

С. Д. БЕСКОВ, О. А. СЛИЗКОВСКАЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

С. Д. БЕСКОВ, О. А. СЛИЗКОВСКАЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ

*Допущено
Министерством просвещения РСФСР
в качестве учебного пособия
для педагогических институтов*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР

Москва—1958

ПРЕДИСЛОВИЕ К 1-му ИЗДАНИЮ

Настоящее учебное пособие является первой попыткой создания единого руководства по всему курсу «Аналитическая химия» для студентов педагогических институтов с качественным анализом катионов по кислотно-щелочной систематике. Отличие этого пособия от существующих состоит в следующем:

1. Теоретическая часть в нем является общей для всего курса, а не раздельной для качественного и количественного анализа, как это имеет место в существующих учебниках и учебных пособиях.

2. В соответствии с задачами аналитической химии в педвузах в данном пособии теоретической части уделено особое внимание не только с точки зрения непосредственных задач неорганического анализа, но и с точки зрения дальнейшего углубления знаний студентов по курсу общей и неорганической химии, применительно к задачам подготовки учителя химии и биологии средней школы.

3. В соответствии с программой, принятой в 1947 г. для педвузов, в этом руководстве качественный анализ впервые дается по кислотно-щелочной систематике катионов, которая имеет значительное методическое и практическое преимущество перед сульфидной классификацией; в основу деления катионов на отдельные группы по этой систематике положено, как известно, отношение их не к сульфид-иону, а к важнейшим минеральным кислотам и щелочам.

4. В практической части качественного анализа почти полностью исключено применение сероводорода, кроме тех случаев, когда сульфид-ион, так же как и любой другой ион, рекомендуется в качестве характерного или специфического реактива при открытии того или иного катиона.

5. Наряду с систематическим ходом анализа в пособии излагается подробный и полудетальный метод открытия катионов, что значительно ускоряет и упрощает практическое выполнение анализа, а также приучает студентов к большей самостоятельности в решении контрольных задач химического анализа и лучше развивает их химическое мышление.

6. В основу всех теоретических предпосылок химического взаимодействия веществ положены электронная теория и закон действующих масс; значения произведения растворимости и константы нестойкости комплексных ионов, как частные случаи константы равновесия химических процессов, являются в этом руководстве основой деления катионов на аналитические группы при детальном методе их открытия.

7. В связи с тем, что аналитическая химия имеет дело главным образом с водными растворами веществ, большое внимание в настоящем пособии уделено теории растворов электролитов.

8. Значительное место в руководстве отведено вопросам классификации химических процессов и степени их обратимости, так как одной из основных задач курса аналитической химии в педвузах является закрепление знаний студентов по неорганической химии, а следовательно, и более углубленное изучение ее научных основ.

9. В данном руководстве достаточно подробно и несколько по-иному излагается методика составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, так как этот тип химических процессов по усвоению является одним из наиболее трудных; в основу излагаемой методики положены электронная теория и значения электродных потенциалов взаимодействующих компонентов.

В связи с тем, что анализ катионов по кислотно-щелочной систематике с применением дробных реакций разработан и внедрен в учебную практику всего несколько лет назад, предлагаемое руководство по нему не будет свободно от недостатков. О всех замеченных недостатках, а также все пожелания и замечания авторы просят читателей сообщить им для дальнейшего улучшения учебника.

Авторы выносят свою глубокую благодарность зав. кафедрой химии МГПИ имени В. И. Ленина проф. Балезину С. А. за непосредственное руководство разработкой и внедрением в учебную практику кислотно-щелочного метода анализа катионов. За оказание дружеской помощи и деловую критику в работе, ценные советы и указания при подготовке к изданию настоящего руководства авторы приносят также свою искреннюю признательность и благодарность профессору Киргизского педагогического института Берлину А. Я., зав. кафедрой химии Алма-Атинского педагогического института Суворовой О. А., доценту Московского городского педагогического института Ключникову Н. Г., старшим преподавателям Челябинского педагогического института Потаниной М. И. и Ворошиловградского педагогического института Токаревой М. В., доценту МГПИ имени В. И. Ленина Разумовскому Г. С., ассистенту Смирнову К. Н. и лаборанту Герасимову С. С.

А в т о р ы

ПРЕДИСЛОВИЕ К 2-му ИЗДАНИЮ

Настоящее учебное пособие во втором издании переработке не подвергалось, так как за краткостью срока между подготовкой его к печати и выходом в свет первого издания не представилось возможным более тщательно проверить предлагаемую методику химического анализа по бессероводородной систематике катионов с применением дробных реакций. В это издание внесено лишь исправление опечаток, ошибок и неточностей, вкравшихся при первом издании данного пособия.

А в т о р ы

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет и практическое значение аналитической химии

Аналитическая химия представляет собой отрасль химии, предметом которой является определение химического состава веществ. Решение задачи о составе неизвестных веществ всегда проходит в два этапа: 1) качественное их определение, т. е. обнаружение или, как принято выражаться, «открытие» элементов или их соединений (радикалов), входящих в состав данного вещества, с указанием сравнительных их количеств (много, мало, следы) и 2) количественное их определение, т. е. установление точного весового соотношения элементов или их соединений (радикалов), обнаруженных в составе данного вещества при качественном его анализе.

Таким образом, первый раздел курса аналитической химии под наименованием *качественный анализ* решает задачу только о том, из каких элементов состоит данное сложное вещество или смесь веществ; второй раздел этого курса—*количественный анализ*—решает задачу о точных весовых количествах элементов, которые входят в состав данного вещества.

В соответствии с делением химии на неорганическую и органическую аналитическая химия также разделяется на неорганический и органический анализ. Данный курс аналитической химии рассматривает общую теорию и основные методы анализа главным образом неорганических соединений (неорганический анализ) и только в количественном анализе затрагивает самые простейшие количественные определения отдельных компонентов, входящих в состав некоторых органических веществ. Органический анализ, хотя и является составной частью аналитической химии, однако вследствие своей специфичности обычно выделяется в самостоятельный раздел курса аналитической или, иногда, органической химии.

Основой общетеоретической части курса аналитической химии является более углубленное и расширенное рассмотрение законов общей и неорганической химии применительно к задачам определения качественного или, соответственно, количественного состава веществ. Так, например, применительно к указанным задачам в этом курсе более широко и всесторонне рассматриваются: теория электролитической диссоциации и выражения концентрации растворов,

закон действующих масс и в особенности приложение константы химического равновесия к гетерогенным процессам (образованию осадков), закономерности реакций окисления-восстановления и комплексообразования, гидролиз, амфотерность и некоторые другие.

Еще большее значение аналитическая химия имеет как прикладная область знания, так как она дает основу теоретических знаний и практических навыков для освоения в дальнейшем контроля производственных процессов. Это дает возможность будущему специалисту наиболее рационально вести переработку сырья, предупреждать возникновение производственного брака и ненормальной работы того или иного аппарата и т. п.

Исключительно важную роль аналитическая химия играет в агрономии и, в частности, агрохимии, так как она дает теоретическую и практическую подготовку для производства любого агрохимического анализа (определение состава почв, удобрений, продуктов сельского хозяйства, растений и т. п.).

Пользуясь методами аналитической химии, геолого-минералогическая наука изучает состав минерального сырья и тем самым определяет его практическую ценность для народного хозяйства.

Методы определения состава веществ, изучаемые в курсе аналитической химии, имеют очень важное значение для физиологии и микробиологии, при изучении биохимических процессов, протекающих в растительных и животных организмах; эти методы широко используются медициной и другими смежными с химией областями знаний.

Очень большое значение аналитическая химия имеет для подготовки высококвалифицированного учителя химии. Как уже было отмечено выше, знание методов определения состава веществ вызывает необходимость более глубокого и всестороннего изучения основных вопросов курса химии и в том числе курса химии средней школы. Кроме того, курс аналитической химии приучает студентов увязывать теоретические вопросы химии с задачами практического приложения их к решению различного рода химических задач. Этот курс развивает у студентов практические навыки к самостоятельной постановке химического эксперимента, а также создает предпосылки для овладения техникой и методикой научного исследования.

Знание методов аналитической химии дает возможность будущим учителям интересно поставить внеклассную работу и, в частности, организацию туристских походов по изучению сырьевых ресурсов местного края. Без знания элементарных основ агрохимического анализа, а следовательно, и аналитической химии немыслима научная организация и правильное ведение пришкольного участка. Наконец, методы определения состава веществ, изучаемые в курсе аналитической химии, дают возможность будущим учителям химии и биологии хорошо ориентироваться в сущности работ, проводимых хатами-лабораториями, оказывать помощь колхозам в выполнении химического анализа тех или иных видов местного сырья и т. д.

Таким образом, курс аналитической химии имеет прямую и непосредственную профессиональную направленность в подготовке учителя химии и биологии. Главнейшими задачами этого курса являются:

- 1) обучение студентов простейшим приемам химического анализа;
- 2) привитие студентам практических навыков к самостоятельной постановке химического эксперимента и
- 3) в результате изучения путей и способов определения состава веществ—закрепление знаний студентов по курсу неорганической химии и систематизирование теоретических основ этого курса.

§ 2. Основные этапы в развитии аналитической химии¹

Рациональные приемы определения качественного состава некоторых видов сырья и готовой продукции по их свойствам применялись еще в глубокой древности в связи с возникновением и развитием керамических и металлургических производств. Определять количественный состав сырья и готовой продукции стали несколько позднее. Зародился химический анализ в форме так называемого пробирного искусства, сущность которого первоначально заключалась в определении чистоты (пробы) драгоценных металлов (серебра и золота). Приемами определения пробы драгоценных металлов широко пользовались в период алхимии, когда подмена этих металлов различного рода сплавами со стороны некоторых дельцов-алхимиков стала приобретать в обыденной жизни массовый характер. Пробирное искусство было известно уже в древнем Египте; оно было также известно в IX—X вв. и в Киевской Руси. Впервые приемы пробирного искусства были систематизированы и изложены в 1550 г. Агриколой (латинизированный псевдоним немецкого врача, металлурга и минералога Г. Бауера) в его труде «О горном деле». Развитие количественного анализа в форме пробирного искусства непосредственно связано с развитием товарного хозяйства, так как в этот период благородные металлы начали приобретать меру стоимости товаров. В особенности же высокого развития это искусство получило в период капиталистического способа производства в связи с тем, что эти металлы стали играть роль денег, т. е. меры стоимости и средств обращения.

К середине XVII в. развитие химии, медицины и в особенности химических производств не могло удовлетвориться приемами про-

¹ История аналитической химии более подробно изложена в статьях: Ю. А. К л я ч к о, М. Л. Ч е п е л е в е ц к и й, Ю. Ю. Л у р ь е, 30 лет советской аналитической химии, «Заводская лаборатория», 1947, № 11, 1280; К. Б. Я ц и м и р с к и й, Из истории аналитической химии в России, «Успехи химии», 1949, № 18, 623; А. Х. Б а т а л и н, Развитие аналитической химии в России в первой половине XIX века, «Природа», 1950, № 39, 57; Ю. А. К л я ч к о, Аналитическая химия, Большая Советская Энциклопедия, изд. 2, т. 2, стр. 336—342; Б. П. Н а д е и н с к и й, Введение в аналитическую химию, 1953, стр. 13—38.



Бойль Р. (1627—1691)

бирного искусства определения состава веществ и потребовало новых методов химического исследования. К этому времени английский химик Р. Бойль (1627—1691), по выражению Ф. Энгельса, «делает из химии науку»¹; он ввел в науку понятие о химических элементах как о составных частях любого сложного вещества и разработал экспериментальный метод исследования в области химических знаний; к этому периоду начинают широко развиваться производства, в основе которых лежат химические взаимодействия веществ в водных растворах (крашение, дубление кожи, производство естественных красителей, солей и других продуктов основной химической про-

мышленности) и т. д. С этого времени аналитическая химия получает свое развитие уже не как рецептурное искусство определения пробы металлов и различных руд, а начинает формироваться как научная дисциплина. Период с середины XVII в. до середины XVIII в. может быть назван химико-аналитическим, так как из всех отраслей химических знаний преимущественное развитие в этот период получает аналитическая химия. Более того, этот период можно считать периодом становления химии как науки, задачей которой являлось изучение состава веществ методами химического анализа. Химический анализ, состоящий «в разложении тел на элементы», являлся в тот период господствующим методом исследования в химической науке. Возникновение аналитической химии как научной дисциплины связано с именем Р. Бойля, который в своем труде «Химик-скептик» (1661), кроме развития новых теоретических взглядов в области химии, систематизирует известные до него качественные химические реакции и закладывает основы качественного анализа веществ «мокрым» путем, т. е. определение качественного состава веществ в водных растворах. В 1663 г. Р. Бойль впервые вводит применение лакмуса и отвара цветов некоторых растений в качестве индикаторов для обнаружения кислот и щелочей.

Однако химия, в том числе и аналитическая химия, сформировалась и получила свое развитие как подлинная наука с середины XVIII в., когда М. В. Ломоносов (1711—1765) впервые применил

¹ Ф. Э н г е л ь с, Диалектика природы, Госполитиздат, 1949, стр. 146.

методы весового анализа при химическом исследовании и в 1748 г. высказал, а в 1756 г. этими методами экспериментально подтвердил один из основных законов естествознания—закон сохранения веса (массы) вещества. Установление этого закона и введение М. В. Ломоносовым точных методов исследования количественного состава химических соединений положили начало бурному развитию аналитической химии как одной из самых передовых областей естествознания по изучению состава и строения веществ. Достаточно указать на факты из истории открытия элементов, чтобы оценить роль трудов М. В. Ломоносова в области химии. В доалхимический период человечеству было известно лишь 10 элементов: С, S, Au, Cu, Ag, Sn, Pb, Fe, Hg и Zn. За полторы тысячи лет господства алхимии (от начала н. э. и до конца XVI в. н. э.) было открыто, и то случайно, 2 элемента: As и Bi, и за 150-летнюю эпоху господства теории флогистона—тоже 2 элемента: H и Pt. С середины же XVIII в., когда М. В. Ломоносов заложил научные основы изучения состава веществ, и до конца XVIII в., т. е. за 30—40 лет, было открыто свыше 10 новых химических элементов (O, N, Cl, Cr, Co, Ba и др.), а к середине XIX в., т. е. в течение 100 лет, после работ М. В. Ломоносова было открыто свыше 50 элементов.



Ломоносов М. В. (1711—1765).

Кроме введения весовых методов определения количественного состава веществ, М. В. Ломоносов впервые ввел также приемы газового анализа, с помощью которых он определял состав некоторых газовых смесей (водорода, кислорода, хлора, азота); на основе этих приемов анализа газовых смесей А. П. Лидовым (1853—1919) и Н. А. Бунге (1842—1914) во второй половине XIX в. был разработан газовый анализ в современной его форме, с применением не только жидких, но и твердых адсорбентов.

М. В. Ломоносов впервые предложил методы определения качественного состава минералов, руд и солей по форме их кристаллов, наблюдаемых под микроскопом. Эти методы положили начало развитию микрокристаллоскопического анализа, который в дальнейшем развивался в работах его ученика Т. Е. Ловица (1757—1804) и получил научное завершение в трудах Е. С. Федорова (1853—1919); Е. С. Федоров заслуженно считается основателем этой области аналитической химии.



Меншуткин Н. А. (1842—1907).

Методы весового и газового анализа, введенные в науку впервые М. В. Ломоносовым, широко были использованы А. Лавуазье (1743—1794) для определения состава воздуха, воды и других веществ и тем самым дали возможность ему разработать кислородную теорию горения. Эти методы явились средством для создания и развития Д. Дальтоном (1766—1844) атомистической теории и установления им законов постоянства состава и кратных отношений; они служили основой Гей-Люссаку и Авогадро при открытии ими газовых законов, а Берцелиусу—для точного определения атомных весов 50 элементов и т. д. Все дальнейшее развитие химии и установление

закономерностей химического взаимодействия веществ основано на законе сохранения веса веществ М. В. Ломоносова, который составляет теоретическую сущность не только количественного анализа, но и всей химической и химико-технологической науки. Поэтому М. В. Ломоносов по праву считается основоположником научной химии.

Большую роль в развитии качественного анализа в этот период сыграл шведский химик Т. Бергман (1735—1784), предложивший метод исследования состава веществ путем выделения из растворов групп металлов (катионов) и положивший тем самым начало применению систематического хода анализа, который сохраняет свое значение и в наши дни. Этот ход анализа в дальнейшем совершенствовался и развивался многими учеными, в особенности шведским химиком И. Берцелиусом (1779—1848), немецким—К. Фрезениусом (1818—1897) и др. Научное же завершение этот метод качественного анализа получил в работах Н. А. Меншуткина (1842—1907), создавшего классическое руководство «Аналитическая химия» (1871), в котором химический анализ впервые излагается как наука, а не как рецептурный сборник практических приемов и прописей анализа. Руководство Н. А. Меншуткина по качественному и количественному анализу до 1931 г. выдержало 16 изданий, было переведено на многие иностранные языки и сыграло очень важную роль в формировании аналитической химии как специальной отрасли химических знаний. Значительное влияние на развитие аналитической химии оказал последователь М. В. Ломоносова—В. М. Севергин (1765—1826), который одним из первых ученых мира выпустил

ряд классических руководств по химическому анализу: «Руководство к испытанию минеральных вод» (1796), «Способ испытывать чистоту и неподложность химических произведений лекарственных» (1800) и капитальный труд «Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел» (1801). Кроме теоретического обоснования приемов химического анализа, впервые изложенного В. М. Севергиным в его труде «Пробирное искусство», в нем также дается ряд новых аналитических реакций и приемов анализа, например: реакция меди с аммиаком и марганца с селитрой, разделение металлов действием щелочей и соды, вытеснение одних металлов другими из их растворов, применение паяльной трубки для химического анализа и т. д.



Севергин В. М. (1765—1826).

С начала XIX в. аналитическая химия, кроме усовершенствования старых методов, находит свое дальнейшее развитие в разработке новых методов исследования, главным образом количественного состава веществ. Этому требовало состояние химической промышленности и науки того периода. В 1803 г. В. В. Петров (1762—1834) положил начало весовому анализу методом электролиза, который к середине XIX в. получил широкое развитие в различного рода исследованиях химического состава веществ; современная техника электроанализа была создана в 1888 г. Н. Клобуковым. В 1814 г. Берцелиусом были разработаны методы элементарного органического анализа, которые в дальнейшем (1831) усовершенствовались немецким химиком Ю. Либихом (1803—1873) и другими учеными; в 1824—1828 гг. французским химиком Гей-Люссаком (1778—1850) был создан объемный анализ, который в середине XIX в. получил свое дальнейшее развитие в перманганометрических и йодометрических методах анализа, а также объемных методах осаждения (применение индикаторов при осаждении). Р. Бунзеном (1811—1899) и Г. Кирхгофом (1824—1887) в середине XIX в. был разработан спектральный метод определения качественного состава веществ; в 1844 г. профессор Казанского университета К. К. Клаус (1796—1864), совершенствуя методы химического анализа платиновых руд, открыл в них новый элемент, названный им в честь России рутением. Значительно усовершенствовав существующие методы органического анализа, А. А. Воскре-

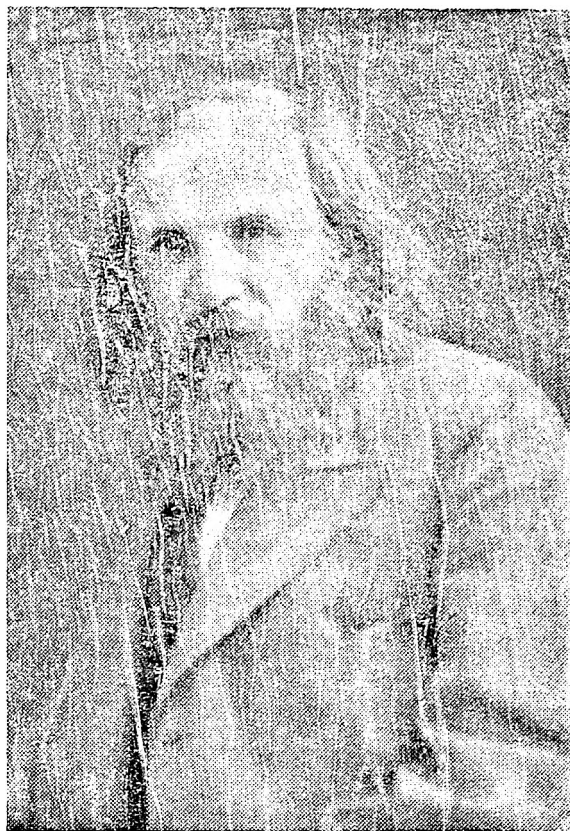


Бутлеров А. М. (1828—1886).

