Фосфор 51, 258
Фотон 364
Фотоэлектроколориметрия 344
Фронтальный анализ 332

Хелаты 133
Хемосорбция 330
Хлорная кислота 258, 260
Хлороводородная кислота 64, 260
Хлороформ 10
Холестерин 350
Хроматограммы 166
Хроматографические колонки 166
Хроматография 9, 63, 330, 331, 333
— газовая 330, 331
— жидкостная 63, 330
— ионообменная 330, 331, 335
— капиллярная 330
— колоночная 63, 330
— окислительно-восстаиовительная (редокс) 330
— распределительная 331
— тонкослойная 63
Хроматометрия 292, 310
Хромовая смесь 157
Хромоген специальный ЕТ-00 314

Царская водка 50, 196, 197
Целлюлоза 333
Центрифуга 73
Цинк 155, 163, 321
Цинковая пыль 192

Частная дисперсия 363
Число(а) Авогадро 16
— квантовые 19
— азимутальные 19
— главное 19
— магнитное 20
— орбитальное 19
— спиновое 21
— эквивалентности 249
— координациониое 16, 26
Числовые величины 213, 214
Чувствительность реакции 60

Штатив с реактивами 72

Щавелевая кислота 254, 281, 285
Щелочи едкие 254

ЭДС 144
ЭДТА 57, 133, 312, 318
ЭДТУ 312
Эквивалент 248
Эксикаторы 212
Экспресность 13
Электровалентность 17
Электрод(ы) 143, 144, 278
Электролитическая диссоциация 15, 46—48, 107
Электролиты 39, 43, 58
Электрон 19
Элемент 14, 66, 67
Элюент 331
Элюентный анализ 332, 333
Эмульсии 128
Эриохром черный Т 314
Этилацетат 189
Эфир диэтиловый 157
Эффект энергетический 29

Янтарная кислота 259, 285

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Раздел I. Вступление в аналитическую химию 4

Введение 4
§ 1. Предмет аналитической химии 4
§ 2. Качественный и количественный анализ 4
§ 3. Химические, физические и физико-химические методы анализа 5
§ 4. Краткая история развития аналитической химии 6
§ 5. Основные направления современной аналитической химии 9
§ 6. Значение аналитической химии и химического контроля 11
§ 7. Требования, предъявляемые к анализу 13

Глава 1. Теоретические основы аналитической химии 14

§ 1. Основные понятия и законы химии 14
§ 2. Строение атомов и типы валентных связей 19
§ 3. Растворы. Вода как растворитель 28
§ 4. Способы выражения содержания растворенного вещества в растворе 32
§ 5. Классификация растворов и растворителей 34
§ 6. Скорость химических реакций 36
§ 7. Гомогенные и гетерогенные системы 36
§ 8. Закон действующих масс 37
§ 9. Обратимые и необратимые реакции 38
§ 10. Константа химического равновесия 40
§ 11. Смещение химического равновесия 42
§ 12. Теория электролитической диссоциации 43
§ 13. Кислоты, основания и соли 45
§ 14. Амфотерность 46
§ 15. Гидролиз солей 48
§ 16. Окислительно-восстановительные реакции 50
§ 17. Органические реагенты 54

Раздел II. Качественный анализ 58

Глава 2. Основные понятия качественного анализа 58

§ 1. Аналитические реакции 58
§ 2. Требования к аналитическим реакциям и реактивам 59
§ 3. Характеристика аналитических реакций и реактивов 60
§ 4. Методы качественного анализа 61
§ 5. Аналитическая классификация катионов 64
§ 6. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева как основа изучения химико-аналитических свойств элементов 65
§ 7. Техника безопасности при работе в лаборатории 70
§ 8. Техника выполнения операций в сантиграмм-методе 71

Глава 3. Первая аиалитическая группа катионов 74

§ 1. Общая характеристика катионов 1 аналитической группы 74
§ 2. Аналитические реакции ионов K^+ 75

§ 3. Аналитические реакции ионов Na^+ ... 77
§ 4. Аналитические реакции ионов NH_4^+ ... 78
§ 5. Аналитические реакции ионов Mg^{2+} ... 79
§ 6. Анализ смеси катионов I аналитической группы ... 81