сенский (1809—1880) впервые аналитическим путем установил состав нафталина, хинона, теобромина и состав донецких каменных углей. Большой вклад в дело развития аналитической химии в этот период внесли также А. А. Иовский, П. И. Евреинов, И. И. Варвинский и многие другие русские химики. Во второй половине XIX в., как известно, химическая наука ознаменовалась двумя выдающимися событиями: разработкой А. М. Бутлеровым (1828—1886) теории строения органических соединений (1861) и открытием Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона химических элементов (1869), которые явились путеводной звездой для дальнейшего развития всей химической науки. Эти открытия со-

ставили теоретический фундамент всех методов химического анализа и существенно изменили направленность в развитии аналитической химии. Возникновение и развитие теории строения органических соединений требовало более совершенных методов синтеза и анализа этих соединений. Открытие периодического закона вызвало необходимость, во-первых, проверки атомных весов известных элементов более точными методами анализа и, во-вторых, разработки новых методов химического анализа для обнаружения и установления предсказанных Д. И. Менделеевым элементов. Естественно, что все это повлекло за собой изыскание таких аналитических реакций, которые обладали бы избирательностью (специфичностью), высокой чувствительностью и отличительными внешними признаками. Развитие органического синтеза привело к установлению факта о том, что некоторые органические соединения обладают свойством образовывать с различными неорганическими ионами и в особенности с катионами металлов малоионизированные или практически нерастворимые внутрикомплексные соединения, имеющие в большинстве своем характерную окраску. Так, например, в 1885 г. М. А. Ильинский (1856—1941) впервые обнаружил, что α -нитрозо- β -нафтол ($C_{10}H_6NO \cdot OH$) с катионами кобальта, даже в очень разбавленных растворах, образует пурпурно-красный осадок внутрикомплексной соли. Основоположник современной химии комплексных соединений Л. А. Чугаев (1873—1922) в 1905 г. открыл чрезвычайно чувствительную реакцию на катионы никеля с диметилглиоксимом. При этом он показал, что подобного рода

реакции образования внутренних комплексных солей могут быть широко использованы для таких аналитических определений, которые требуют высокой чувствительности и избирательности. Открытие Чугаевым реакции на никель послужило началом развития новой области аналитической химии—применения органических реактивов для целей неорганического анализа.



Менделеев Д. И. (1834—1907).

Как уже было отмечено выше, во времена Бойля, промышленная практика потребовала более близкого изучения свойств растворов. Однако особое внимание этому вопросу было уделено Д. И. Менделеевым, который создал гидратную теорию растворов и впервые начал последовательно изучать зависимость между химическим составом растворов и их физическими свойствами. Это новое направление в аналитической химии под названием физико-химического анализа в конце XIX в. получило широкое развитие и глубокое научное обоснование в работах Н. С. Курнакова (1860—1941) и его учеников, выделившись впоследствии в самостоятельную область химической науки; Н. С. Курнаков по праву является основоположником этого метода анализа.

Развитие промышленности, сельского хозяйства и других областей хозяйственной деятельности с давних времен вызывало потребность в разработке рациональных методов контроля сырья неорганического и органического происхождения, готовой промышленной и сельскохозяйственной продукции, полупродуктов, анализа почвы, удобрений, лекарственных препаратов и т. д. Эти практические запросы различных отраслей промышленности обусловили возникновение и развитие специальных видов анализа: технического—для удовлетворения запросов отдельных отраслей производства, агрохимического—для удовлетворения нужд сельского хозяйства, судебно-медицинского и токсикологического—для специальных целей судебной медицины и т. д.

Развитию технического и других видов специального анализа в дореволюционной России уделялось большое внимание М. В. Ломоносовым, В. М. Севергиным, К. К. Клаусом, Д. И. Менделеевым, А. А. Курбатовым, В. В. Марковниковым, А. П. Лидовым и многими другими выдающимися учеными нашей страны.

Особенно же широкий размах в своем развитии аналитическая химия получила в годы советской власти. Бурное развитие социа-



Чугаев Л. А. (1873—1922).

лиственной промышленности и советской науки вызвало необходимость изыскания более совершенных, высокочувствительных и точных методов анализа для научных целей и разработки наиболее быстрых, экономных и в то же время точных химико-аналитических приемов для удовлетворения запросов различных отраслей народного хозяйства. Достаточно указать на то, что в первые годы советской власти впервые в России были организованы специальные аналитические лаборатории в Физико-химическом институте имени Б. Г. Карпова и в Институте прикладной минералогии, а также был основан специальный Институт химических реактивов; в последующие годы в системе Академии наук СССР был создан

первый в мире Институт аналитической химии. Для опубликования работ по аналитической химии в СССР с 1932 г. издается специальный журнал «Заводская лаборатория», а с 1946 г., кроме того, «Журнал аналитической химии»; наряду с этим много статей по химическому анализу публикуется в «Журнале прикладной химии», «Журнале общей химии», в журнале «Успехи химии» и во всех отраслевых журналах. Работы многих советских ученых в области аналитической химии вошли в историю химии как крупнейшие достижения мировой химической науки. Так, например, в 1920—1922 гг. Н. А. Тананаевым был разработан капельный анализ, который получил широкое распространение не только в СССР, но и за границей; А. М. Дымовым и другими разработаны более совершенные методы анализа черных металлов, Ю. А. Черниковым—редких металлов, а К. А. Ненадкевичем, О. Е. Звягинцевым, Н. К. Пшеницыным—благородных металлов; И. П. Алимарин создал ряд новых методов анализа минерального сырья и, в частности, предложил микрохимические методы определения состава минералов и руд; С. И. Дьячковский разработал электрокапиллярный анализ, основанный на использовании различных скоростей движения тех или иных ионов при электролизе; Л. М. Кульберг, В. И. Кузнецов, А. К. Бабко и др. внесли большой вклад в аналитическую химию изысканием новых органических реактивов для целей неорганического анализа и разработкой теории этого вопроса; И. М. Коренман впервые применил капельный метод для анализа органических соединений; В. С. Сырокомский разработал ванадометриче-

ский метод объемного анализа; благодаря работам Е. Н. Гапона и др. усовершенствован и получил дальнейшее развитие предложенный в 1903 г. выдающимся русским ботаником М. С. Цветом адсорбционный метод анализа, который в настоящее время носит название хроматографического; Н. А. Тананаевым и другими русскими учеными впервые разработаны дробные методы анализа и т. д. Советская аналитическая химия по количеству и содержанию своих работ в настоящее время занимает первое место в мире.

§ 3. Химический и физико-химический анализ



Курнаков Н. С. (1860—1941).

Имеется два пути определения состава веществ: *химический* и *физический* (точнее, *физико-химический*). Первый путь называется химическим анализом, второй путь—физико-химическим анализом.

Х и м и ч е с к и й а н а л и з основан на том, что отдельные составные части анализируемого вещества (элементы или их соединения—радикалы) при помощи различного рода химических реакций (осаждения, нейтрализации, окисления-восстановления и т. п.) или физических факторов (электрического тока, высоких температур и т. п.), или тех и других вместе переводятся в состав такого нового вещества, которое может быть без затруднения обнаружено по своим внешним признакам простым или вооруженным глазом, т. е. визуально (при качественном анализе) или, может быть, легко доступным количественному измерению (при количественном анализе). Другими словами, все методы химического анализа основаны на превращении анализируемого вещества в новое вещество, обладающее свойствами, легко поддающимися или визуальному наблюдению (качественный анализ), или количественному определению (количественный анализ), или тому и другому вместе (качественный и одновременно количественный анализ).

Так, например, из курса общей химии известно, что ионы трехвалентного железа (Fe^{+++}) с железистосинеродистым калием ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) дают нерастворимый, интенсивно-синего цвета осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, а при очень малых концентрациях—окрашивают раствор в синий цвет.

Следовательно, если мы имеем водный раствор какого-либо вещества и проба этого раствора с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует синий

осадок, то на основании этого можно утверждать, что в растворе содержатся ионы трехвалентного железа (качественное определение). Определяя тем или иным способом количество железа (в форме $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ или в форме другого его соединения), мы можем установить весовое соотношение его в составе анализируемого вещества (количественное определение).

Отличительную лазурно-синюю окраску приобретает раствор, содержащий катионы меди (Cu^{++}), если к нему прилить избыток раствора аммиака. Следовательно, если раствор какого-либо вещества при взаимодействии его с избытком аммиака образует указанную окраску, то мы можем утверждать, что в этом растворе имеется медь в форме двухвалентных ее ионов; сравнительная же интенсивность этой окраски (которую можно установить, например, фотометрически) дает возможность судить о количестве меди в данном растворе.

Если через раствор сернокислой меди CuSO_4 пропустить постоянный электрический ток и по окончании электролиза электрод с осажженной на нем металлической медью взвесить, то по увеличению веса этого электрода можно судить о количестве меди, бывшей в растворе, а следовательно, и о концентрации в нем CuSO_4 и т. д.

Химические соединения (известного состава), при помощи которых осуществляется перевод элементов или их соединений (радикалов) в состав нового вещества, поддающегося визуальному наблюдению или количественному измерению, называются *реактивами*, а процесс этого перевода—*аналитической реакцией*.

Таким образом, при химическом анализе используются специальные (аналитические) реакции, по результатам которых судят о наличии или отсутствии данного элемента или радикала в составе анализируемого вещества (при качественном анализе) или о его количественном соотношении в составе этого вещества (при количественном анализе). В качестве подобного рода реакций служат: в качественном анализе—главным образом реакции, вызывающие образование осадков, изменение окраски растворов и выделение тех или иных газов, а в количественном анализе, кроме того, реакции нейтрализации.

Физико-химический анализ основан на изучении физических свойств анализируемой смеси веществ в целом, без нарушения химического состава этих веществ. При физико-химическом анализе определение состава смеси веществ производится по составляющим ее компонентам, на основании физических свойств этих компонентов, например:

Состав растворов—по их удельному весу или плотности (*денсиметрия*), коэффициенту преломления света (*рефрактометрия*), величине вращения поляризованного света (*поляриметрия*), по способности составных частей раствора поглощаться различного рода адсорбентами (*хроматографический анализ*), по температуре кипения и замерзания (*эбулиоскопический* и *криоскопический* способы анализа) и т. п.

Состав металлов и сплавов—по их микроструктуре (*металлографический анализ*), характеру рентгенограмм и спектрограмм (*рентгенографический и спектрографический анализ*), по изменению температуры плавления или затвердевания сплава (*термический анализ*), по твердости и текучести металлов и сплавов, по изменению их магнитных свойств и электропроводности и т. д.

Состав газовых смесей—по скорости истечения их через тонкое отверстие, по плотности, теплопроводности, измерению интерференции света при прохождении его через газовую смесь (*интерферометрический способ*), измерению положений линий масс-спектрограмм, образованных газовой смесью (*масс-спектрометрический способ*), и т. д.

Так, если образец сплава поместить в пламя электрической дуги и спектр полученных при этом паров металла сфотографировать, то по характеру спектрограммы можно судить о составе сплава.

Известно, что стронций окрашивает пламя горелки в карминово-красный цвет, а спектр его дает соответствующие этому цвету спектральные линии. Следовательно, если какую-либо соль или раствор ее при помощи платиновой проволоки внести в пламя спиртовой горелки, то по окрашиванию этого пламени можно судить о наличии или отсутствии в нем стронция; по интенсивности же спектральных линий, измеряемых специальными приборами, можно определить и примерное количество его в составе данного вещества.

Плотность азота при нормальных условиях равна 1,25 г/л, а водорода 0,09 г/л. Если измерение плотности азото-водородной смеси показало значение ее 0,38 г/л,—это будет означать, что в составе данной смеси содержится (по объему) 75% H_2 и 25% N_2 .

Физико-химический анализ возможен в том случае, если зависимость между составом смеси веществ и их свойствами заранее известна. Поэтому, определяя количественный состав веществ по их физическим свойствам (плотности, электропроводности, теплопроводности, температуре кипения и т. д.), всегда пользуются заранее составленными таблицами.

Основным содержанием курса аналитической химии является химический анализ, т. е. изучение методов определения состава веществ химическим путем. Изучение этих методов основано на знании материала неорганической химии и в то же время вызывает необходимость дальнейшего углубления и расширения этих знаний.

Благодаря удобству и скорости выполнения физико-химический анализ в настоящее время очень широко используется в промышленности для контроля производственных процессов, в научно-исследовательских лабораториях при изучении различного рода биохимических процессов, в практике агрохимического, минералогического и других видов анализа. Этот путь анализа требует знаний теоретического материала курса физической химии, вследствие чего он более глубоко изучается и осваивается главным образом студентами, специализирующимися для практической работы в аналитических лабораториях и в соответствующих отраслях промышленности.

и сельского хозяйства. Некоторые приемы физико-химического анализа (например, окрашивание пламени горелки) используются также иногда при качественном анализе и в курсе аналитической химии.

§ 4. Методы химического анализа

Методы определения состава веществ химическим путем принято классифицировать по следующим отличительным признакам: 1) по агрегатному состоянию анализируемого вещества или продуктов его превращения, 2) по количеству вещества, применяемого для анализа, и 3) по технике и характеру выполнения анализа (при качественном определении состава веществ) или по технике измерения результатов анализа (при количественном определении состава веществ).

1. По первому признаку все аналитические методы делятся на *газовый анализ*, анализ *«мокрым»* и анализ *«сухим»* путем. В основе этих методов анализа лежит признак того, в каком агрегатном состоянии анализируется данное вещество или смесь веществ.

Газовый анализ имеет дело с исследованием газообразных веществ. Этот вид анализа под наименованием *газометрические методы* применяется главным образом при количественном исследовании состава газовых смесей.

Определение состава веществ из их растворов носит название анализа *«мокрым» путем*; если же это определение состава веществ производится в твердом их виде,—такой анализ называется *«сухим»*. Термины *«мокрый»* и *«сухой»* анализы, как правило, употребляются в практике исследования только качественного состава веществ; при количественном анализе эти термины обычно не употребляются. Анализ веществ *«мокрым»* путем является наиболее распространенным по сравнению с анализом *«сухим»* путем. Поэтому в курсе аналитической химии рассматриваются почти исключительно химические методы анализа *«мокрым»* путем. *«Сухой»* путь анализа используется главным образом в геологических полевых исследованиях качественного и полуколичественного состава минералов и руд. Чаще всего этот путь используется в виде следующих трех способов анализа: а) испытание смоченного соляной кислотой вещества на окрашивание пламени спиртовой горелки, б) получение окрашенных стекол (*«перлов»*) на ушке платиновой проволоки при сплавлении порошка анализируемого вещества с бурой или однозамещенным фосфорнокислым натрием и в) получение металлических *«корольков»* при прокаливании испытуемого образца на угле с помощью паяльной трубки.

2. В зависимости от того, в каких количествах берется проба того или иного вещества для определения его состава, различают 4 вида химического анализа: *макроанализ*, *микроанализ*, *полумикроанализ* и *ультрамикроскопический анализ*.

При *макроаналитических* методах для анализа берется сравнительно большое количество веществ (около 0,5—1,0 г) и готовится 0,5—1,0-нормальный раствор его. Аналитические реак-

ции при этом выполняются обычно в пробирках, с 2—5 мл указанного раствора, в связи с чем макрометод часто называют также «пробирочным анализом».

При *микроаналитических* методах проба анализируемого вещества берется примерно в 100 раз, а при *ультрамикроскопических* методах—в 1000 раз меньше, чем при макроанализе. Выполнение аналитических реакций при этих способах производится на фильтровальной бумаге, предметном стекле и фарфоровой пластинке с одной-двумя каплями анализируемого раствора. Указанные способы определения состава веществ носят также название *капельного метода*. Довольно часто при капельном анализе (а иногда и при макроанализе) для распознавания формы образующихся осадков, а следовательно, и определения их состава применяется микроскоп или лупа с сильным увеличением. Этот прием или способ микроанализа называется *микрористаллоскопическим* методом и применяется почти исключительно при определении качественного состава веществ.

Полумикроанализ занимает промежуточное положение между макро- и микроаналитическими методами; количество вещества, применяемое при этом методе анализа, примерно в 20—25 раз меньше по сравнению с количеством его, расходуемым при макрометодах.

3. Для практического выполнения любого анализа требуется специальная аппаратура и приборы. Так, например, для определения качественного состава веществ макроаналитическим путем требуются главным образом пробирки и воронки для фильтрования, а для выполнения анализа полумикро- и микроспособами—специальные, малого размера пробирки, капельницы, предметные стекла, специальные центрифуги для отделения осадков, иногда микроскоп и т. д.

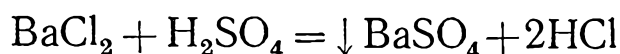
В соответствии с этим по технике выполнения все эти виды качественного анализа, как уже нами отмечалось, и носят названия: «пробирочный», капельный, микрористаллоскопический анализ и т. п.

По характеру количественного измерения получаемых результатов химического анализа все методы определения состава веществ делятся на *весовой* и *объемный анализы*. Объемный анализ в свою очередь включает в себя три типа методов анализа: 1) *титрометрические* методы, которые в практике химического анализа именуются собственно объемным анализом или просто объемным анализом, 2) *физико-химические* методы анализа и 3) *газометрические* методы анализа.

Весовой анализ основан на том, что определяемый элемент (радикал) тем или иным способом переводится в состав нового, практически нерастворимого вещества, которое после соответствующей обработки (фильтрования, промывания и т. д.) взвешивается и по весу осадка, стехиометрическим путем, рассчитывается количество искомого элемента (радикала), а отсюда определяется и

количественный состав вещества. Если выделение того или иного элемента из состава анализируемого вещества производится электрическим током (электролиз), — этот метод анализа носит название *электровесового анализа* или *электроосаждения*.

Так, например, если из 50 мл раствора BaCl_2 (мол. вес 208,3) при действии на него серной кислотой получено при взвешивании 1,167 г BaSO_4 (мол. вес 233,4):



это будет означать, что в 100 мл анализируемого раствора содержится

$$\frac{1,167 \cdot 208,3 \cdot 100}{233,4 \cdot 50} = 2,083 \text{ г BaCl}_2$$

или в 1 л:

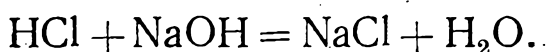
$$\frac{2,083 \cdot 1000}{208,3 \cdot 50} = 0,2 \text{ мол BaCl}_2.$$

Если вес платинового электрода (катода) до электролиза сернокислой меди CuSO_4 (мол. вес 159,6) был равен 10,3500 г, а после электролиза вес его с осажденной на нем медью увеличился до 10,4705 г, — это будет означать, что при электролизе ($\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \downarrow \text{Cu}$) из раствора выделилось $10,4705 - 10,3500 = 0,1205$ г Cu (ат. вес 63,6), которые эквивалентны $\frac{0,1205 \cdot 159,6}{63,6} = 0,302$ г CuSO_4 или:

$$\frac{0,1205 \cdot 249,7}{63,6} = 0,471 \text{ г медного купороса CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O (мол. вес 249,7)}.$$

Объемный анализ (титрометрический) основан на применении так называемых титрованных растворов, т. е. таких растворов, которые имеют точно известную концентрацию реактива, принимающего участие в данной аналитической реакции. С помощью специальных измерительных приборов (бюреток) эти титрованные растворы постепенно приливаются к раствору точного объема или точной навески исследуемого вещества до тех пор, пока не прекратится между ними химическое взаимодействие. Конец химического взаимодействия (окончание реакции) узнается по изменению окраски присутствующего в растворе индикатора (*индикаторный способ*) или же, в очень редких случаях, по окончании образования осадков, если оно имеет место при данной реакции (*безиндикаторный способ*). По окончании реакции измеряется объем израсходованного титрованного раствора и по нему стехиометрическим путем определяется количество элемента или вещества в исследуемом растворе.

Так, например, к 25 мл соляной кислоты (мол. вес $\text{HCl} = 36,47$) в присутствии какого-либо индикатора (например, метилоранжа) постепенно приливают из бюретки раствор едкого натра (мол. вес 40,01), концентрация которого равна 0,1 мол/л (4,001 г/л):



В момент перехода окраски раствора из красной в желтую (момент окончания реакции) приливание NaOH прекращают. При этом по делениям бюретки отмечают, что прилито было этого раствора 25,5 мл. Отсюда определяют концентрацию HCl в анализируемом растворе, которая составит $\frac{0,1 \cdot 25,5}{25} = 0,102 \text{ мол/л}$ или:

$$\frac{0,102 \cdot 36,47 \cdot 100}{1000} = 0,372 \text{ г HCl в } 100 \text{ мл раствора.}$$

К *физико-химическим методам* анализа относятся такие методы объемного анализа, при которых результаты химического взаимодействия веществ узнаются измерением изменения тех или иных физических констант раствора. Так, например, в очень многих случаях окончание реакции можно легко и наиболее точно определить не индикаторным способом, а при помощи измерения изменения электропроводности раствора (*кондуктометрический способ*) или потенциала платинового электрода, опущенного в этот раствор (*потенциометрический способ*) и т. п.; измерением интенсивности окраски растворов, получающейся в результате химического взаимодействия одних веществ с другими веществами, можно определить концентрацию этих веществ (*колориметрический способ*); если реагирующие вещества образуют осадок, то незначительные их концентрации можно определять измерением степени мутности раствора, получающейся в результате химического взаимодействия этих веществ (*нефелометрический способ*); измерение силы тока в зависимости от изменения применяемого напряжения во время электролиза исследуемого раствора на ртутном электроде дает возможность судить как о качественном составе этого раствора, так и о концентрации данного вида ионов в нем, так как каждый вид ионов имеет определенный, свойственный только ему восстановительный потенциал (*полярографический способ*) и т. д.

Примечание. Физико-химический анализ (см. предыдущий параграф) и физико-химические методы анализа (химического) как по своему выполнению, так и по измерительной технике тождественны друг другу. Однако разница между тем и другим анализом, как это следует из определения этих двух понятий, заключается в том, что при физико-химическом анализе состав анализируемого вещества (сложного и главным образом смешанного) определяется изучением его физических свойств без нарушения химического состава этого вещества, т. е. без химического взаимодействия его с другими веществами; при физико-химических же методах анализа (химического) состав анализируемого вещества определяется путем изучения изменения физических свойств растворов этого вещества (измерения изменений тех или иных физических констант) в процессе химического взаимодействия его с другими веществами.

Таким образом, в основе физико-химического анализа лежит изучение следующей зависимости для анализируемого вещества (системы): состав — физические свойства; в основе же физико-химических методов анализа (химического) лежит: или 1) изучение зависимости между составом и физическими свойствами продуктов превращения анализируемого вещества при данной аналитической реакции, или 2) измерение изменения тех или иных физических свойств изучаемой системы в процессе химического превращения анализируемого вещества при данной аналитической реакции.

Все приемы и методы физико-химического и химического анализа, в основе которых лежат электрохимические явления в анализируемой системе (электровесовой анализ, кондуктометрический, потенциометрический и полярографический способы, изучение электропроводности твердых тел при физико-химическом анализе и т. д.), объединяются обычно под общим названием—*электрохимические методы анализа*; все приемы и методы анализа, в основе которых лежат явления испускания или поглощения света анализируемым веществом или продуктами его реакции (спектральный анализ, колориметрический, нефелометрический, интерферометрический, поляриметрический, рефрактометрический способы анализа и т. п.), называются *оптическими методами анализа*.

Газометрический анализ основан на том, что тот или иной газ из состава анализируемой газовой смеси избирательно поглощается твердым или жидким поглотителем и по уменьшению объема газа определяется количество его в данной смеси (*абсорбционнометрический* способ анализа). Иногда при газометрическом анализе, наоборот, измеряется количество газа (по объему), полученного в результате того или иного метода химического анализа (*газообъемный анализ*).

П р и м е ч а н и е. Понятие «газометрический анализ» относится только к количественному определению состава веществ, «газовый анализ» — к определению состава только газовых смесей, включая и качественный их анализ.

Часть I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ГЛАВА I

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

§ 1. Растворы и выражения их концентрации

Растворами называются такие дисперсные системы, в которых частицы растворенного вещества находятся в состоянии молекулярного раздробления. Размер таких частиц в растворе не превышает 1 миллимикрона ($m\mu$). Подобные системы носят также название *молекулярных* или *истинных растворов* в отличие от так называемых (по устаревшей терминологии) *коллоидных растворов*¹, в которых диспергированные частицы представляют собой молекулярные скопления размером от 1 до 100 $m\mu$.

В аналитической химии преимущественное значение имеют водные растворы твердых веществ.

Растворы бывают насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные; кроме того, в практике различают концентрированные и разбавленные (слабые) растворы.

Насыщенными называются такие растворы, в которых при данных условиях растворяемое вещество без нарушения устойчивости системы в раствор больше не переходит.

Ненасыщенными называются такие растворы, в которых при данных условиях еще можно растворить некоторое количество данного вещества, не нарушая устойчивости системы.

Пересыщенными называются такие растворы, в которых при данных условиях растворено вещества больше предела его насыщения; пересыщенные растворы относятся к числу неустойчивых дисперсных систем.

¹ По современной терминологии неистинные (коллоидные) растворы носят название коллоидного состояния вещества.

Концентрированными растворами в практике называют такие растворы, в которых содержится очень много растворенного вещества.

Разбавленные растворы—это такие растворы, в которых содержится небольшое количество растворенного вещества.

Концентрированные растворы могут быть насыщенными и ненасыщенными и, наоборот, насыщенные растворы могут быть и слабыми. Так, например, насыщенный раствор сернокислого кальция является слабым раствором, так как он содержит только 0,2 г CaSO_4 в 100 г раствора, а 40-процентный раствор азотистокислого натрия является концентрированным, но не насыщенным, так как в насыщенном его растворе при нормальных условиях может содержаться не 40 г, а ~ 50 г NaNO_2 на 100 г раствора.

Не очень концентрированные растворы в практике иногда называют *крепкими* растворами.

Количество вещества, содержащегося в его насыщенном растворе, определяет *растворимость* данного вещества при данных условиях. Растворимость твердых и жидких веществ выражают обычно в граммах на 100 г или на 100 мл, или на 1 л раствора, а также в молях на 1 л раствора; в случае газов растворимость, как правило, выражают в см^3 газа на 1 л растворителя.

Растворимость веществ зависит от их природы, от природы растворителя и от температуры.

При этом, как правило, наблюдаются следующие общие закономерности растворимости веществ, выраженные старинным, найденным на опыте правилом «подобное растворяется в подобном»:

1. Те вещества, молекулы которых неполярны и образованы за счет ковалентной или близкой к ней полярно-ковалентной связи, в жидком состоянии смешиваются друг с другом, т. е. растворяются одно в другом в любых соотношениях. При этом между растворенными молекулами и молекулами растворителя в большинстве случаев химического взаимодействия не происходит, а при растворении получаются, как принято выражаться, простые физические смеси. К такого рода растворам относятся: бензол—толуол, жидкие азот—кислород—окись углерода, жидкие углеводороды и т. п.

2. Если молекулы растворителя полярны, а молекулы растворенного вещества неполярны или наоборот, то последние обычно мало растворимы в подобного рода растворителях, например бензол—вода, углеводороды—вода, хлористый натрий—бензол и т. п.

3. Все вещества, молекулы которых образованы по типу ионной или близкой к ней полярно-ионной связи, в большинстве своем сравнительно хорошо растворимы в полярных жидкостях. При этом растворимость таких веществ тем больше, чем больше дипольный момент молекулы растворителя. Так, например, хлористый натрий, аммиак, едкие щелочи, хлористый водород, минеральные кислоты и т. п., молекулы которых образованы или по типу ионной связи, или обладают сравнительно высоким дипольным моментом, очень хорошо растворимы в воде, молекулы которой также полярны.

4. Если между молекулами растворителя и растворенного вещества возникает водородная связь, то такие вещества обычно смешиваются друг с другом в любых отношениях, например вода-спирты и кислоты жирного ряда, смеси спиртов и т. п.

С повышением температуры растворимость твердых и жидких тел, как правило, увеличивается, а газообразных уменьшается.

Следует, однако, иметь в виду, что из этих правил имеются и исключения.

При растворении твердых солей в воде молекулы последней с частицами соли образуют гидраты. Эти соли при выпадении в осадок часто выделяются в форме кристаллогидратов. Количество молекул кристаллизационной воды в кристаллогидратах зависит от природы соли и от температуры кристаллизации. Однако максимальное количество этих частиц в большинстве случаев определяется количеством незанятых («открытых») электронных пар в молекуле растворенной соли. Так, например, молекулы CaCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и т. п. кристаллизуются не более чем с 6 молекулами воды; молекулы Na_2SO_4 , K_2CrO_4 и т. п. — с 10 молекулами воды, а молекулы MgSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 и т. п. — с 7 молекулами воды и т. д. Действительно, рассматривая строение этих молекул с точки зрения внешних электронных слоев, можно заметить, что в молекулах типа CaCl_2 имеется 6 «свободных» электронных пар, в молекулах типа Na_2SO_4 — 10 «свободных» электронных пар, а в молекулах типа MgSO_4 — тоже 10 «свободных» пар, из которых 4 пары как бы «закрыты» ионом магния (Mg^{++}), вследствие чего эти пары имеют ослабленную координативную связь, равноценную по своей силе одной электронной паре «незакрытого» атома кислорода в молекуле MgSO_4 .

Схематически строение подобных кристаллогидратов можно изобразить, как показано на рисунке 1.

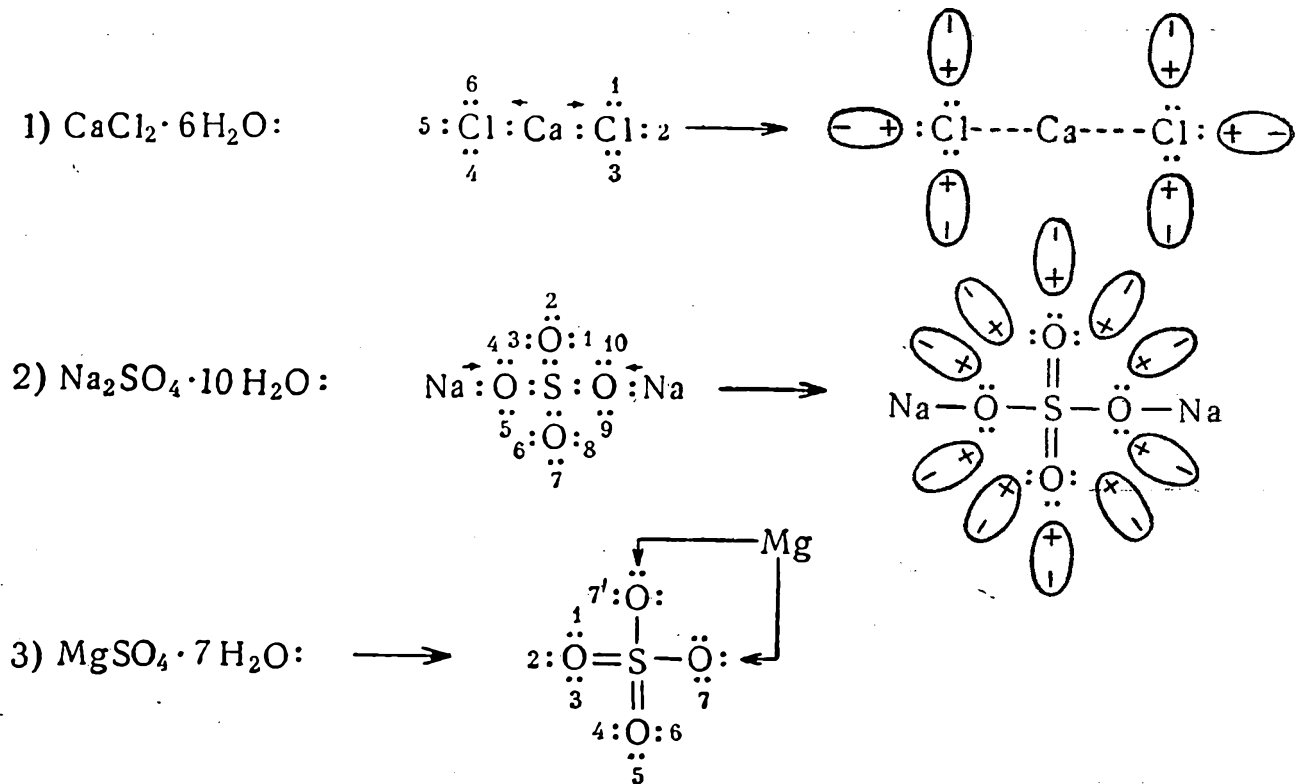


Рис. 1. Схемы строения кристаллогидратов.

Ближайшее рассмотрение этого вопроса показывает, что количество частиц кристаллизационной воды в составе того или иного кристаллогидрата в боль-

шинстве случаев подчиняется закономерностям, приведенным в таблице 1, обозначения в которой следующие¹:

I II III
Me, Me и Me — соответственно атом одновалентного, двухвалентного и трехвалентного металла,
I II III
An, An и An — соответственно одноосновный, двухосновный и трехосновный кислотные остатки.

Таблица 1

Состав наиболее распространенных кристаллогидратов, образующихся при обычных условиях ($\pm 20^{\circ}\text{C}$)²

Состав соли ³	Количество частиц кристаллизационной воды, входящей в состав кристаллогидратов этой соли	Примеры кристаллогидратов
I I Me An и III III Me An	2H ₂ O (иногда 3H ₂ O и 1H ₂ O)	LiCl·2H ₂ O (−20°); LiCl·H ₂ O (+18°,5) LiBr·2H ₂ O LiJ·3H ₂ O NaBr·2H ₂ O (−23°,5); NaBr·3H ₂ O (−28°) NaJ·2H ₂ O KF·2H ₂ O AlPO ₄ ·2H ₂ O, FePO ₄ ·2H ₂ O FeAsO ₄ ·2H ₂ O
I II Me ₂ An	10H ₂ O (в отдельных случаях 7H ₂ O и 5H ₂ O)	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O Na ₂ CrO ₄ ·10H ₂ O Na ₂ SeO ₄ ·10H ₂ O Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O Na ₂ MoO ₄ ·10H ₂ O Na ₂ WO ₄ ·10H ₂ O Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O

¹ Вполне естественно, что из правил, приведенных в таблице 1, имеются исключения, на которых мы здесь не останавливаемся, так как этот вопрос выходит за пределы курса аналитической химии.

² При более высоких температурах все соли обычно кристаллизуются с меньшим содержанием кристаллизационной воды, а при более низких температурах содержание кристаллизационной воды в некоторых из них увеличивается. Однако максимальное количество молекул воды, как правило, не превышает числа незанятых («открытых») электронных пар у атомов молекулы соответствующей соли (см. рис. 1).

³ Соли K, NH₄, Rb, Cs, Pb, Ag и Hg при нормальных условиях в большинстве случаев кристаллогидратов не образуют; исключение составляют K₂CO₃·1,5 H₂O (при −6°,3 C), HgNO₃·H₂O, Pb(CH₃COO)₂·3H₂O и некоторые другие соли.

Состав соли	Количество частиц кристаллизационной воды, входящей в состав кристаллогидратов этой соли	Примеры кристаллогидратов
I III $Me_3 An$ и I III II $Me Me An_2$ (двойные соли)	$12H_2O$ (для некоторых двойных солей $24H_2O$)	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$; $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$; $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $Li_3PO_4 \cdot 12H_2O$; $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$
II I $Me An_2$ III I $Me An_3$	$6H_2O$ (в некоторых случаях $9H_2O$, $8H_2O$, $4H_2O$ и $2H_2O$)	$MgCl_2 \cdot 8H_2O$; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $MnCl_2 \cdot 6H_2O (-10^\circ)$; $MnCl_2 \cdot 4H_2O (-2^\circ)$ $CaCl_2 \cdot 6H_2O (-55^\circ)$; $CaCl_2 \cdot 4H_2O (+20^\circ)$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $CoCl_2 \cdot 6H_2O (-22^\circ, 8)$; $CoCl_2 \cdot 4H_2O (+48^\circ, 3)$ $SrBr_2 \cdot 6H_2O$; $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $CdBr_2 \cdot 6H_2O$; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $CuCl_2 \cdot 6H_2O$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; $FeJ_2 \cdot 4H_2O$ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; $MnJ_2 \cdot 4H_2O$ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $AlJ_3 \cdot 6H_2O$ $AlBr_3 \cdot 6H_2O$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O (-55^\circ)$ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
II II $Me An$ и I II II $Me_2 Me An_2$ (двойные соли)	$7H_2O$ (в некоторых случаях $6H_2O$ и $5H_2O$)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ $MnSO_4 \cdot 7H_2O (-11^\circ)$; $MnSO_4 \cdot 5H_2O (+8^\circ, 6)$ $NiSO_4 \cdot 7H_2O (-3^\circ, 4)$; $NiSO_4 \cdot 6H_2O (+30^\circ, 7)$ $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (исключение) $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
II III $Me_3 An_2$	$8H_2O$ (иногда $6H_2O$)	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
III II $Me_2 An_3$	$18H_2O$ (иногда $9H_2O$)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

Прочность связи кристаллизационной воды в кристаллогидратах зависит от природы вещества. Из состава одних кристаллогидратов она удаляется довольно легко на воздухе («выветривается»), из состава других — только при повышенной температуре, а из состава третьих — при температурах только выше 100°C . Поэтому, если необходимо приготовить раствор какого-либо вещества точной концентрации и это вещество представляет собой кристаллогидрат, то всегда это вещество следует брать свежее перекристаллизованным, так как только при этом условии имеется гарантия в том, что в нем содержится должное количество кристаллизационной воды и навеска для приготовления раствора определенной концентрации будет взята правильно. При этом, чем устойчивее кристаллогидрат, тем точнее будет приготовлена концентрация раствора по отношению к произведенному при этом расчету. Это обстоятельство играет исключительно важную роль при количественном химическом анализе.

Количество вещества, растворенного в определенном количестве растворителя, называется концентрацией раствора. Способы выражения концентрации растворов служат: *процентные* (весовые и объемные), *молярные*, *моляльные*, *нормальные* и *мольно-процентные* концентрации.

Процентные концентрации (%) выражают собой количество граммов вещества, содержащегося в 100 г раствора (*весовые процентные концентрации*). Так, например, в 100 г 10-процентного раствора NaCl содержится 10 г NaCl и 90 г воды, а в 25-процентном растворе его — 25 г NaCl и 75 г воды и т. д. В случае жидких растворенных веществ процентные концентрации обычно выражают собой количество миллилитров этого вещества в 100 мл раствора (*объемно-процентные концентрации*). Так, например, если имеется 10-процентный раствор спирта в воде, то это означает, что в каждой 100 мл этого раствора содержится 10 мл спирта и 90 мл воды¹; для приготовления 20-процентного (по объему) водного раствора глицерина каждые 20 мл последнего следует смешивать с 80 мл воды и т. д.

Молярные концентрации (М) выражают собой количество молей вещества, содержащегося в 1 л раствора. Так, например, если мы говорили, что имеется 2-молярный раствор HCl, это означает, что в 1 л данного раствора содержится 2 моля или: $35,5 \cdot 2 = 71$ г HCl.

Моляльные концентрации выражают собой количество молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, например, для того чтобы приготовить 0,2-моляльный раствор йодистого калия в спирте, необходимо растворить $0,2 \cdot 166 = 33,2$ г KI в 1000 г или: $1000 : 0,8 = 1250$ мл спирта².

¹ Следует иметь в виду, что при смешении некоторых жидкостей объем смеси бывает не равен сумме объемов смешанных жидкостей. Однако и в этом случае в 100 мл смеси объемное соотношение смешанных жидкостей также сохраняется постоянным.

² 0,8 — удельный вес спирта.

Нормальные (н.) или грамм-эквивалентные концентрации (г-эquiv/л, или Э/л) выражают собой количество грамм-эквивалентов данного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Так, например, 0,5-нормальный раствор едкого кали содержит в 1 л его 0,5 грамм-эквивалентов, т. е. $0,5 \cdot 56,1 = 28,05$ г KOH; 2-нормальный раствор серной кислоты содержит в 1 л 2 грамм-эквивалента, или $49 \cdot 2 = 98$ г H₂SO₄ и т. д.

Мольно-процентные концентрации (%-мол) выражают собой процентное соотношение числа молей растворенного вещества и растворителя. Так, например, в 100 г 48-процентного (по весу) раствора метилового спирта в воде содержится 48 г CH₃OH и 52 г H₂O. Это составит (мол. вес CH₃OH = 32, мол. вес H₂O = 18):

$$\frac{48}{32} = 1,5 \text{ мол CH}_3\text{OH} \text{ и } \frac{52}{18} = 2,9 \text{ мол H}_2\text{O}.$$

Следовательно, всего в 100 г указанного раствора содержится $(1,5 + 2,9) = 4,4$ мол спирта и воды, из которых на долю спирта приходится $\frac{1,5 \cdot 100}{4,4} = 34,1\%$ -мол, а на долю воды — $\frac{2,9 \cdot 100}{4,4} = 65,9\%$ -мол.

Таким образом, в 48-процентном растворе (по весу) спирта в воде содержится мольных процентов: спирта 34,1%-мол и воды 65,9%-мол, или мольных долей: CH₃OH — 0,341 и H₂O — 0,659.