Глава 4. Вторая аналитическая группа катионов ... 83

§ 1. Значение химического равновесия в анализе ... 83
§ 2. Равновесия в гомогенной системе. Константа электролитической диссоциации ... 85
§ 3. Зависимость между константой электролитической диссоциации и степенью диссоциации ... 85
§ 4. Условия смещения ионных равновесий ... 86
§ 5. Равновесия в гетерогенной системе ... 88
§ 6. Произведение растворимости и его значение ... 89
§ 7. Произведение активностей ... 90
§ 8. Расчет растворимости и произведения растворимости ... 92
§ 9. Процессы образования и растворения осадков ... 93
§ 10. Влияние различных факторов на растворимость осадков ... 96
§ 11. Характеристика катионов II аналитической группы ... 100
§ 12. Аналитические реакции ионов Ba^{2+} ... 101
§ 13. Аналитические реакции ионов Ca^{2+} ... 103
§ 14. Анализ смеси катионов I и II аналитических групп (без стронция) 104

Глава 5. Третья аналитическая группа катионов ... 106

§ 1. Диссоциация воды ... 106
§ 2. Водородный и гидроксидный показатели ... 108
§ 3. Буферные растворы ... 111
§ 4. Амфотерные гидроксиды катионов III—V аналитических групп ... 119
§ 5. Гидролиз ... 120
§ 6. Коллоидные растворы ... 127
§ 7. Двойные соли и комплексные соединения ... 131
§ 8. Комплексные соединения в анализе неорганических веществ ... 140
§ 9. Окислительно-восстановительные реакции в анализе ... 141
§ 10. Общая характеристика катионов III аналитической группы. Действие группового реагента ... 148
§ 11. Аналитические реакции ионов Al^{3+} ... 152
§ 12. Аналитические реакции ионов Fe^{3+} ... 154
§ 13. Аналитические реакции ионов Fe^{2+} ... 154
§ 14. Аналитические реакции ионов Zn^{2+} ... 155
§ 15. Аналитические реакции ионов Cr^{3+} ... 156
§ 16. Аналитические реакции ионов Mn^{2+} ... 157
§ 17. Аналитические реакции ионов Co^{2+} ... 158
§ 18. Аналитические реакции ионов Ni^{2+} ... 159
§ 19. Анализ смеси катионов III аналитической группы (без ионов Co^{2+} и Ni^{2+}) ... 160
§ 20. Анализ смеси катионов I, II, III групп (без ионов Co^{2+} и Ni^{2+}) 164
§ 21. Хроматографическое разделение катионов III аналитической группы ... 166

Глава 6. Четвертая и пятая группы катионов ... 168

§ 1. Общая характеристика катионов IV и V аналитических групп. Действие группового реагента ... 168
§ 2. Условия осаждения катионов сероводородом ... 170
§ 3. Тиосоединения мышьяка и олова ... 171
§ 4. Взаимодействие солей катионов IV и V аналитических групп с групповым реагентом ... 172
§ 5. Аналитические реакции ионов Bi^{3+} ... 172
§ 6. Аналитические реакции ионов Cu^{2+} ... 173
§ 7. Аналитические реакции ионов Ag^+ ... 174

§ 8. Аналитические реакции ионов Pb^{2+} ... 174
§ 9. Анализ смеси катионов IV и V аналитических групп (Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^+, Pb^{2+}) ... 175
§ 10. Хроматографическое разделение катионов IV и V аналитических групп ... 178

Глава 7. Анионы ... 180

§ 1. Характеристика анионов ... 180
§ 2. Классификация анионов ... 180
§ 3. Реакции SO_4^{2-}-ионов ... 181
§ 4. Реакции SO_3^{2-}-ионов ... 181
§ 5. Реакции $S_2O_3^{2-}$-ионов ... 182
§ 6. Реакции CO_3^{2-}-ионов ... 183
§ 7. Реакции PO_4^{3-}-ионов ... 183
§ 8. Реакции SiO_3^{2-}-ионов ... 184
§ 9. Реакции хлорид-ионов Cl^- ... 185
§ 10. Реакции бромид-ионов Br^- ... 186
§ 11. Реакции иодид-ионов I^- ... 186
§ 12. Реакции сульфид-ионов S^{2-} ... 188
§ 13. Реакции нитрат-ионов NO_3^- ... 188
§ 14. Реакции нитрит-ионов NO_2^- ... 188
§ 15. Реакции ацетат-ионов CH_3COO^- ... 189
§ 16. Анализ смеси анионов I, II и III групп (SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, NO_3^-) ... 190

Глава 8. Анализ индивидуального вещества ... 194

§ 1. Предварительные наблюдения и подготовка вещества к анализу. Предварительные испытания ... 194
§ 2. Методы переведения веществ в раствор ... 196
§ 3. Анализ соли, растворимой в воде ... 197
§ 4. Анализ металлов и их сплавов ... 200