Если имеется раствор смеси азотной и серной кислот в воде с содержанием 32% HNO₃ и 49% H₂SO₄, то концентрация его в мольных процентах определится следующим образом:

$$\text{HNO}_3 \text{ в растворе содержится } \frac{32}{63} = 0,508 \text{ мол}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \frac{49}{98} = 0,500 \text{ мол}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \frac{100 - (32 + 49)}{18} = 1,060 \text{ мол}$$

$$\text{Всего ... } 2,068 \text{ мол}$$

Отсюда концентрация раствора в мольных процентах или в мольных долях определится:

$$\text{HNO}_3 = \frac{0,508 \cdot 100}{2,068} = 24,57\% \text{-мол, или } 0,2457 \text{ мол. доли,}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{0,500 \cdot 100}{2,068} = 24,13\% \text{-мол, или } 0,2413 \text{ мол. доли,}$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{1,060 \cdot 100}{2,068} = 51,30\% \text{-мол, или } 0,5130 \text{ мол. доли.}$$

Из упомянутых выражений концентрации растворов в обыденной жизни (в быту, торговле, изготовлении лекарственных препаратов и т. п.) наиболее распространенными являются процентные их выражения, так как последние являются наиболее доступными

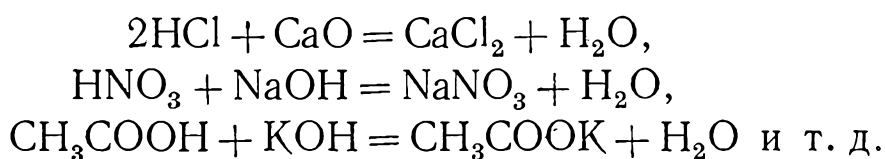
в понимании для работника любой профессии, даже не знакомого с основами химии и не имеющего специальной подготовки по элементарной математике. Однако в лабораторной и расчетно-технологической практике процентные выражения концентрации веществ являются чрезвычайно неудобными для проведения различного рода вычислений результатов химического взаимодействия веществ. Это станет вполне понятным, если учесть, что в любой химической реакции все вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, т. е. кратными величинами числа молей реагирующих веществ. Поэтому при изучении химических процессов и различного рода вычислительных работах по ним практически наиболее удобными и простыми выражениями концентрации растворов являются молекулярные их концентрации (молярные, нормальные и др.). Из них молярные и мольно-процентные концентрации употребляются главным образом для расчета технологических процессов. Моляльными концентрациями в практике пользуются сравнительно редко.

В химических анализах и в научных исследованиях, в особенности при количественном определении состава веществ, преимущественное применение находят нормальные или грамм-эквивалентные концентрации растворов. Поэтому в следующем параграфе на этом выражении концентраций мы остановимся более подробно.

§ 2. Понятие о грамм-эквиваленте

Грамм-эквивалентом (*г-экв*) или грамм-эквивалентным весом (*г-экв* вес) называется такое количество данного вещества в граммах, которое равноценно (эквивалентно)¹ в данной реакции 1 *г-атому* водорода, или, точнее, одной кислородной единице, выраженной в граммах.

Так, например, молекулы всех одноосновных кислот (HCl, HNO₃, CH₃COOH и т. п.) содержат в своем составе только по 1 атому водорода, способного замещаться на металл. Следовательно, при реакциях обмена в 1 *г-мол* этих кислот вступает в химическое взаимодействие с другими веществами 1 *г-атом* водорода:

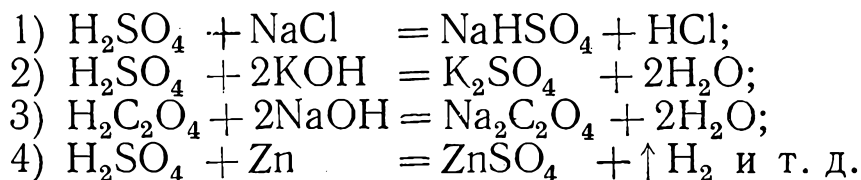


Отсюда следует, что грамм-эквивалентный вес этих кислот в подобного рода реакциях будет равен их молекулярному весу (1 *мол*), а именно: грамм-эквивалентный вес соляной кислоты HCl

¹ Эквивалент в переводе на русский язык означает равноценный; эквивалент—понятие относительное; оно означает собой такое количество данного вещества, вступающего в химическое взаимодействие при данной реакции, которое равноценно одной кислородной единице.

равен 36,5 г, азотной кислоты HNO_3 —63 г, уксусной кислоты CH_3COOH —60 г и т. д.

Двухосновные кислоты, вступая в химическое взаимодействие с другими веществами, могут обменивать или замещать в своих молекулах один или два атома водорода, например:

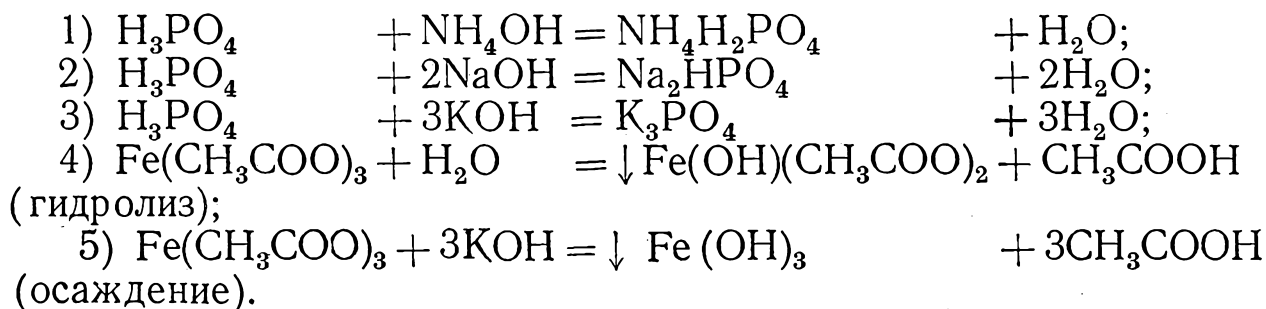


Следовательно, в первой из этих реакций грамм-эквивалентный вес серной кислоты будет равен ее молекулярному весу, т. е. 98 г, так как здесь только один атом водорода молекулы H_2SO_4 участвует в обменном разложении. Во второй, третьей и четвертой реакциях грамм-эквивалентный вес серной и, соответственно, щавелевой кислот равен их молекулярному весу, деленному на два, так как в этих реакциях на каждый грамм-атом взаимодействующего водорода приходится по 0,5 мол реагирующих кислот.

Для трехосновных кислот (H_3PO_4 , H_3AsO_4 и т. п.), когда в реакциях обмена или замещения принимают участие все три атома водорода их молекул, грамм-эквивалентный вес этих кислот будет равен их молекулярному весу, деленному на три; если же при химическом взаимодействии этих кислот в обмене участвуют 2 атома водорода,—грамм-эквивалентный вес их равен молекулярному весу, деленному на два, и т. д.

Отсюда вполне естественно, что грамм-эквивалентный вес всех одноосновных гидроокисей (щелочей, NH_4OH и т. п.), а также солей одновалентных металлов одноосновных кислот (KCl , KNO_3 , NaCl и т. п.) будет также равен их молекулярному весу, т. е. 1 мол; грамм-эквивалентный вес оснований и солей двухвалентных металлов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , ZnSO_4 и т. п.), а также солей одновалентных металлов двухосновных кислот (Na_2SO_4 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и т. п.) будет равен или их молекулярному весу, или молекулярному весу, деленному на два, в зависимости от рода реакции.

Рассмотрим, например, химическое взаимодействие фосфорной кислоты (мол. вес = 98) и уксуснокислого железа (мол. вес = 232,5) с различными веществами:



В первой реакции только один атом водорода фосфорной кислоты вступил в обменное разложение с NH_4^+ -ионами. Следовательно,

грамм-эквивалентный вес этой кислоты в данной реакции равен ее молекулярному весу, т. е. 98 г.

Во второй реакции грамм-эквивалентный вес этой кислоты равен $98 : 2 = 49$ г, а в третьей реакции— $98 : 3 = 32,7$ г.

В четвертой реакции грамм-эквивалентный вес уксуснокислого железа равен его молекулярному весу, т. е. 232,5 г, а в пятой — $232,5 : 3 = 77,5$ г.

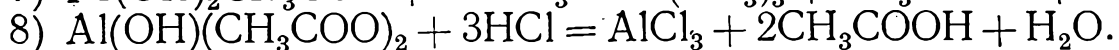
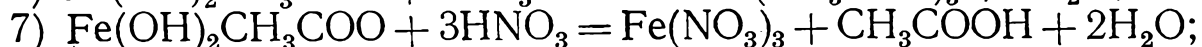
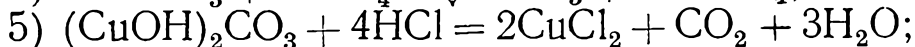
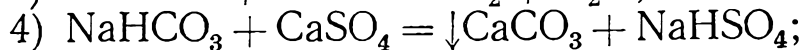
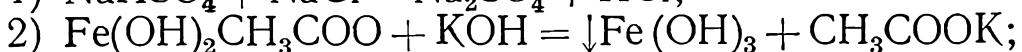
Следовательно, для того чтобы определить грамм-эквивалентный вес данного вещества при реакциях обмена, необходимо разделить молекулярный вес:

кислоты—на количество атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл;

основания—на количество в нем гидроксильных OH —групп, замещенных в данной реакции другими атомами или группами;

средней соли—на количество входящих в ее состав атомов металла, замещенных в данной реакции атомами другого элемента или другими радикалами и умноженных на валентность этого металла;

кислой или основной соли—на количество замещаемых в ней атомов водорода, или, соответственно, OH —групп, если эти соли участвуют в данной реакции как кислоты или, соответственно, как основания; если же у этих солей при данной реакции обмениваются атомы металла, то грамм-эквивалентный вес их определится аналогично средней соли; в случае замещения всех радикалов молекулы основной или кислой соли другими радикалами грамм-эквивалентный вес их для данного химического взаимодействия будет определяться суммой валентностей замещенных радикалов. Так, например:



В реакциях 1—3 грамм-эквивалентный вес NaHSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CH_3COO и CuOHCl равен их молекулярному весу; в реакциях 4—6 грамм-эквивалентный вес бикарбоната натрия, основной углекислой меди и основной углекислой соли железа равен их молекулярному весу, деленному на два; в реакциях 7—8 грамм-эквивалентный вес основных солей уксуснокислого железа и алюминия равен их молекулярному весу, деленному на три.

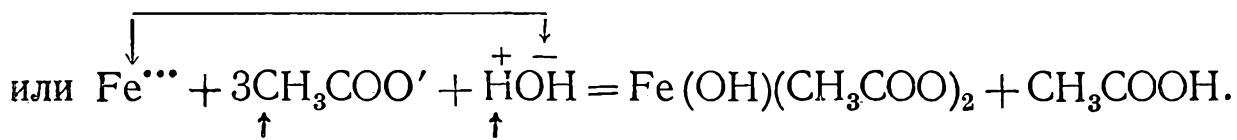
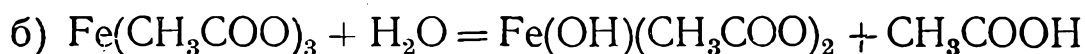
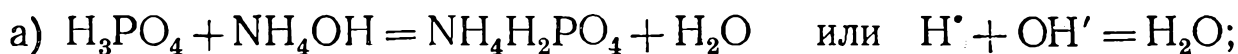
Таким образом, грамм-эквивалентный вес каждого вещества зависит от его природы, а также от природы взаимодействующих с ним веществ и очень часто от условий, при которых протекает это взаимодействие.

При химическом взаимодействии сильных кислот со щелочами происходит, как правило, полное замещение всех атомов водорода

кислоты на металл, следовательно, и гидроксильных групп щелочи на кислотный остаток. Поэтому при обменных реакциях грамм-эквивалентный вес подобного рода кислот и оснований принимают обычно равным их молекулярному весу, деленному: в случае кислот — на их основность, а в случае щелочей — на число входящих в их состав гидроксильных групп. То же самое относится к солям сильных кислот и сильных оснований, для которых грамм-эквивалентный вес, как правило, принимают равным их молекулярному весу, деленному на произведение количества входящих в их состав атомов металла и валентности последнего.

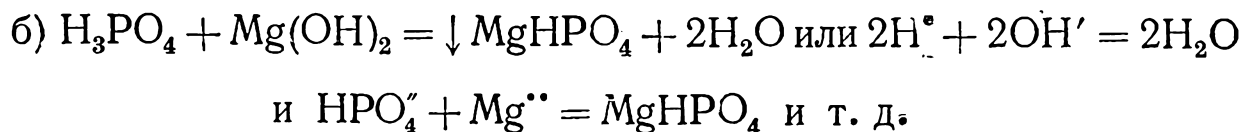
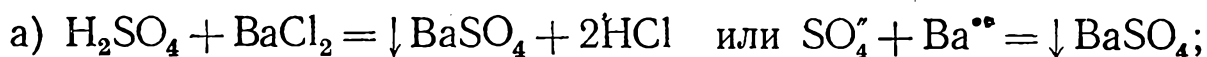
Рассматривая грамм-эквивалентный вес вещества с точки зрения электронной теории, значение его следует определять количеством одноименных зарядов тех или иных частиц данного вещества, вступающих во взаимодействие при данной реакции обмена с частицами другого вещества, а именно:

1. Грамм-эквивалентный вес любого вещества будет равен его молекулярному весу в том случае, когда одна из одноименно заряженных частиц этого вещества взаимодействует при данных условиях только с одной из однозарядных частиц другого вещества, например:



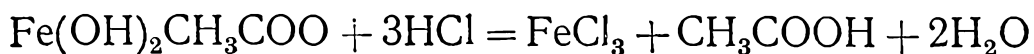
В этих реакциях грамм-эквивалентный вес реагирующих веществ (H_3PO_4 , NH_4OH и $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) равен их молекулярному весу, так как в каждой из них образующиеся ионы химически взаимодействуют между собой зарядом, равным единице.

2. Если каждый из ионов реагирующего вещества вступает в химическое взаимодействие с двумя однозарядными ионами или одним двухзарядным ионом другого вещества, то грамм-эквивалентный вес этих веществ равен половине их молекулярного веса, например:



Если одноименно заряженные частицы реагирующего вещества, вступая в химическое взаимодействие с противоположно заряженными частицами другого вещества, имеют заряд, в общей сумме

равный трем, то грамм-эквивалентный вес этого вещества равен его молекулярному весу, деленному на три. Например, в реакции



или, что то же,



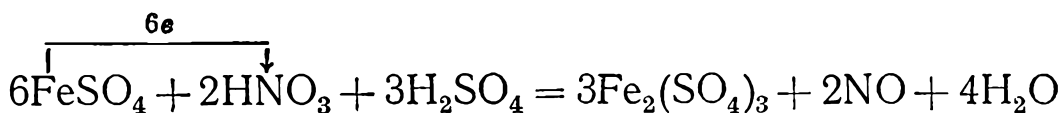
и



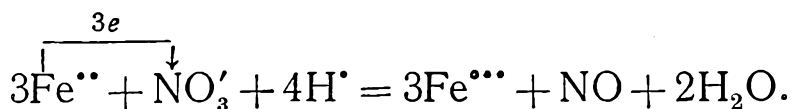
грамм-эквивалентный вес основной уксуснокислой соли железа равен $148,9:3 = 49,6$.

В случае окислительно-восстановительных реакций грамм-эквивалентный вес данного вещества определяется количеством электронов отданных или, соответственно, принятых частицей (атомом, ионом) этого вещества при данном химическом взаимодействии с частицами другого вещества. При этом грамм-эквивалентный вес вещества всегда равен его молекулярному весу, деленному на количество отданных или принятых электронов одной молекулой окисленного или восстановленного вещества. Например:

1. При окислении двухвалентного железа азотной кислотой:



грамм-эквивалентный вес азотной кислоты равен ее молекулярному весу, деленному на три ($63:3 = 21$), так как 1 молекула HNO_3 , восстанавливаясь до NO , принимает от двухвалентного железа 3 электрона:

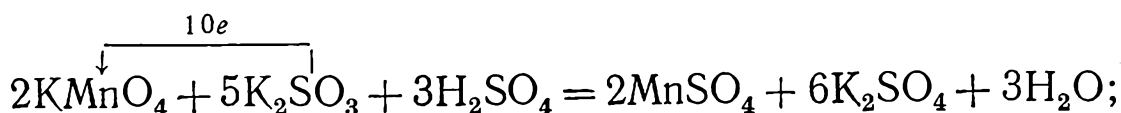


2. Грамм-эквивалентный вес двуххромовокислого калия при взаимодействии его с йодистым калием в кислой среде равен его молекулярному весу, деленному на шесть, т. е. 49,03 г:

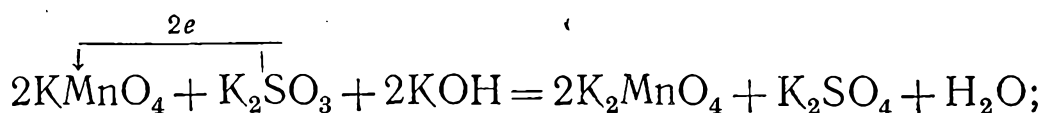


3. Каждая молекула марганцовокислого калия (мол. вес = 158,0) при взаимодействии его с тем или иным восстановителем принимает в кислой среде, как правило, 5 электронов, в сильно щелочной (при большом избытке щелочи) — 1 электрон и в нейтральной — 3 электрона:

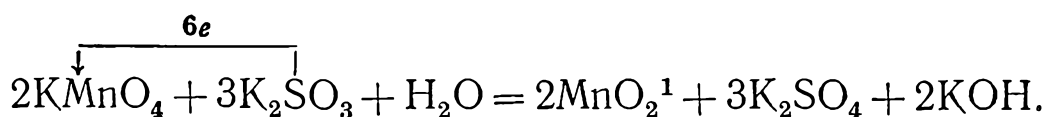
в кислой среде



в сильно щелочной среде (при большом избытке щелочи):



в нейтральной среде:



Таким образом, грамм-эквивалентный вес марганцовокислого калия будет равен:

В первом случае, т. е. при взаимодействии его в кислой среде:

$$\frac{158,0}{5} = 31,6 \text{ г}, \text{ во втором } 158,0 \text{ г}, \text{ в третьем } \frac{158,0}{3} = 52,08 \text{ г}.$$

Рассмотренные выше примеры показывают, что прежде чем приготавливать нормальные концентрации того или иного раствора, необходимо прежде всего знать те условия, при которых растворенное вещество будет вступать в химическое взаимодействие при данном химическом анализе. Это обстоятельство имеет особо важное значение при количественном определении состава веществ.

§ 3. Перевод одних концентраций раствора в другие

При подготовке растворов для различного рода демонстрационных опытов, изучения их свойств и проведения того или иного химического анализа очень часто приходится сталкиваться с необходимостью перевода одних концентраций раствора в другие. При этом в качестве исходных растворов служат обычно такие растворы, для которых известен их удельный вес или процентно-весовые концентрации.

Ознакомимся с методикой расчетов при взаимных переводах концентраций на ряде конкретных примеров.

Перевод одних процентно-весовых концентраций в другие

Пример 1. Имеется концентрированная¹ серная кислота уд. веса 1,84 (при 15° С), из которой требуется приготовить 20-процентный раствор.

Решение. По таблице 2 (см. приложение) находим, что в 100 г раствора серной кислоты уд. веса 1,84 содержится 95,95 г H_2SO_4 и 4,05 г H_2O . Таким образом, если мы смешаем 100 вес. частей (граммов) этого раствора с x частями (граммами) воды,

¹ Двуокись марганца MnO_2 , образующаяся при восстановлении KMnO_4 , часто пишется в виде следующих, частично гидратированных соединений: H_2MnO_3 (марганцеватистая кислота) или $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

то получим $(100 + x)$ вес. частей (граммов) раствора, в которых будет содержаться 95,95 г H_2SO_4 . Это количество H_2SO_4 должно составить 20% от общего количества, т. е. от $(100 + x)$ граммов раствора. Составляем пропорцию:

$$\begin{aligned}(100 + x) \text{ г раствора составляют } 100\% \\ 95,95 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ в нем составят } 20\%.\end{aligned}$$

Отсюда:

$$\frac{100 + x}{100} = \frac{95,95}{20}$$

или:

$$x = 379,75 \text{ вес. частей.}$$

Таким образом, смешивая 100 г (или $\frac{100}{1,84} = 54,3 \text{ мл}$) серной кислоты (уд. вес 1,84) с 379,75 г (или миллилитрами) воды, получим 479,75 г 20-процентной серной кислоты.

Отсюда получаем общую формулу для решения подобного рода задач на приготовление растворов:

$$\frac{x + y}{y} = \frac{a}{b}, \quad (1)$$

где a — содержание растворенного вещества в весовых процентах до разбавления раствора водой,

b — процентное содержание того же вещества в растворе, после разбавления водой,

x — количество весовых частей воды, необходимых на y весовых частей, a -процентного раствора кислоты, чтобы из него получить b -процентный ее раствор.

Пример 2. Требуется приготовить 1 л 14,5-процентного раствора H_2SO_4 из концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Сколько для этого потребуется взять кислоты и воды?

Решение. Удельный вес 14,5-процентного раствора $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,10$. Следовательно, 1 л этого раствора весит 1100 г ($x + y = 1100$). Концентрированная серная кислота уд. веса 1,84 содержит в своем составе 95,95% H_2SO_4 (см. приложение, табл. 2), т. е. $a = 95,95$; по условиям задачи $b = 14,5$.

Подставляя эти данные в уравнение (1), получим:

$$\frac{1100}{y} = \frac{95,95}{14,5},$$

откуда

$$y = 167,3 \text{ г.}$$

Таким образом, для получения 1 л (1100 г) 14,5-процентной серной кислоты необходимо взять 95,95-процентной кислоты 167,3 г

(или $\frac{167,3}{1,84} = 90,9 \text{ мл}$) и воды $(1100 - 167,3) = 932,7 \text{ г}$.

Пример 3. К 100 г 90-процентного раствора какого-либо вещества добавлено 500 мл (или 500 г) воды. Подсчитать концентрацию этого вещества после разбавления раствора.

Решение. Пользуясь уравнением (1), находим:

$$\frac{100 + 500}{100} = \frac{90}{b},$$

откуда

$$b = 15\%.$$

Подсчет нормальности раствора, приготовленного из растворов с концентрацией, выраженной в процентно-весовых единицах

Пример 4. Из концентрированной соляной кислоты уд. веса 1,19 приготовить 2,0-нормальный ее раствор.

Решение. По таблице удельных весов (см. приложение, табл. 2) находим, что в соляной кислоте уд. веса 1,19 содержится 37,2% HCl. Грамм-эквивалентный вес HCl равен 36,5 г. Следовательно, 1 л 2,0-нормального раствора этой кислоты должен содержать $36,5 \cdot 2 = 73,0$ г HCl.

Отсюда находим:

100 г исходной кислоты содержат 37,2 г HCl.

x г этой кислоты должны содержать 73,0 г HCl,

откуда:

$$x = \frac{100 \cdot 73}{37,2} = 196,2 \text{ г.}$$

Таким образом, для приготовления 1 л 2-нормального раствора HCl из кислоты уд. веса 1,19 последней необходимо взять 196,2 г, или $\frac{196,2}{1,19} = 165$ мл.

Общая формула для подобного рода подсчетов примет следующий вид:

$$x = \frac{100 \cdot n \cdot \mathcal{E}}{a} \quad (2)$$

или соответственно:

$$y = \frac{100 \cdot n \cdot M}{a}, \quad (2a)$$

где n — необходимая нормальность (в уравнении 2) или соответственно молярность (в уравнении 2a) приготовляемой кислоты (или другого вещества),

\mathcal{E} — грамм-эквивалентный и M — молекулярный веса этого вещества,

a — процентно-весовое содержание его в исходном растворе,

x и y — количество исходного раствора на 1 л приготовленного раствора.

Если требуется приготовить v мл раствора требуемой нормальности из a -процентного его раствора, то указанные уравнения будут иметь следующий вид:

$$x_1 = \frac{100 \cdot n \cdot \mathcal{E} \cdot v}{1000 \cdot a}, \quad (26)$$

$$y_1 = \frac{100 \cdot n \cdot M \cdot v}{1000 \cdot a}. \quad (2в)$$

Пример 5. Сколько требуется 10-процентного раствора хлористого бария для приготовления 250 мл 0,5-нормального раствора BaCl_2 ?

Решение. Мол. вес $\text{BaCl}_2 = 208,27$; грамм-эквивалентный вес его $= 104,14$.

Подставляя известные величины в уравнение (26), получим:

$$x_1 = \frac{100 \cdot 0,5 \cdot 104,14 \cdot 250}{1000 \cdot 10} = 130,2 \text{ г.}$$

Таким образом, для приготовления 250 мл 0,5-нормального раствора BaCl_2 10-процентного раствора его необходимо взять 130,2 г.

Перевод процентно-весовых концентраций в мольно-процентные,
нормальные и молярные концентрации

Пример 6. Перевести 10-процентный раствор серной кислоты: а) в мольно-процентную, б) молярную и в) нормальную ее концентрации.

Решение. а) В 100 г 10-процентного раствора серной кислоты содержится 10 г H_2SO_4 и 90 г H_2O . Это составит:

$$\frac{10}{98} = 0,102 \text{ мол } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ и } \frac{90}{18} = 5,00 \text{ мол } \text{H}_2\text{O}.$$

Отсюда 10-процентному раствору H_2SO_4 будет соответствовать:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : \frac{0,102 \cdot 100}{(0,102 + 5,00)} = 2,0\% \text{ (мольных),}$$

$$\text{H}_2\text{O} : \frac{5,00 \cdot 100}{(0,102 + 5,00)} = 98,0\% \text{ (мольных).}$$

б) По таблице 2 (см. приложение) находим, что 10-процентный раствор серной кислоты имеет удельный вес, равный 1,066. Следовательно, 1000 мл (1 л) этого раствора весят 1066 г, в которых содержится $1066 \cdot 0,1 = 106,6$ г H_2SO_4 . Это составит (молекулярный вес $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$, а грамм-эквивалентный вес ее $= 49$):

$$\frac{106,6}{98} = 1,09 \text{ мол } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ или } \frac{106,6}{49} = 2,18 \text{ г-эquiv } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Таким образом, 10-процентный раствор серной кислоты соответствует 1,09-молярной, или 2,18-нормальной ее концентрации.

Пример 7. Определить, какой нормальности соответствует 9,25-процентный раствор H_2SO_4 .

Решение. Удельный вес 9,25-процентного раствора H_2SO_4 равен 1,062 (см. приложение, табл. 2). Следовательно, 1 л этого раствора весит 1062 г, в которых содержится:

$$\frac{9,25 \cdot 1062}{100} = 98,24 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Грамм-эквивалентный вес H_2SO_4 равен $\frac{98}{2} = 49$ г. Следовательно, 98,24 г H_2SO_4 соответствуют 2,0 грамм-эквивалентам ее¹. Таким образом, 9,25-процентный раствор H_2SO_4 соответствует 2,0-нормальному раствору этой кислоты.

Отсюда аналогично уравнениям (2) — (2а) находим общую формулу для перевода процентно-весовой концентрации раствора какого-либо вещества в выражение нормальной концентрации его, и наоборот:

$$n = \frac{1000 \cdot a \cdot d}{100 \cdot \mathcal{E}} \quad (3)$$

или:

$$a = \frac{100 \cdot n \cdot \mathcal{E}}{1000 \cdot d}, \quad (3a)$$

где n — нормальность раствора,

a — процентная концентрация его,

d — удельный вес его,

\mathcal{E} — грамм-эквивалентный вес растворенного вещества.

В случае приготовления молярных концентраций формула (3) примет следующий вид:

$$M = \frac{1000 \cdot a \cdot d}{100 \cdot M}, \quad (4)$$

где M — молярность раствора и

M — молекулярный вес растворенного вещества.

Пример 8. Какому процентному содержанию KMnO_4 соответствует 0,2-нормальный раствор марганцовокислого калия, приготовленного для реакции в кислой среде, если удельный вес этого раствора равен 1,052.

Решение. Мол. вес $\text{KMnO}_4 = 158,0$; грамм-эквивалентный вес его для кислой среды равен $\frac{158,0}{5} = 31,6$ г. Отсюда по уравнению (3а) находим:

$$a = \frac{100 \cdot 0,2 \cdot 31,6}{1000 \cdot 1,052} = 0,6\%.$$

¹ Точнее: $\frac{98,24}{49,036} = 2,034$ -нормальный.

Пример 9. Выразить состав раствора азотной кислоты, уд. вес которой 1,425: а) в весовых и б) мольных процентах, а также в) в молярных и г) нормальных концентрациях.

Решение. а) По таблице (см. приложение, табл. 3) находим, что в азотной кислоте уд. веса 1,425 содержится 71% HNO_3 (по весу).

б) В 100 г 71-процентной (по весу) азотной кислоты содержится $\frac{71}{63,0} = 1,127 \text{ мол } \text{HNO}_3$ и $\frac{29}{18} = 1,610 \text{ мол } \text{H}_2\text{O}$.

Всего в 100 г кислоты содержится HNO_3 и H_2O

$$1,127 + 1,610 = 2,737 \text{ мол.}$$

Из них на долю HNO_3 приходится:

$$\frac{1,127 \cdot 100}{2,737} = 41,2\% \text{ (мольных)}$$

и на долю H_2O

$$(100 - 41,2) = 58,8\% \text{ (мольных).}$$

в) Состав 71-процентной азотной кислоты в молярной концентрации определим по уравнению (4):

$$M = \frac{1000 \cdot 71 \cdot 1,425}{100 \cdot 63,0} = 16,1 \text{ мол/л } \text{HNO}_3.$$

г) Азотная кислота одноосновна. Следовательно, выражение молярной концентрации этой кислоты соответствует ее нормальности, т. е. и нормальность 71-процентной HNO_3 равна 16,1.

Пример 10. Имеется смесь этилового спирта и воды следующего состава (по весу): 40% воды (H_2O) и 60% спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); плотность воды = 1,00 г/см³ спирта = 0,8 г/см³. Определить состав этой смеси: а) в молярных и б) в объемных процентах, а также в) в г-молях на литр.

Примечание. При расчетах принимаем, что при смешении воды и спирта общий объем смеси не изменится по сравнению с объемом их, взятых в отдельности. Хотя это и не вполне соответствует действительности, однако в подобного рода подсчетах такое допущение дает ошибку, величина которой очень мала.

Решение. а) Молекулярный вес воды 18,0, спирта 46,1. Следовательно, в 100 г смеси содержится $\frac{40,0}{18,0} = 2,22 \text{ мол } \text{H}_2\text{O}$ и $\frac{60}{46,1} = 1,30 \text{ мол } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а всего $2,22 + 1,30 = 3,52 \text{ мол}$ смеси.

Отсюда, в молярных процентах состав смеси определится:

$$\frac{100 \cdot 2,22}{3,52} = 63,1\% \text{ H}_2\text{O} \text{ и } \frac{100 \cdot 1,30}{3,52} = 36,9\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

б) В 100 г смеси содержится 40 г, или, что то же, 40 мл H_2O и 60 г, или $\frac{60}{0,80} = 75$ мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Таким образом, общий объем 100 г смеси равен $40 + 75 = 115$ мл. Отсюда содержание отдельных компонентов в ней по объему определится:

$$\frac{40 \cdot 100}{115} = 34,8\% \text{ H}_2\text{O} \text{ и } \frac{75 \cdot 100}{115} = 65,2\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

Следовательно, смешением 34,8 мл воды с 65,2 мл спирта получим их смесь состава (по весу): 40% H_2O и 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

в) Как уже было подсчитано выше, 100 г указанной смеси содержат 2,22 мол H_2O , 1,30 мол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а объем, занимаемый этими 100 г, равен 115 мл. Следовательно, в 1 л ее содержится:

$$\frac{2,22 \cdot 1000}{115} = 19,3 \text{ мол H}_2\text{O} \text{ и } \frac{1,30 \cdot 1000}{115} = 11,3 \text{ мол C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

Те же результаты получим, пользуясь уравнением (4)¹:

$$M = \frac{1000 \cdot 40 \cdot 0,87}{100 \cdot 18,0} = 19,3 \text{ мол/л},$$

$$M = \frac{1000 \cdot 60 \cdot 0,87}{100 \cdot 46,1} = 11,3 \text{ мол/л}.$$

Таким образом, смесь, состоящая по весу из 40% воды и 60% спирта, содержит:

а) по объему — 34,8% H_2O и 65,2% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, или

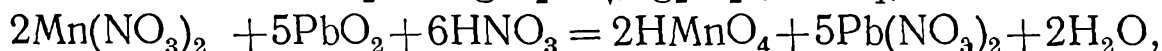
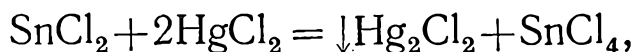
б) по молям — 63,1% H_2O и 36,9% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, или

в) в молях на литр — 19,3 мол/л H_2O и 11,3 мол/л $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

§ 4. Химические реакции и их классификация

С точки зрения атомно-молекулярного учения все химические процессы принято делить на 4 категории: реакции соединения, замещения, простого разложения и обменного или двойного разложения.

Однако это деление далеко не охватывает всего многообразия химических реакций и прежде всего более сложных реакций окисления-восстановления и образования комплексных соединений, например:



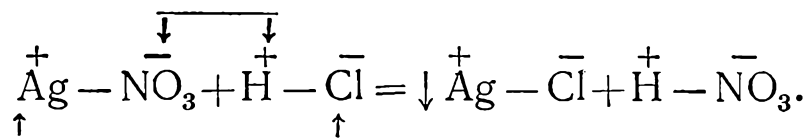
¹ Удельный вес смеси спирта и воды данного состава при условии, что общий объем этой смеси равен сумме объемов спирта и воды до их смешения, равен:

$$d = \frac{100}{\frac{40}{1,00} + \frac{60}{0,80}} = 0,87.$$

Наиболее полным охватом характеризуется деление всех химических реакций на две категории, в основе которого лежит электронная теория.

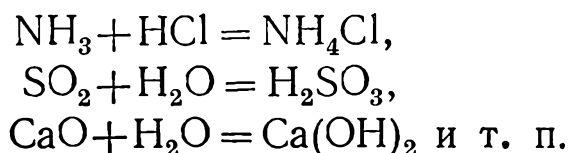
К первой категории химических реакций, классифицируемых по этому признаку, относятся те из них, которые протекают без изменения валентности атомов и ионов. Эта категория реакций называется *реакциями обмена*; они протекают за счет электростатического взаимодействия частиц, в которых электроны уже перераспределены и никакой новой их перегруппировки при данном химическом взаимодействии не происходит. Реакции обмена имеют место только между молекулами сложных веществ. Сюда относятся¹:

1. Все реакции обменного разложения (осаждения, нейтрализации и гидролиза), которые, как известно, протекают без изменения валентности реагирующих компонентов. В подобного рода реакциях происходит ионный обмен в молекулах реагирующих веществ за счет сил электростатического взаимодействия между этими ионами, например:



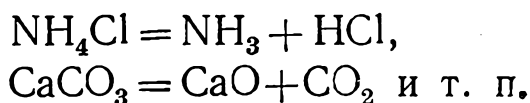
Примечание. Реакции обменного разложения в аналитической химии играют исключительно важную роль. Поэтому теоретическим вопросам этих реакций применительно к химическому анализу ниже будут посвящены отдельные главы (глава III и IV).

2. Реакции соединения молекул двух сложных веществ с образованием молекулы одного сложного вещества; такие реакции, как известно, протекают за счет химической связи координативного (донорно-акцепторного) типа:



Из равенства этих реакций видно, что валентность элементов входящих в состав молекул начальных веществ и конечных продуктов реакции остается без изменения.

3. Реакции разложения молекул одного сложного вещества с образованием молекул двух сложных веществ:



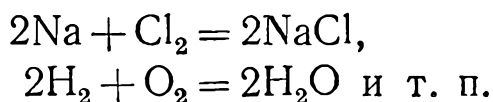
¹ К этому типу реакций можно отнести также химическое взаимодействие между одноименными атомами ($\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$, $\text{O} + \text{O} = \text{O}_2$ и т. п.), которое протекает за счет возникновения чистой ковалентной связи, т. е. полного обобщения связующих электронных пар. Более подробно этот вопрос рассматривается в курсе общей химии.

Механизм разложения подобного рода молекул противоположен механизму реакций соединения. Как и в первом случае, валентность элементов, входящих в состав исходных веществ и конечных продуктов реакции, здесь также не изменяется.

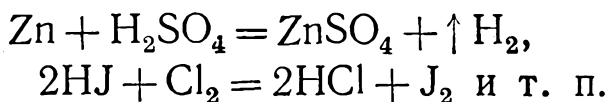
4. Реакции образования комплексных и двойных солей, а также кристаллогидратов, которые так же, как и во втором случае, протекают в результате возникновения координативной связи между реагирующими компонентами. Механизм образования подобного рода соединений будет более подробно разобран ниже (см. главу VI).

С точки зрения электронной теории ко второй категории химических реакций относятся те из них, которые связаны с изменением валентности атомов в молекулах или зарядности реагирующих частиц. Следовательно, подобный тип химических реакций протекает с смещением электронов от одних реагирующих атомов или ионов к другим. Эти химические реакции называются *окислительно-восстановительными реакциями*. Сюда относятся:

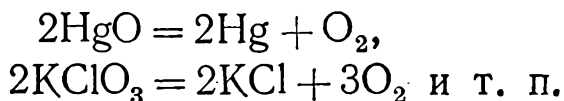
1. Все реакции соединения простых веществ с образованием ионной и полярно-ковалентной связи:



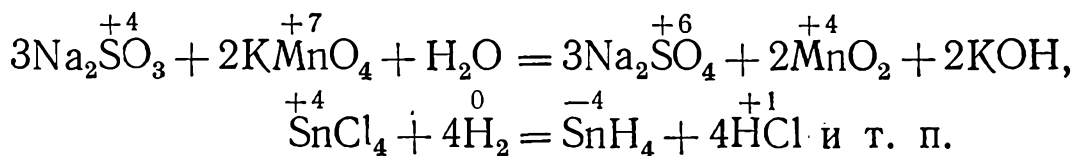
2. Все реакции замещения:



3. Реакции разложения, в результате которых образуется одно или несколько простых веществ:



4. Химическое взаимодействие между молекулами сложных веществ, в результате которого валентность тех или иных атомов, входящих в состав реагирующих молекул, изменяется:

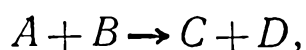


Примечание. В связи с тем, что четвертый тип окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии играет исключительно важную роль, мы на ней более подробно остановимся ниже (см. главу V).

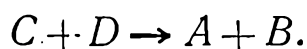
§ 5. Закон действующих масс и равновесие химических процессов

Подавляющее большинство химических процессов протекает таким образом, что вслед за тем, как исходные вещества вступят между собой в химическое взаимодействие, образующиеся при этом

конечные продукты в свою очередь также начнут реагировать друг с другом. Так, если в результате химического взаимодействия веществ A и B образуются новые продукты C и D :



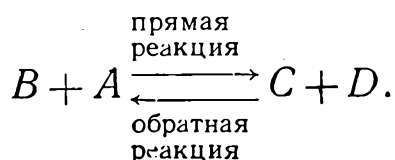
то вслед за этой прямой реакцией немедленно наступает обратная реакция, т. е. процесс химического взаимодействия конечных продуктов C и D с образованием исходных (начальных) веществ A и B :



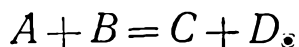
Такие процессы, которые при данных условиях протекают одновременно и в прямом, и в обратном направлении, называются *обратимыми*. Имеются, однако, и такие процессы, которые практически при данных условиях протекают только в одном (прямом) направлении. Это означает, что при этих процессах из получающихся конечных продуктов исходные вещества в данных условиях практически не образуются. Такие процессы, которые практически идут только в одном направлении, называются *необратимыми*.

Примечание. Следует отметить, что резкой границы между обратимыми и необратимыми химическими процессами провести нельзя, так как любой необратимый процесс в той или иной мере является равновесным, а следовательно, и обратимым.

Таким образом, при любом обратимом химическом процессе имеют место две противоположные реакции: прямая и обратная; обозначаются такого рода процессы через противоположно направленные стрелки:



В отличие от обратимых необратимые процессы пишутся через знак равенства:



Согласно закону действующих масс скорость всякой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Следовательно, при обратимых химических процессах скорость v_1 прямой реакции ($A + B \rightarrow$), т. е. скорость взаимодействия исходных веществ A и B , или, что то же, скорость образования конечных продуктов C и D , равна

$$v_1 = k_1 [A] \cdot [B], \quad (5)$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности, или константа скорости прямой реакции,
 $[A]$ и $[B]$ — соответственно молярные концентрации веществ A и B .

Но как было указано выше, образующиеся при этом процессе конечные продукты C и D также вступают между собой в химическое взаимодействие. Скорость этой, обратной, реакции v_2 выразится:

$$v_2 = k_2 [C] \cdot [D], \quad (6)$$

где k_2 — коэффициент пропорциональности, или константа скорости обратной реакции,

$[C]$ и $[D]$ — соответственно молярные концентрации веществ C и D .

Из уравнений (5) и (6) следует, что если концентрация реагирующих веществ равна единице (по 1 мол в литре), то константа скорости будет равна скорости реакции. Следовательно, константа скорости химической реакции выражает собой скорость этой реакции при концентрации реагирующих веществ, равной единице. Константа скорости зависит от природы реагирующего вещества, температуры и катализатора.