Раздел III. Количественный анализ ... 203

§ 1. Задачи количественного анализа ... 203
§ 2. Методы количественного анализа ... 203
§ 3. Технохимические и аналитические весы и взвешивание на них ... 204
§ 4. Измерение объемов в анализе ... 208
§ 5. Посуда и оборудование в количественном анализе ... 211
§ 6. Общие замечания о работе в лаборатории количественного анализа ... 213
§ 7. Расчеты в количественном анализе ... 214
§ 8. Ошибки в количественном анализе ... 215

Глава 9. Гравиметрический анализ ... 217

§ 1. Сущность гравиметрического анализа ... 217
§ 2. Типы гравиметрических определений ... 218
§ 3. Теория осаждения ... 220
§ 4. Операции гравиметрического анализа ... 227
§ 5. Расчеты в гравиметрическом анализе ... 233
§ 6. Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария и определение влажности твердых веществ ... 236
§ 7. Определение бария в хлориде бария ... 239
§ 8. Определение магния в сульфате магния ... 242
§ 9. Определение железа в железо-аммонийных квасцах ... 243

Глава 10. Титриметрический анализ ... 245

§ 1. Характеристика титриметрического анализа ... 245
§ 2. Реакции, используемые в титриметрическом анализе ... 246

§ 3. Классификация методов титриметрии ... 246
§ 4. Понятие об эквиваленте, молярная масса эквивалентов. Закон эквивалентов ... 248
§ 5. Титр. Расчеты в титриметрии ... 251
§ 6. Стандартные растворы. Фиксаналы ... 254
§ 7. Схема титриметрического определения ... 255
§ 8. Установление точки эквивалентности ... 256

Глава 11. Кислотно-основное титрование ... 257

§ 1. Характеристика метода ... 257
§ 2. Стандартные растворы ... 258
§ 3. Вычисление концентрации водородных и гидроксидных ионов, pH и pOH в растворах электролитов ... 259
§ 4. Изменение pH в процессе титрования ... 262
§ 5. Кривые титрования ... 266
§ 6. Индикаторы ... 270
§ 7. Установление точки эквивалентности физико-химическими методами ... 277
§ 8. Приготовление стандартных растворов ... 280
§ 9. Приготовление стандартного раствора NaOH ... 280
§ 10. Приготовление первичного стандарта на раствор NaOH ... 281
§ 11. Стандартизация раствора NaOH ... 281
§ 12. Определение содержания H_2SO_4 в анализируемом объеме ... 282
§ 13. Определение содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте ... 283
§ 14. Определение содержания органической кислоты в технической кислоте ... 285
§ 15. Приготовление стандартного раствора кислоты ... 286
§ 16. Приготовление первичного стандарта на растворы кислот ... 287
§ 17. Стандартизация раствора кислоты ... 287
§ 18. Определение содержания гидроксидов калия или натрия (KOH или NaOH) в анализируемом объеме ... 288
§ 19. Определение содержания карбонатов в технической соде или поташе ... 288
§ 20. Определение гидроксида натрия и карбоната при совместном присутствии ... 289

Глава 12. Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия, оксредметрия, редокс-методы) ... 291

§ 1. Характеристика методов окислительно-восстановительного титрования и их классификация ... 291
§ 2. Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей ... 292
§ 3. Кривые титрования ... 293
§ 4. Индикаторы ... 296
§ 5. Перманганатометрия ... 297
§ 6. Приготовление стандартного раствора перманганата калия ... 299
§ 7. Приготовление первичного стандарта на перманганат калия ... 299
§ 8. Стандартизация раствора перманганата калия ... 300
§ 9. Определение восстановителей перманганатометрическим методом ... 301
§ 10. Определение окислителей перманганатометрическим методом ... 302
§ 11. Иодометрия ... 303
§ 12. Приготовление стандартных растворов тиосульфата натрия и иода ... 304
§ 13. Приготовление первичного стандарта на тиосульфат натрия и раствора крахмала ... 306
§ 14. Стандартизация раствора тиосульфата натрия методом пипетирования ... 307
§ 15. Стандартизация тиосульфата натрия методом отдельных навесок ... 307
§ 16. Стандартизация раствора иода ... 308
§ 17. Иодометрическое определение восстановителей ... 308

§ 18. Иодометрическое определение окислителей ... 309
§ 19. Хроматометрия ... 310
§ 20. Приготовление стандартного раствора дихромата калия ... 311
§ 21. Определение массовой доли железа (II) в растворе ... 311