В начальный момент концентрация исходных веществ A и B всегда максимальная. Следовательно, скорость v_1 прямой реакции ($A + B \rightarrow$) при этом также будет максимальной (рис. 2). Однако по мере того, как в ходе реакции концентрация веществ A и B начнет убывать, скорость v_1 будет тоже уменьшаться. С другой стороны, скорость v_2 обратной реакции ($C + D \rightarrow$) вначале будет равна нулю и по мере того, как в процессе химического взаимодействия веществ A и B концентрация продуктов C и D будет возрастать, значение величины v_2 будет увеличиваться. Отсюда естественно, что при непрерывном уменьшении величины v_1 , с одной стороны, и непрерывном возрастании значения v_2 — с другой, наступит такой момент, когда они будут друг другу равны, т. е. когда в единицу времени вещества A и B реагируют в таком количестве, в каком они вновь образуются из продуктов C и D (рис. 2, точка o). Такое состояние химической реакции носит название *химического равновесия*; оно показывает, что скорости прямой и обратной реакций равны друг другу, т. е.

$$v_1 = v_2,$$

или:

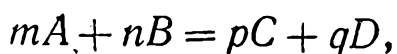
$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]. \quad (7)$$

Отсюда:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = K, \quad (8)$$

где K — константа химического равновесия, которая для данной реакции при данной температуре и давлении является величиной постоянной.

Если в реакции участвует несколько молекул одного и того же вещества, например



то константа равновесия выразится:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad (9)$$

Для общей же реакции:

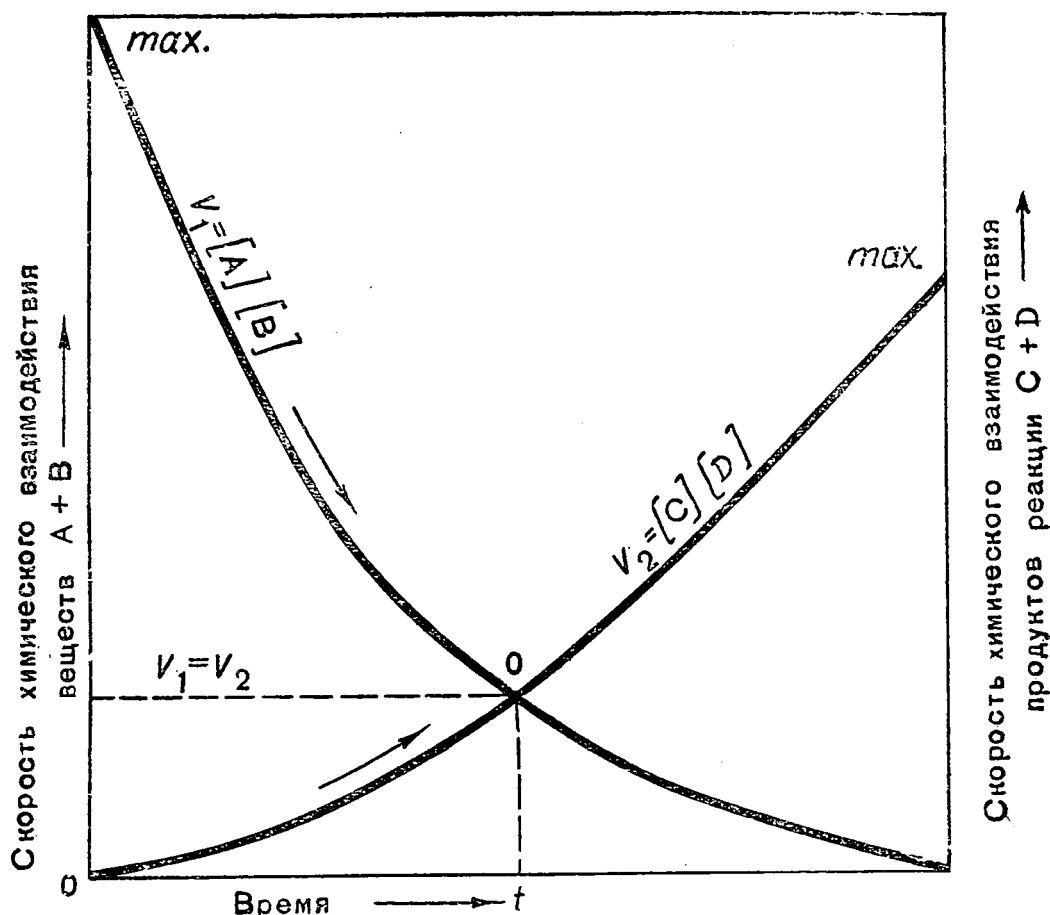
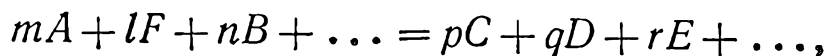


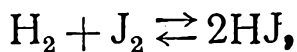
Рис. 2. Скорость прямого и обратного процесса химического взаимодействия: $A + B \rightleftharpoons C + D$.

выражение константы равновесия примет следующий вид:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q [E]^r \dots}{[A]^m [F]^l [B]^n \dots} \quad (9a)$$

Константа равновесия каждой химической реакции определяется экспериментальным путем и при расчетах равновесных состояний берется из таблиц.

Пример. В реакционный сосуд емкостью 2,24 л помещено 26,6532 г твердого йода, после чего этот сосуд при нормальных условиях заполнен водородом и герметически закрыт. После нагревания сосуда до 445°C в нем было обнаружено 0,160 мол H_2 . Подсчитать для этой температуры константу равновесия реакции:



если принять, что система при данных условиях достигла равновесного состояния:

$$K_{\text{HJ}} = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2][\text{J}_2]}.$$

Решение. При решении подобного рода задач концентрации исходных веществ и конечных продуктов необходимо выразить в молях на литр.

Как известно, 1 *мол* водорода при нормальных условиях занимает объем 22,4 л; молекулярный вес йода (J_2) равен 2·126,92; следовательно, в сосуде содержится (до реакции):

$$\frac{2,24}{22,4} = 0,100 \text{ мол } \text{H}_2,$$

и

$$\frac{26,6532}{2 \cdot 126,92} = 0,105 \text{ мол } \text{J}_2.$$

В сосуде после реакции обнаружено 0,160 *мол* HJ, на образование которых пошло 0,080 *мол* водорода и 0,080 *мол* йода.

Таким образом, после реакции в сосуде концентрации исходных веществ (H_2 и J_2) и конечного продукта (HJ) равны:

$$[\text{H}_2] \dots 0,100 - 0,080 = 0,020 \text{ мол, или } \frac{0,02}{2,24} \text{ мол в литре,}$$

$$[\text{J}_2] \dots 0,105 - 0,080 = 0,025 \text{ мол, или } \frac{0,025}{2,24} \text{ мол в литре,}$$

$$[\text{HJ}] \dots 0,160 \text{ мол, или } \frac{0,16}{2,24} \text{ мол в литре.}$$

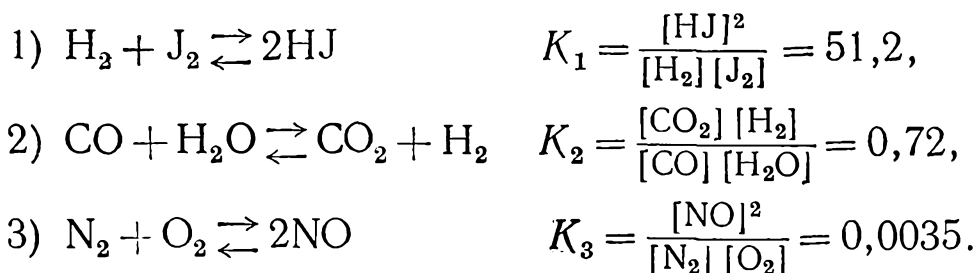
Отсюда константа равновесия указанной реакции при 445°С определится:

$$K_{\text{HJ}} = \frac{\left(\frac{0,16}{2,24}\right)^2}{\left(\frac{0,02}{2,24}\right)\left(\frac{0,025}{2,24}\right)} = 51,2.$$

§ 6. Константа равновесия и обратимые реакции

Из уравнения константы равновесия следует, что чем больше величина K , тем большее значение должен принять числитель и меньшее знаменатель. Это означает, что если константа равновесия данного обратимого процесса очень мала, то и концентрация конечных продуктов C и D при равновесном состоянии системы будет мала, т. е. исходные вещества A и B реагируют при этом в незначительном количестве; наоборот, при больших значениях константы равновесия исходные вещества A и B реагируют более полно, а следовательно, большее количество образуется при этом и конечных продуктов.

Так, например, константы равновесия химического взаимодействия йода с водородом (при 445°С), окиси углерода с водяными парами (при 1000°С) и азота с кислородом (при 2400°С) соответственно равны:



Подсчитаем, какая часть исходных веществ в каждой из указанных реакций образует при данных условиях конечные продукты и какая часть из них при равновесии останется не прореагировавшей.

Допустим, что нами взято для реакции по 100 молей каждого из исходных веществ, из которых по x молей вступило между собой в химическое взаимодействие с образованием соответствующих конечных продуктов. Обозначим объем реакционного сосуда в каждом случае через v . Следовательно, концентрация всех компонентов реакционных смесей при равновесии равна:

$$[\text{H}_2], [\text{J}_2], [\text{CO}], [\text{H}_2\text{O}], [\text{N}_2] \text{ и } [\text{O}_2] — \text{по } \frac{100-x}{v} \text{ мол/л,}$$

$$[\text{HJ}] \text{ и } [\text{NO}] — \text{по } \frac{2x}{v} \text{ мол/л,}$$

$$[\text{CO}_2] \text{ и } [\text{H}_2] \text{ (в реакции 2)} — \text{по } \frac{x}{v} \text{ мол/л.}$$

Подставляя эти значения концентраций исходных веществ и конечных продуктов указанных реакций в соответствующие уравнения констант равновесия, определяем x :

1. Для реакции образования йодистого водорода:

$$K_1 = \frac{4x^2v^2}{v^2(100-x)(100-x)},$$

откуда

$$51,2 = \frac{4x^2}{(100-x)^2}.$$

Извлекая квадратный корень из обеих частей этого равенства и решая полученное при этом уравнение в отношении x , получим:

$$x = 88,0 \text{ мол.}$$

Следовательно, состав газа при равновесии равен: 12 мол/л J_2 , 12 мол/л H_2 и 176 мол/л HJ , а всего равновесного газа — 200 мол/л.

Отсюда состав равновесного газа в процентах определится:

$$J_2 \dots\dots\dots \frac{12 \cdot 100}{200} = 6\%,$$

$$H_2 \dots\dots\dots \frac{12 \cdot 100}{200} = 6\%,$$

$$HJ \dots\dots\dots \frac{176 \cdot 100}{200} = 88\%.$$

2. Для химического взаимодействия CO и H₂O:

$$0,72 = \frac{x^2}{(100-x)^2},$$

откуда:

$$x = 46,0 \text{ мол.}$$

Отсюда состав равновесной смеси: 27% CO, 27% H₂O, 23% CO₂ и 23% H₂.

3. Для реакции образования окиси азота:

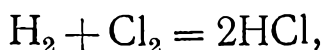
$$0,0035 = \frac{x^2}{(100-x)^2},$$

откуда:

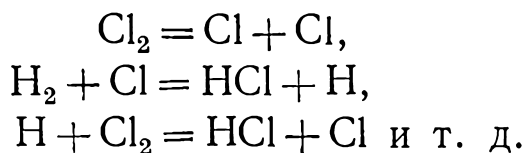
$$x = 5,56 \text{ мол.}$$

Отсюда состав равновесной смеси: 47,22% N₂, 47,22% O₂ и 5,56% NO.

Эти подсчеты показывают, что если указанные выше реакции достигнут равновесного состояния, то в первом случае 88% исходных веществ (H₂ и J₂) образуют конечный продукт (HJ) и 12% останутся не прореагировавшими; во втором случае не прореагируют 46% исходных веществ (CO и H₂O) и в третьем случае азот и кислород прореагируют только в количестве 5,56%. Отсюда следует (см. также уравнение 8), что если скорость, а следовательно, и константа скорости прямой реакции того или иного химического процесса ($A + B \xrightarrow{v_1} C + D$), будет несоизмеримо велика по сравнению со скоростью обратной реакции или если скорость последней близка к нулю ($v_2 \gg v_1$ или $v_2 \rightarrow 0$, или $k_2 \gg k_1$ и $k_2 \rightarrow 0$), то процесс взаимодействия исходных веществ практически будет идти до конца, т. е. эти вещества прореагируют между собой почти полностью. Такого рода химические реакции являются практически необратимыми и, как уже отмечалось, пишутся обычно через знак равенства. К подобного рода процессам относятся, например, реакции, идущие со взрывом, у которых скорость прямой реакции бесконечно велика по сравнению со скоростью обратной реакции; такие реакции, как правило, протекают по цепному механизму, например:



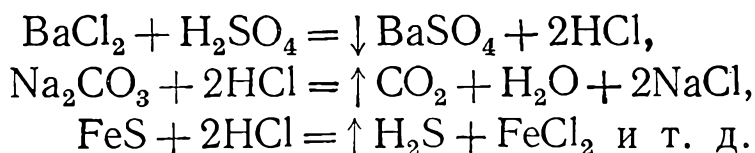
или (цепной механизм):



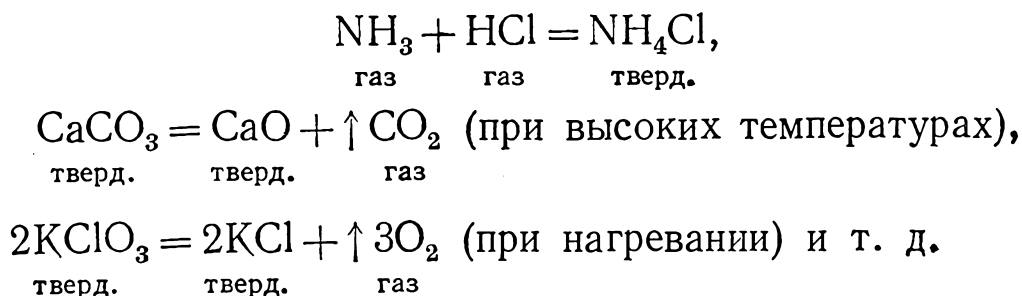
Почти полное (до конца) протекание реакций, а следовательно, и их практическая необратимость будет иметь место и в том случае, если один из конечных продуктов (например, продукт С) будет иметь иное состояние по сравнению с исходными веществами (иное агрегатное состояние, иную степень диссоциации и т. п.) и тем самым будет удаляться из сферы взаимодействия исходных веществ. При этом очевидно, что в сфере реакции концентрация этого продукта (С) будет все время близка к нулю ($[\text{C}] \rightarrow 0$). Следовательно, для того чтобы в уравнениях (8) — (9а) сохранилось постоянство значений K , знаменатель в них также все время должен быть близок к нулю, что означает непрерывное исчезновение исходных веществ, т. е. полное их превращение в конечные продукты.

К этой категории относится подавляющее большинство химических реакций, применяемых в том или ином химическом анализе, как-то:

1. Реакции, протекающие в жидкой среде с образованием трудно-растворимых или газообразных конечных продуктов, которые будут самопроизвольно удаляться из сферы реакции в виде осадка или газа. При этом естественно, что чем меньше растворимость указанных продуктов, тем полнее протекает реакция:



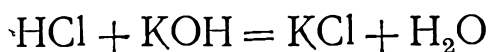
2. Реакции, протекающие в газовой фазе, с образованием твердых или жидких конечных продуктов и, наоборот, реакции разложения твердых веществ, идущие с образованием газообразных (или жидких) конечных продуктов, которые в процессе реакции также самопроизвольно удаляются из реакционной зоны:



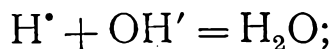
3. Реакции в растворах, протекающие с образованием таких конечных продуктов, молекулы которых обладают несоизмеримо малой степенью диссоциации по сравнению со степенью диссоциации исходных веществ (реакции нейтрализации) или же дают такие про-

дукты диссоциации, которые по своему составу совершенно отличны от продуктов диссоциации исходных веществ (реакции окисления-восстановления, реакции комплексообразования):

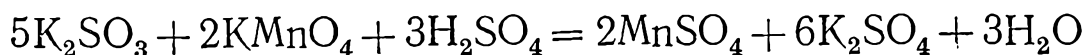
нейтрализация:



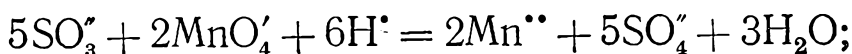
или:



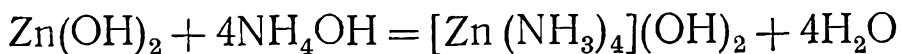
окисление-восстановление:



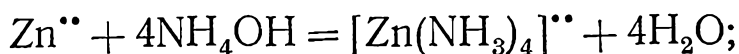
или:



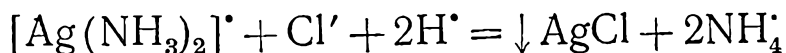
комплексообразование:



или:



разрушение комплексных солей:



и т. п.

Для всех необратимых процессов понятие константы равновесия обычно не применяется, так как значение ее при этих процессах очень велико или близко к бесконечности.

§ 7. Практическое приложение константы равновесия

Закон действующих масс является одним из основных законов химического взаимодействия веществ.

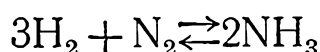
В химическом анализе основное значение имеют необратимые реакции, так как только они главным образом служат для обнаружения и количественного выделения того или иного элемента из различных соединений и их смесей. При этом естественно, что чем больше необратимость данной реакции, т. е. чем полнее она протекает, тем в большем количестве исходные вещества будут образовывать конечные продукты, тем полнее можно выделить, а следовательно, при меньшей концентрации можно обнаружить тот или иной элемент, входящий в состав этих веществ. Таким образом, степень обратимости реакции, т. е. степень превращения исходных веществ в конечные продукты данной реакции, будет служить мерой ее чувствительности на данный элемент.

Существенную роль в химическом анализе играют и обратимые процессы. Константы равновесия этих процессов находят очень широкое практическое применение не только в техно-химических расчетах и проектных работах, — они широко используются и в аналитической химии для подсчета состава продуктов реакции, определения

полноты протекания реакции, определения возможности открытия того или иного элемента, входящего в состав различного рода комплексных ионов, определения возможности превратить обратимый процесс гидролиза в необратимую реакцию осаждения и т. д.

В зависимости от того, в каком из химических процессов находит свое приложение константа равновесия, ей и дают соответствующее название. Так, например, применяя уравнение равновесного состояния для обычных химических реакций, константа равновесия в этих уравнениях носит то же название (константа равновесия); для термической диссоциации она называется *константой термической диссоциации*, или просто *константой диссоциации*; в случае электролитической диссоциации она носит название *константы электролитической диссоциации*, или *константы ионизации*; для процессов гидролиза ее называют *константой гидролиза*, для диссоциации комплексного иона — *константой распада*, или (обратная величина) *константой устойчивости комплексного иона*, для равновесия между твердой фазой (осадком) и раствором (из которого образуется данный осадок) — *константой произведения растворимости* и т. д. Так, например:

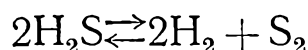
1. Для реакции синтеза аммиака:



константа равновесия K_1 выразится:

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$$

2. Для термического разложения сероводорода:



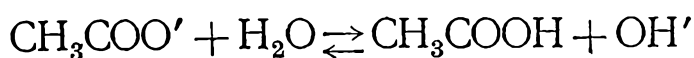
константа диссоциации определится:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$

3. Для диссоциации NH_4OH в водном растворе ($\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}'$) константа электролитической диссоциации примет следующий вид:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}']}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

4. Для гидролиза уксуснокислого натрия CH_3COONa :

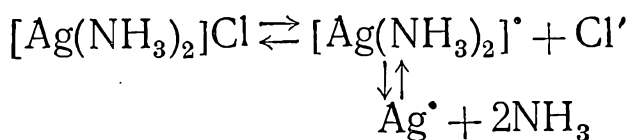


константа равновесия (K) и константа гидролиза ($K_{\text{гидр}}$) выразятся:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}']}{[\text{CH}_3\text{COO}'] [\text{H}_2\text{O}]},$$

$$K_{\text{гидр}} = K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}']}{[\text{CH}_3\text{COO}']}.$$

5. Для диссоциации серебряно-аммиачного комплексного иона:



константа распада $K_{\text{расп}}$ или соответственно константа устойчивости ($K_{\text{уст}}$) этого иона выразятся:

$$K_{\text{расп}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

или

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

и т. д.