Глава 13. Комплексометрическое титрование ... 312

§ 1. Сущность методов комплексометрии ... 312
§ 2. Определение точки эквивалентности ... 314
§ 3. Методы комплексометрического титрования ... 315
§ 4. Приготовление стандартного раствора ЭДТА ... 318
§ 5. Приготовление первичного стандарта на растворы ЭДТА ... 318
§ 6. Стандартизация раствора ЭДТА ... 318
§ 7. Приготовление стандартного раствора из металлического цинка ... 319
§ 8. Стандартизация раствора ЭДТА раствором цинка ... 320
§ 9. Определение общей жесткости воды ... 320
§ 10. Определение меди в солях меди ... 321
§ 11. Методики определения ионов металлов в различных солях ... 321

Глава 14. Титрование по методам осаждения ... 322

§ 1. Сущность методов осаждения ... 322
§ 2. Классификация методов осаждения ... 322
§ 3. Способы фиксирования точки эквивалентности ... 323
§ 4. Аргентометрическое титрование ... 324
§ 5. Приготовление стандартного раствора нитрата серебра ... 325
§ 6. Приготовление первичного стандарта на растворы нитрата серебра ... 325
§ 7. Стандартизация раствора нитрата серебра ... 326
§ 8. Определение содержания хлорида натрия в растворе ... 326
§ 9. Область применения методов осаждения ... 326

Раздел IV. Физико-химические методы анализа ... 327

Глава 15. Основные сведения. Хроматографии ... 327

§ 1. Характеристика физико-химических методов анализа ... 327
§ 2. Сущность хроматографического метода и его преимущества ... 329
§ 3. Классификация хроматографических методов ... 330
§ 4. Характеристика различных видов хроматографического метода анализа ... 331
§ 5. Способы обработки хроматограмм ... 332
§ 6. Теоретические основы ионообменного хроматографического анализа ... 333
§ 7. Ионообменная хроматография в количественном анализе ... 335
§ 8. Техника определений в хроматографии ... 336
§ 9. Определение меди в растворе сульфата меди ... 337
§ 10. Разделение катионов цинка и никеля на анионите в Cl-форме ... 338

Глава 16. Колориметрия ... 339

§ 1. Теоретические основы колориметрического анализа ... 339
§ 2. Визуальная колориметрия ... 342
§ 3. Фотоэлектроколориметрия ... 344
§ 4. Спектрофотометрический метод ... 347
§ 5. Точность и область применения колорических определений ... 350
§ 6. Определение меди в сульфате меди ... 350
§ 7. Определение железа в железоаммонийных квасцах ... 351

Глава 17. Поляриметрия ... 352

§ 1. Сущность поляриметрического анализа ... 352
§ 2. Плоскополяризованный свет ... 353

§ 3. Оптически активные вещества 354
§ 4. Вращение плоскости поляризации 356
§ 5. Поляриметры и работа с ними 357
§ 6. Определение содержания глюкозы в водном растворе 360

Глава 18. Рефрактометрии 361

§ 1. Сущность метода и область применения 361
§ 2. Теоретические основы рефрактометрического метода анализа 362
§ 3. Основы рефрактометрических измерений 365
§ 4. Устройство рефрактометра и порядок работы на нем 366
§ 5. Определение концентрации сахара в растворе 368

Список литературы 370
Предметный указатель 371

Учебное издание

Пискарева Светлана Константиновна
Барашков Константин Михайлович
Ольшанова Калерия Максимовна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор В. Н. Бораненкова. Мл. редакторы Л. С. Макаркина, Е. Н. Хорошева. Художник В. В. Гарбузов. Художественный редактор Т. А. Коленкова. Технические редакторы З. В. Нуждина, Е. И. Герасимова. Корректор С. К. Завьялова.

ИБ № 9225

ЛР № 010146 от 25.12.91. Изд. № Х/Е-21. Сдано в набор 28.06.91. Подп. в печать 12.11.91. Формат 60×88/16. Бум. офс. № 2. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Объем 23,52 усл. печ. л. +0,25 усл. печ. л. форз. 23,77 усл. кр.-отт. 23,93 уч.-изд. л. +0,49 уч.-изд. л. форз. Тираж 8000 экз. Зак. № 2767.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Отпечатано с диапозитивов ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» Комитета Российской Федерации по печати. 113054, Москва, Валовая, 28 в Московской тип. № 4 Комитета Российской Федерации по печати, 129041, Москва, Б. Переяславская ул., д. 46. Заказ № 539