Более подробное изучение константы равновесия (зависимость ее от температуры и давления, от состава реагирующих компонентов и продуктов реакции, взаимосвязь ее с работой и изменением свободной энергии химического процесса, приложение к расчетам технологических процессов и т. д.) является предметом курса химической термодинамики. Аналитическая же химия, как уже указывалось выше, изучает методы исследования состава вещества и главным образом в их водных растворах. Поэтому, исходя из задач аналитической химии, мы в нашем курсе будем рассматривать константу равновесия только лишь применительно к процессам равновесных состояний взаимодействующих веществ в растворах, как-то: к электролитической диссоциации, образованию и растворению осадков, гидролизу и распаду комплексных ионов.

Задачи и упражнения¹

1. Сколько миллилитров концентрированной серной кислоты уд. веса 1,84 следует взять для приготовления 1 л 25-процентного раствора серной кислоты?

Ответ: 167 мл.

2. Сколько требуется добавить воды к 0,5 л азотной кислоты уд. веса 1,40, чтобы получить 10-процентный ее раствор?

Ответ: 3,86 л.

3. Сколько миллилитров 8-процентного раствора NH_3 требуется для приготовления 4 л 0,1 н. раствора NH_3 ?

Ответ: 88 мл.

4. Сколько требуется взять 2 н. раствора едкого натра для приготовления 5 л 0,1 н. раствора NaOH ?

Ответ: 250 мл.

5. Определить, сколько граммов HNO_3 содержится в 1 мл раствора азотной кислоты уд. веса 1,20?

Ответ: 0,39 г.

6. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 500 мл 0,3 н. раствора серной кислоты?

Ответ: 7,35 г.

¹ Для определения концентрации кислот и щелочей по их удельному весу и наоборот следует пользоваться таблицами 2 и 3 в приложении.

7. Сколько граммов KMnO_4 необходимо взять для приготовления 1 л 0,05 н. раствора его, если этот раствор предназначен для титрования в кислой среде?

Ответ: 1,58 г.

8. Сколько миллилитров 25-процентной уксусной кислоты необходимо взять для приготовления 1 л 0,5 н. раствора CH_3COOH ?

Ответ: 115,6 мл.

9. Вычислить молярную концентрацию следующих растворов:

а) 1% NaOH ; б) 0,5% K_2CO_3 ; в) 5,5% HCl ; г) 1,5% AgNO_3 ; д) 30% KOH ; е) 25,75% HCl ; ж) 65,65% H_2SO_4 ; з) 40,56% HNO_3 ; и) 60% KJ (уд. вес 1,731); к) 40% K_2CrO_4 (уд. вес 1,399) и л) 13,31% NH_3 .

Ответ (в мол/л): а) 0,25; б) 0,036; в) 1,51; г) 0,089; д) 6,89; е) 7,98; ж) 10,47; з) 8,10; и) 6,26; к) 2,88; л) 7,41.

10. Вычислить молярную концентрацию следующих растворов:

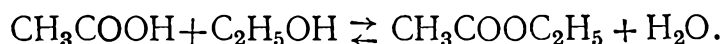
а) азотной кислоты уд. веса 1,400; б) соляной кислоты уд. веса 1,200; в) серной кислоты уд. веса 1,055; г) едкого кали уд. веса 1,075; д) едкого натра уд. веса 1,224 и е) аммиака уд. веса 0,972.

Ответ: а) 14,5 мол/л HNO_3 ; б) 12,87 мол/л HCl ; в) 0,87 мол/л H_2SO_4 ; г) 1,57 мол/л KOH ; д) 6,18 мол/л NaOH и е) 3,88 мол/л NH_3 .

11. При 1000°C константа диссоциации йода ($\text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J}$) равна 0,1650. Если 1 г-мол йода поместить в сосуд емкостью 100 мл и нагреть до 1000°C , то сколько при этом останется йода не диссоциированным?

Ответ: 0,937 г-мол.

12. По окончании реакции между 1 г-мол уксусной кислоты и 1 г-мол этилового спирта получено 0,667 г-мол уксусноэтилового эфира. Подсчитать константу равновесия реакции:

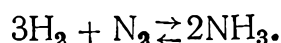


Ответ: 4,0.

13. Константа равновесия реакции между уксусной кислотой и этиловым эфиром равна 4,0 (см. пример 12). Сколько получится уксусноэтилового эфира в равновесной смеси, если для реакции взято 2,0 моля кислоты и 1,0 моля спирта, разбавленных в 1 моле воды?

Ответ: 0,774 моля.

14. В сосуде емкостью 1 л находится 750 мл H_2 и 250 мл N_2 ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$). После нагревания сосуда со смесью этих газов до 400°C в нем обнаружено 0,0385 г-мол NH_3 . Подсчитать константу равновесия реакции:



Ответ: $5,95 \cdot 10^{-5}$.

15. Подсчитать состав равновесной смеси газов (H_2 , N_2 и NH_3) для 427°C и 300 атм, если константа равновесия реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при этих условиях равна 0,0136 на 1 мол NH_3 .

Ответ: 14,2% N_2 , 42,9% H_2 и 42,9% NH_3 .

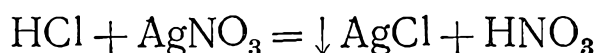
ГЛАВА II

ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

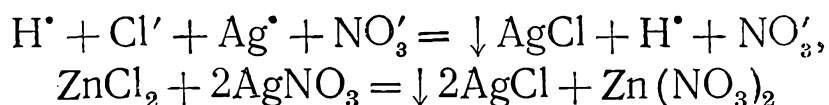
§ 8. Аналитические реакции в растворах электролитов

Аналитическая химия имеет дело главным образом с растворами электролитов. Следовательно, реакции аналитической химии являются в большинстве своем реакциями между ионами, так как химическое взаимодействие в водных растворах электролитов протекает не между молекулами реагирующих веществ, а между их

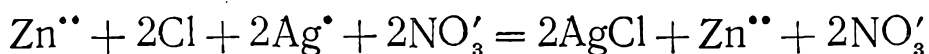
ионами. При этом каждый род ионов, на которые распадается электролит, проявляет индивидуальные, только ему присущие химические свойства, которые в большинстве своем не зависят от свойств других ионов, присутствующих в растворе. Так, например, если к соляной кислоте или раствору какой-либо ее соли (NaCl , BaCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 , NH_4Cl и т. д.) прилить раствор азотнокислого серебра AgNO_3 , то в любом из этих растворов будет образовываться совершенно одинаковый — белый, творожистый осадок азотнокислого серебра:



или:

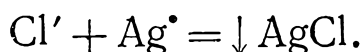


или:



и т. д.

Таким образом, во всех этих растворах реакции протекают фактически между ионами серебра и хлора:



Это показывает, что хлор-ионы (Cl^-) взаимодействуют с ионами серебра (Ag^+) независимо от других ионов, присутствующих в растворе.

Равным образом, если на растворы солей трехвалентного железа (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и т. д.) действовать железистосинеродистым калием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то в каждом случае образуется один и тот же темно-синий осадок берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, т. е. в любом из указанных соединений ион трехвалентного железа (Fe^{+++}) проявляет свои химические свойства одинаково и независимо от кислотного остатка.

Отсюда следует, что при анализе химических соединений мы открываем не элементы, а ионы, которые образует молекула электролита в водном растворе. Так, например, если к раствору бертолетовой соли KClO_3 (электролит) или к хлороформу CHCl_3 (неэлектролит) прилить раствор азотнокислого серебра, то осадка ни в том, ни в другом случае не образуется, хотя молекулы KClO_3 и CHCl_3 имеют в своем составе атомы хлора. Это объясняется тем, что бертолетова соль в водном растворе диссоциирует на катионы K^+ и анионы ClO_3^- и совершенно не дает при этом хлор-ионов (Cl^-), которые, как известно, обнаруживаются при помощи азотнокислого серебра. Катионы же K^+ и анионы ClO_3^- имеют свои характерные, присущие только им реакции, отличные от других ионов и, в частности, от Cl^- -ионов. Хлороформ также не дает осадка с AgNO_3 , потому что он, являясь неэлектролитом, Cl^- -ионов в растворе не образует.

Таким образом, аналитическая химия, изучая методы исследования состава вещества, основывается главным образом на способности электролитов давать в водном растворе ионы, которые при анализе и обнаруживаются при помощи характерных для этих ионов реакций.

§ 9. Степень электролитической диссоциации

Опытным путем (методами электропроводности, понижения точки замерзания растворов и т. п.¹) установлено, что в растворах не все молекулы электролита практически распадаются на ионы, а часть их остается не диссоциированными. Число, которое показывает, какая часть молекул электролита распадается в растворе на ионы, называется *степенью электролитической диссоциации*, или *степенью ионизации электролита* (α)². Степень ионизации выражается всегда дробью, представляющей собой отношение количества молекул электролита, распавшихся на ионы (N_i) к общему их количеству в растворе ($N_{\text{общ}}$):

$$\alpha = \frac{N_i}{N_{\text{общ}}} . \quad (10)$$

Так, если мы говорим, что степень ионизации данного электролита равна 0,8, то это означает, что 0,8 части (или 80%) всех растворенных молекул этого электролита распались на ионы и 0,2 части (или 20%) остались недиссоциированными.

Пользуясь значениями степени электролитической диссоциации, подсчитаем, например: 1) концентрацию водородных ионов в нормальном растворе уксусной кислоты и 2) концентрацию OH' -ионов в 0,1-нормальном растворе аммиака.

1) Каждая молекула CH_3COOH при диссоциации образует 1 ион водорода. Следовательно, если бы уксусная кислота подвергалась ионизации на 100% ($\alpha = 1$), то в нормальном ее растворе должно было бы содержаться 1 *г-ион* водорода в литре. Однако измерения показывают, что при этой концентрации уксусная кислота ионизирована только на 0,4% (см. приложение, табл. 4). Следовательно, концентрация H' -ионов в нормальном растворе CH_3COOH равна: $[\text{H}'] = 0,004$ *г-ион* в литре.

2) Для 0,1-нормального раствора NH_4OH при степени его ионизации $\alpha = 0,013$ (1,3%) концентрация OH' -ионов определится:

$$[\text{OH}'] = 0,013 \cdot 0,1 = 0,0013 \text{ г-ион в литре.}$$

Степень ионизации электролита зависит от концентрации раствора и от природы как растворителя, так и самого электролита. Так, например, раствор HCl в безводном бензоле не подвергается

¹ Более детально эти методы студентами изучаются в курсах неорганической и главным образом физической химии.

² В случае сильных электролитов значение α относится к так называемой кажущейся степени ионизации (см. ниже, § 10).

диссоциации, в то время как в воде хлористый водород значительно ионизирован. Влияние концентрации раствора и природы электролита на степень диссоциации последнего можно иллюстрировать следующей таблицей:

Концентрация электролита <i>г-мол/л</i>	Степень диссоциации		
	HCl	KCl	MgSO ₄
1,0	0,78	0,75	—
0,1	0,917	0,861	0,324
0,05	0,933	0,885	0,420
0,005	0,991	0,963	0,694

Из этой таблицы видно, что чем меньше концентрация раствора, тем больше степень диссоциации растворенного в нем электролита. Эта закономерность присуща каждому электролиту.

Степень электролитической диссоциации электролитов играет очень важную роль в аналитической химии, так как она показывает относительную силу их химической активности. Так, например, если рассматривать ряд однотипных электролитов одинаковой концентрации, то можно отметить, что в химическом отношении наиболее активным будет тот из них, степень диссоциации которого при равных условиях имеет наибольшее значение.

Кроме того, зная величину α для данной кислоты или щелочи, можно подсчитать концентрацию водородных (для кислоты) или гидроксильных (для щелочи) ионов в растворе. Это дает возможность судить о силе их химической активности, так как известно, что сила кислот обуславливается концентрацией в них H^+ -ионов, а сила щелочей — OH^- -ионов.

§ 10. Кажущаяся и истинная степень электролитической диссоциации

Все электролиты в зависимости от их степени ионизации делятся обычно на три категории: 1) сильные, 2) слабые и 3) средние. Хотя резкой границы между этими категориями электролитов провести невозможно, однако принято считать, что к сильным из них относятся те электролиты, которые при концентрациях порядка санти- и децинормальных (0,01 — 0,1 н.) диссоциируют более чем на 30%. Сюда относятся галогеноводородные (кроме HF), азотная и серная кислоты, едкие щелочи, гидроокись бария и все соли указанных кислот и оснований, а также в большинстве своем соли слабых кислот и сильных оснований и соли сильных кислот и слабых оснований (уксуснокислый и цианистый калий, хлористый аммоний и т. п.) (см. приложение, табл. 4).

В противоположность сильным электролитам слабые электролиты при указанной концентрации диссоциируют в незначительной

степени (до 3%). К этой категории электролитов относятся: угольная, борная, синильная и сероводородная кислоты, гидрат окиси аммония и большинство органических кислот и оснований (уксусная кислота, бензойная, анилин и др.).

Имеется большое количество электролитов средней силы, степень ионизации которых лежит между сильными и слабыми электролитами (от 3 до 30%). К ним относятся: фосфорная, сернистая, фтористоводородная и плавиковая кислоты, многие соли тяжелых металлов и др.

Более глубокое изучение различия между сильными и слабыми электролитами, зависящего от их природы, является предметом курса физической химии. Поэтому здесь мы ограничимся лишь указанием на то, что в отношении сильных электролитов следует различать два вида степени диссоциации: *кажущуюся* и *истинную*.

Кажущейся степенью диссоциации сильных электролитов называется та ионизация, которую дает *непосредственное и прямое* ее измерение.

Однако более близкое рассмотрение процессов ионизации показывает, что *сильные электролиты* при всех концентрациях фактически *диссоциируют полностью*, т. е. *истинная* (действительная) степень их ионизации $\alpha = 1,0$ (100%).

Таким образом, при рассмотрении в предыдущем параграфе понятия степени электролитической диссоциации имела в виду кажущаяся степень ионизации сильных электролитов, т. е. та степень ионизации, которую показывает опыт. Почему же растворы подобного рода электролитов при непосредственном измерении не показывают истинной (действительной) степени ионизации? Объяснение этому мы находим в свойствах самих ионов — в их способности электростатически взаимодействовать друг с другом, так как ионы, как известно, не нейтральны, а представляют собой электрозаряженные частицы. Так как сильные электролиты фактически диссоциированы полностью, то естественно, что с увеличением их концентрации возрастает и концентрация ионов в растворе, т. е. увеличивается насыщенность раствора положительно и отрицательно заряженными частицами (катионами и анионами). При этом чем выше концентрация электролита, а следовательно, и его ионов в растворе, тем больше силы взаимодействия между ними, т. е. силы взаимного притяжения катионов и анионов. Это действие междуионных сил уменьшает подвижность ионов и тем самым искажает результаты измерения истинной (действительной) степени диссоциации молекул.

Искажение наступает уже при концентрации сильных электролитов 0,001—0,01 *мол/л* и по мере ее повышения оно увеличивается. Отсюда естественно, что измеряемая (кажущаяся) степень диссоциации сильных электролитов при этих концентрациях всегда меньше истинной (действительной) их степени диссоциации и эта разница тем больше, чем выше концентрация электролита. Следует, однако, отметить, что аналогичное искажение истинной сте-

пени диссоциации имеет место и у слабых электролитов, при сравнительно высокой их концентрации (выше 2 — 3 н.).

Таким образом, влияние междуионных сил притяжения в растворах сильных электролитов не дает возможности правильно оценивать их физические и химические свойства. Поэтому для растворов подобного рода электролитов вместо истинной концентрации ионов (c) введено понятие «активность ионов» (a), которая выражает собой активную концентрацию ионов в растворе данного электролита с учетом влияния междуионных сил притяжения, их гидратации и других эффектов, искажающих значение истинной диссоциации молекул, а следовательно, и свойств истинных растворов:

$$a = f_a c \quad (11)$$

или:

$$f_a = \frac{a}{c}, \quad (11a)$$

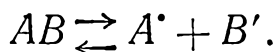
где f_a — коэффициент активности электролита, определяющий собой меру взаимного влияния сил притяжения катионов и анионов в растворе данного электролита.

Естественно, что в растворах слабых электролитов и очень разбавленных растворах сильных электролитов, где концентрация ионов мала, а следовательно, расстояние между ними велико, междуионные силы и другие эффекты, искажающие истинную степень диссоциации, почти равны нулю. Следовательно, активность ионов при этом, т. е. их способность к химическому взаимодействию, равна их концентрации ($a = c$). Наоборот, в растворах электролитов с высокой степенью диссоциации и в очень концентрированных растворах слабых электролитов химическая активность ионов будет в $1/f_a$ раз меньше их концентрации.

Таким образом, в растворах слабых электролитов и в очень разбавленных растворах сильных электролитов истинная и кажущаяся их степень диссоциации равны друг другу: в первом случае они измеряются долями процента, во втором случае они равны единице (100%).

§ 11. Константа электролитической диссоциации

Процесс электролитической диссоциации является обратимым процессом:



Константа диссоциации этого процесса выразится следующим урав-

нением:
$$K = \frac{[A^{\bullet}] [B']}{[AB]},$$

где $[A^{\bullet}]$ и $[B']$ — концентрация катионов A^{\bullet} и анионов B' в растворе данного электролита при истинной его степени диссоциации; $[AB]$ — концентрация недиссоциированных молекул в этом растворе.

Так, например, константа диссоциации уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}' + \text{H}'$) равна:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}'] [\text{CH}_3\text{COO}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

При сравнительно высоких концентрациях электролита, когда истинная степень его диссоциации начинает искажаться действием междуионных сил, константа диссоциации, выраженная через концентрации, уже перестает принимать свое постоянное значение. В этом случае уравнение константы следует выражать через активность или коэффициент активности ионов электролита, например:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{a_{\text{H}'} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}'}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (12)$$

или:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{f_{\text{H}'} \cdot [\text{H}'] \cdot f_{\text{CH}_3\text{COO}'} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (12a)$$

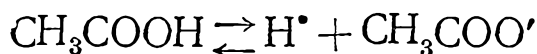
где $a_{\text{H}'}$ и $a_{\text{CH}_3\text{COO}'}$ — соответственно активность ионов водорода и ацетат-ионов в уксуснокислом растворе $f_{\text{H}'}$ и $f_{\text{CH}_3\text{COO}'}$ — соответствующие этим активностям коэффициенты активности.

Для растворов сильных электролитов закон действующих масс, а следовательно, и константа диссоциации не применимы, так как в подобного рода растворах истинная степень диссоциации равна единице (100%), т. е. в них недиссоциированных молекул фактически нет.

Уравнение константы ионизации дает возможность решать целый ряд практических вопросов при химическом анализе электролитов.

Пример 1. Подсчитать концентрацию ионов и недиссоциированных молекул 0,1 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH и константу ионизации ее при 18°C , если известно, что степень ионизации ее при этом равна 0,0132.

Решение. Децинормальный раствор уксусной кислоты содержит в одном литре 0,1 г-мол CH_3COOH , из которых $0,1 \cdot 0,0132 = 0,00132$ г-мол диссоциировано и $(0,1 - 0,00132) = 0,09868$ г-мол находится в виде недиссоциированных молекул CH_3COOH . Из равновесия ионизации уксусной кислоты



следует, что каждый моль ее дает при ионизации 1 г-ион водорода (H') и 1 г-ион кислотного остатка ($\text{CH}_3\text{COO}'$). Следовательно, из 0,00132 г-мол диссоциированных молекул уксусной кислоты образуется 0,00132 г-ион $[\text{H}']$ и 0,00132 г-ион $[\text{CH}_3\text{COO}']$.

Таким образом, 0,1 н. раствор уксусной кислоты при 18°C содержит:

0,09868 г-мол CH_3COOH ,
0,00132 г-ион H' и
0,00132 г-ион $\text{CH}_3\text{COO}'$.

Отсюда константа равновесия этого электролита определится:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

или:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,00132 \cdot 0,00132}{0,09868} = 0,0000177 = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 2. Подсчитать концентрацию водородных ионов и степень ионизации раствора 2,5608 г в литре уксусной кислоты.

Решение. Молекулярный вес уксусной кислоты 64,05. Следовательно, вышеуказанный раствор ее содержит $\frac{2,5608}{64,05} = 0,04$ мол/л CH_3COOH .

Обозначив через x концентрацию H^+ -ионов в растворе, получим содержание в нем (в литре):

$$\begin{array}{ll} [\text{H}^+] & \dots \dots \dots x \text{ г-ион}, \\ [\text{CH}_3\text{COO}'] & \dots \dots \dots x \text{ г-ион}, \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] & \dots \dots \dots (0,04 - x) \text{ г-мол.} \end{array}$$

Константа ионизации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (см. приложение, табл. 5).

Подставляя полученные значения концентраций $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}']$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ в уравнение константы ионизации, получим:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0,04 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Отсюда концентрация водородных ионов определится $x = 0,0008$ г-ион в литре. Степень же ионизации CH_3COOH составит:

$$\alpha = \frac{0,0008}{0,04} = 0,02,$$

т. е. уксусная кислота при указанной концентрации диссоциирована только на 2,0%.

Пример 3. Последовательно ли изменяется химическая активность соляной кислоты в зависимости от ее концентрации.

Решение. Пользуясь значениями степени диссоциации растворов соляной кислоты, кажущаяся (измеряемая) концентрация водородных ионов в них определится:

Общая концентрация HCl г-мол/л	Степень диссоциации α	Концентрация водородных ионов $\text{H}^+ = \alpha [\text{HCl}]$ г-ион в литре
10	0,17	1,70
5	0,40	2,00
3	0,57	1,71
1	0,78	0,78
0,1	0,92	0,092
0,005	0,99	0,00495

Из этой таблицы видно, что 5-молярный раствор соляной кислоты содержит водородных ионов больше, чем 10-молярный раствор ее. Следовательно, несмотря на то что концентрация 10-молярного раствора HCl вдвое больше, чем 5-молярного, химическая активность его, определяемая концентрацией H⁺-ионов, меньше, чем 5-молярного, и почти одинакова с 3-молярным раствором.

§ 12. Диссоциация воды

Опыт показывает, что молекулы воды тоже диссоциируют на водородные и гидроксильные ионы:



При этом установлено, что при 22° С концентрация водородных, а следовательно, и гидроксильных ионов в чистой воде равна 10^{-7} г-ион в литре, а концентрация недиссоциированной ее части равна:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18,02} = 55,5 \text{ г-мол/л.}$$

Отсюда константа диссоциации воды K_i определится:

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (13)$$

или:

$$K_i = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \quad (13a)$$

Эти цифры показывают, что концентрация недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ очень велика по сравнению со значениями концентрации H⁺ и OH⁻-ионов, превышая последние в 55,5 миллиона раз.

Следовательно, всякие изменения концентрации водородных и гидроксильных ионов при диссоциации воды вызывают настолько ничтожные изменения в концентрации недиссоциированной ее части, что ими вполне можно пренебречь и считать величину K_i постоянной¹. Отсюда уравнение (13) примет следующий вид:

$$K_i [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w, \quad (14)$$

в котором K_w носит название *ионного произведения воды*, величина которого при 22° С равна:

$$K_w = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ г-мол/л}^2.$$

¹ Так, например, если бы удалось понизить степень диссоциации воды до нуля (что, конечно, невозможно), то и в этом случае концентрация недиссоциированных молекул H₂O увеличится на одну 555-миллионную долю ($5,55 \cdot 10^{-8}$) своей первоначальной величины.

² С изменением температуры величина ионного произведения воды изменяется. Так, например, при 0° С $K_w = 0,13 \cdot 10^{-14}$, а при 50° С — $5,6 \cdot 10^{-14}$.

Уравнение ионного произведения воды показывает, что во всяком водном растворе, как бы ни изменялась концентрация водородных и гидроксильных ионов, произведение их всегда постоянно и равно 10^{-14} . И было бы ошибкой думать, что растворы кислот, имея в своем составе водородные ионы, не содержат гидроксильных ионов и, наоборот, растворы щелочей не содержат водородных ионов. Так, например, в сантинормальном растворе HCl концентрация водородных ионов равна $0,01$ *г-ион* в литре¹. Следовательно, концентрация гидроксильных ионов в этом растворе равна

$$[\text{OH}'] = \frac{10^{-14}}{0,01} = 10^{-12} \text{ г-ион в литре.}$$

Наоборот, в $0,01$ -нормальном растворе едкой щелочи концентрация $[\text{OH}']$ составит 10^{-2} *г-ион*, а $[\text{H}'] = 10^{-12}$ *г-ион* в литре. Отсюда следует, что если раствор содержит водородных ионов 10^{-7} *г-ион* в литре, то он будет показывать нейтральную реакцию, так как в нем гидроксильных ионов точно такое же количество (10^{-7} *г-ион* в литре). Если содержание H' -ионов в растворе больше, чем 10^{-7} *г-ион* в литре, то реакция раствора будет кислая, если же этих ионов в нем меньше, чем 10^{-7} *г-ион* в литре, — реакция раствора щелочная.

Таким образом, кислотность и щелочность среды можно выражать через один и тот же показатель — концентрацию водородных ионов. Однако в практике химического анализа кислотность и щелочность растворов, как правило, характеризуют не концентрацией водородных ионов, выраженной в *г-ион* в литре, а более удобной формой — показателем степени этой концентрации с обратным знаком. Этот показатель обозначается символом pH и носит название *водородного показателя*.

Так, если концентрация водородных ионов в растворе равна 10^{-12} *г-ион* в литре, то водородный показатель, или, как принято говорить, pH раствора, равен 12; если же $[\text{H}'] = 10^{-2}$, то pH раствора равняется 2,0 и т. д. Если известно, что pH раствора равно 8,5, то это означает, что концентрация водородных ионов в нем равна $10^{-8,5}$ *г-ион* в литре, т. е. раствор имеет слабощелочную реакцию. Таким образом, pH дает характеристику среды данного раствора.

Из вышеизложенного следует, что:

- 1) нейтральные растворы имеют $\text{pH} = 7$ ($[\text{H}'] = 10^{-7}$ *г-ион* в литре);
- 2) кислые растворы имеют pH меньше 7, и чем это значение меньше, тем больше кислотность раствора;
- 3) щелочные растворы имеют pH больше 7, и чем это значение больше, тем больше щелочность раствора.

¹ Не следует забывать, что истинная степень диссоциации сильных электролитов равна 100%.

Для более наглядного представления изобразим это в виде следующей схемы.

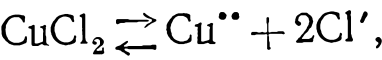
$[H^+]$ г-ионов в литре	1,0	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Реакция раствора	кислая			слабо- кислая			ней- траль- ная		слабо- щелоч- ная		щелочная				

Явление диссоциации воды играет огромную роль в аналитической химии, так как она дает возможность объяснить целый ряд химических явлений и свойств электролитов и, в частности, явление гидролиза.

§ 13. Действие одноименных ионов; буферные растворы

Если в растворе какого-либо электролита присутствует другой электролит с одноименными ионами, то степень диссоциации первого электролита при этом понизится. В подобном утверждении легко убедиться на следующем опыте.

Как известно, недиссоциированная хлорная медь $CuCl_2$ желтого цвета, ионы Cu^{++} — голубого и ионы Cl' — бесцветные. Следовательно, если взять 0,5 — 1,0 н. водный раствор хлорной меди, в котором молекулы $CuCl_2$ диссоциированы почти нацело, то этот раствор примет голубую окраску (см. приложение, табл. 12, рис. 1, а). Добавим сюда другой электролит, дающий бесцветные ионы и в том числе анионы хлора (Cl'). Допустим в качестве этого, второго электролита будет HCl или $CaCl_2$. При этом можно наблюдать, что по мере увеличения количества второго электролита окраска раствора будет меняться, переходя постепенно от голубой (через слабозеленую) к желтой. Это объясняется следующим. В первоначальном растворе хлорной меди присутствуют только ионы Cu^{++} (голубого цвета) и Cl' (бесцветные) и почти нет недиссоциированных молекул $CuCl_2$ (обладающих желтой окраской). Прибавляя к этому раствору одноименные ионы Cl' (добавлением к нему HCl , $CaCl_2$ и т. п.), мы тем самым увеличиваем концентрацию Cl' -ионов в растворе, а следовательно, нарушаем равновесие процесса диссоциации хлорной меди:



сдвигая его в левую сторону. Отсюда естественно, что в начале, когда в растворе находились только ионы Cu^{++} (голубого цвета) и Cl' -ионы (бесцветные) и не было недиссоциированных молекул $CuCl_2$, раствор имел голубой цвет. По мере добавления к этому раствору другого, содержащего Cl' -ионы электролита, окраска его станет постепенно меняться, переходя (за счет смешения

голубого цвета Cu -ионов с желтым — недиссоциированных молекул CuCl_2) от зеленого к желто-зеленоватой (см. приложение, табл. 12, рис. 1, б, в). При этом явно желтая окраска раствора будет свидетельствовать о том, что в нем почти вся хлорная медь находится в форме недиссоциированных молекул CuCl_2 и хлор-ионы из подобного раствора открываются с большим трудом.

При увеличении концентрации бесцветных ионов соответствующим образом будет изменяться окраска и многих других растворов, например: 1) раствора хлористого кобальта CoCl_2 , молекулам которого в недиссоциированном состоянии присуща синеватая окраска, а ионам Co^{++} — розовая (см. приложение, табл. 12, рис. 2, а, б); 2) сернокислой меди CuSO_4 , молекулы которой и ионы SO_4^{--} бесцветны, а ионы меди Cu^{++} обладают голубоватой окраской; 3) раствора бромной меди CuBr_2 , которая в недиссоциированном состоянии обладает темно-коричневой окраской, а ионы брома бесцветны и т. д.

Влиянием одноименных ионов электролита объясняется также способность так называемых *буферных смесей* сохранять приблизительно постоянную концентрацию водородных ионов, вне зависимости от добавления к ним кислоты и щелочи. Буферные смеси представляют собой смеси растворов: а) слабой кислоты с солью этой кислоты и сильного основания (например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ и т. п.) или б) слабого основания с солью этого основания и сильной кислоты (например, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ и т. п.).

Если к подобным смесям будет добавлено некоторое количество кислоты или щелочи, то концентрация водородных ионов в подобных смесях не изменится, так как наличие в них указанных солей явится тормозом (буфером) этому изменению.

Рассмотрим поведение аммонийной буферной смеси, т. е. смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, которая находит широкое применение при растворении и предупреждении образования некоторых осадков.

Процесс диссоциации гидрата окиси аммония протекает по следующей схеме:



Константа диссоциации его равна:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}']}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ (см. приложение, табл. 5).}$$

В 0,1-молярном растворе NH_4OH концентрация NH_4^+ , а следовательно, и OH' -ионов (x) определится:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{x \cdot x}{(0,1 - x)} = 1,18 \cdot 10^{-5},$$

откуда:

$$x = [\text{OH}'] = 0,00133 \text{ г-ион/л.}$$

Отсюда концентрация водородных ионов в этом растворе равна

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH']}$$

или:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0,133 \cdot 10^{-2}} = 7,56 \cdot 10^{-12} \text{ г-ион/л.}$$

Подсчитаем концентрацию тех же ионов, если указанный раствор NH_4OH находился в смеси с 0,1-молярным раствором NH_4Cl (буферная смесь). В связи с тем, что NH_4^+ -ионы в этой смеси образуются за счет диссоциации как NH_4OH , так и NH_4Cl , а OH' -ионы только за счет диссоциации NH_4OH , то естественно, что здесь концентрация NH_4^+ -ионов не будет равна концентрации OH' -ионов. Хлористый аммоний, являясь солью сильной кислоты, диссоциирует нацело, образуя таким образом по 0,1 г-иона в литре NH_4^+ и Cl' -ионов. В действительности же количество NH_4^+ -ионов в растворе будет больше, чем 0,1 г-мол/л, так как они образуются также и за счет ионизации NH_4OH , присутствующего в смеси.

Обозначим эту величину, а вместе с ней и концентрацию OH' -ионов, через x ($NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH'$).

Следовательно, указанная буферная смесь содержит (в литре):

NH_4^+	$(0,1 + x)$ г-ион;
Cl'	0,1 г-ион;
OH'	x г-ион;
NH_4OH	$(0,1 - x)$ г-мол.

Подставляя соответствующие значения концентраций ионов в уравнение константы диссоциации раствора аммиака, в присутствии 0,1 мол/л NH_4Cl , получим:

$$K_{NH_4OH} = \frac{(0,1 + x) x}{(0,1 - x)} = 1,79 \cdot 10^{-5},$$

откуда:

$$x = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

или:

$$\begin{aligned} [OH'] &= 0,000018 \text{ г-ион/л,} \\ [NH_4^+] &= 0,100018 \text{ г-ион/л.} \end{aligned}$$

Следовательно, в смеси 0,1-молярных растворов NH_4OH и NH_4Cl концентрация OH' -ионов уменьшилась больше, чем в сто

раз по сравнению с чистым раствором аммиака, а концентрация $[H^+]$ -ионов при этом увеличится больше, чем в 100 раз:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0,18 \cdot 10^{-4}} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л.}$$

Эта концентрация водородных ионов в указанном растворе будет сохраняться почти постоянной, вне зависимости от степени разбавления раствора и наличия в нем других электролитов¹.

В самом деле, добавим к указанной буферной смеси небольшое количество (например, 0,01 г-мол на 1 л) едкой щелочи. Казалось бы, что при этом концентрация OH^- -ионов должна резко (примерно в 100 раз) увеличиться. Однако вследствие того, что в растворе имеется большое (по сравнению с OH^- -ионами) количество NH_4^+ -ионов (см. выше), то последние немедленно вступят в химическое взаимодействие с OH^- -ионами, которые мы вводим с щелочью, образуя мало диссоциированные молекулы NH_4OH . Концентрация OH^- -ионов при этом остается прежней. Следовательно, наличие NH_4Cl в растворе аммиака будет регулировать концентрацию OH^- -ионов его, предотвращая тем самым влияние всевозможных факторов, могущих вызвать изменение рН раствора. Аналогичные свойства проявляют также смеси: $CH_3COOH + CH_3COONa$ (ацетатная смесь), $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ (фосфатная смесь), $HCN + KCN$ и др.

Таким образом, вышеуказанные примеры показывают, что значение константы равновесия дает возможность решать ряд практических задач аналитической химии. В дальнейшем мы с этим вопросом встретимся также при решении ряда важнейших вопросов гидролиза и свойств комплексных ионов.

Задачи и упражнения

1. Вычислить константы диссоциации: а) муравьиной кислоты $HCOOH$, б) уксусной кислоты CH_3COOH и в) гидрата окиси аммония, если $HCOOH$ в 0,75-процентном ее растворе диссоциирована на 3,53%, CH_3COOH в 3-процентном ее растворе — на 0,6% и NH_4OH в 1-процентном ее растворе — на 0,55%.

Ответ: а) $2,0 \cdot 10^{-4}$; б) $1,8 \cdot 10^{-5}$; в) $1,8 \cdot 10^{-5}$.

2. Вычислить степень диссоциации муравьиной кислоты: а) в 1,5 н. б) в 0,1 н. ее растворах, если константу диссоциации ее принять равной $2,0 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: а) $\alpha = 0,027$ (2,7%); б) $\alpha = 0,045$ (4,5%).

3. При какой концентрации уксусная кислота диссоциирована на 10%, если константу диссоциации ее принять равной $2 \cdot 10^{-5}$?

Ответ: $1,8 \cdot 10^{-3}$ мол/л.

¹ Непосредственное измерение показывает, что аммонийные буферные смеси имеют концентрацию H^+ -ионов порядка $10^{-9} - 10^{-10}$ г-ион в литре в зависимости от соотношения NH_4OH и NH_4Cl в растворе.

4. Подсчитать концентрацию гидроксильных ионов в 0,05 н. растворе NH_4OH , содержащем, кроме того, 0,1 мол/л NH_4Cl .

Ответ: $[\text{OH}'] = 9 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

5. Смешаны в разных объемах: а) 1-процентные растворы муравьиной кислоты и ее натриевой соли; б) 0,5-процентные растворы уксусной кислоты и ее калиевой соли; в) 0,3-процентные растворы аммиака и хлористого аммония и г) 1-процентные растворы йодноватой кислоты и йодноватокислого калия. Подсчитать степень диссоциации соответствующего слабого электролита в указанных смесях, если константы диссоциации этих электролитов равны: $K_{\text{НСООН}} = 2 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{СН}_3\text{СООН}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ и $K_{\text{HJO}_3} = 2,4 \cdot 10^{-2}$.

Ответ: а) 0,0027 (0,27%); б) 0,0007 (0,07%); в) 0,0006 (0,06%); г) 0,407 (40,7%).

6. Подсчитать степень диссоциации соответствующего слабого электролита в следующих смесях: а) 370 мл 0,5-процентного раствора CH_3COOH и 450 мл 1,2-процентного раствора CH_3COONa ; б) 530 мл 1-процентного раствора CH_3COOH и 630 мл 0,3-процентного раствора CH_3COOK ; в) 313 мл 1-процентного раствора NH_4OH и 730 мл 0,8-процентного раствора NH_4Cl ; г) 360 мл 0,4-процентного раствора NH_4OH и 860 мл 2,7-процентного раствора NH_4Cl ; д) 380 мл 3-процентного раствора НСООН и 520 мл 2-процентного раствора НСООНa ; е) 60 мл 6-процентного раствора CH_3COOH , 50 мл 1-процентного раствора CH_3COONa и 320 мл H_2O . Константы диссоциации CH_3COOH , NH_4OH и НСООН взять из примера 5.

Ответ: а) 0,0002; б) 0,0011; в) 0,00017; г) 0,00005; д) 0,0012; е) 0,0013.

7. Подсчитать активность ионов Ca^{++} и Cl' в сантимольарном растворе CaCl_2 . Коэффициент активности этой соли взять из таблицы 7 приложения.

Ответ: $a_{\text{Ca}^{++}} = 0,0065$, $a_{\text{Cl}'} = 0,0178$.

8. Вычислить рН раствора, если концентрация гидроксильных ионов в нем равна 0,00001 г-ион/л.

Ответ: 9.

9. Вычислить концентрацию водородных ионов в растворе, имеющем рН: а) 8,8; б) 2,63 и в) 12,45.

Ответ: а) $[\text{H}'] = 1,585 \cdot 10^{-9}$; б) $2,34 \cdot 10^{-3}$ и в) $3,54 \cdot 10^{-13}$ г-ион/л.

10. Подсчитать ионный состав 0,01-молярного раствора серной кислоты, если константа диссоциации ее по второй ступени равна $1,2 \cdot 10^{-2}$.

Ответ: $[\text{SO}_4''] = 0,0045$ г-ион/л,

$[\text{HSO}_4'] = 0,0055$ г-ион/л,

$[\text{H}'] = 0,0145$ г-ион/л.

11. Подсчитать значение рН следующих растворов: а) 0,005 н. раствора HCl ; б) 0,015 н. раствора NaOH ; в) 0,02 н. раствора CH_3COOH и г) 0,05 н. раствора NH_4OH ; константы диссоциации уксусной кислоты и гидрата окиси аммония взять из таблицы 5 приложения.

Ответ: а) 2,30; б) 12,18; в) 3,22; г) 10,98.

12. Чему равен рН раствора, содержащего 0,056 мол/л NH_4OH и 0,1 мол/л NH_4Cl ?

Ответ: 9,0.

13. Вычислить рН следующих буферных смесей: а) 0,5 мол/л $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,01$ мол/л CH_3COONa ; б) 0,01 мол/л $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,5$ мол/л CH_3COONa .

Ответ: а) 3,03; б) 6,43.

ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К ГЕТЕРОГЕННЫМ ПРОЦЕССАМ¹ (ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ)

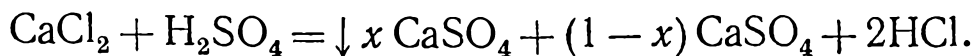
§ 14. Растворимость осадков

Как известно, абсолютно нерастворимых веществ в природе не существует. Однако растворимость различных веществ колеблется в очень широких пределах: от ничтожных долей миллиграмма до десятков и сотен граммов. Так, например, в 1 л воды при нормальных условиях растворяется:

KNO ₃ в количестве 3020 г		или 35,7 мол
Pb(NO ₃) ₂	» 522 г	» 1,58 мол
Na ₃ PO ₄	» 105 г	» 0,64 мол
PbCl ₂	» 9,7 г	» 0,034 мол
PbSO ₄	» 0,045 г	» 1,5·10 ⁻⁴ мол
BaSO ₄	» 0,0025 г	» 1,05·10 ⁻⁵ мол
PbS	» 7,9·10 ⁻¹³ г	» 3,3·10 ⁻¹⁵ мол
HgS	» 1,5·10 ⁻²⁴ г	» 6,3·10 ⁻²⁷ мол

Из приведенных данных растворимости следует, что если, например, к раствору какой-нибудь хорошо растворимой соли свинца (Pb(NO₃)₂ и т. д.), концентрация которой превышает 0,034 мол/л, прилить раствор HCl (или NaCl, KCl и т. п.) и выпавший при этом осадок PbCl₂ отфильтровать, то фильтрат будет содержать в своем составе 0,034 г-ион/л Pb²⁺. При действии на этот фильтрат раствором серной кислоты (или Na₂SO₄, K₂SO₄ и т. п.) из него выпадает осадок PbSO₄; в фильтрате от этого осадка будет содержаться уже 1,5·10⁻⁴ г-ион/л Pb²⁺. Эта концентрация ионов свинца (1,5·10⁻⁴ г-ион/л) является вполне достаточной для того, чтобы при действии на нее сульфид-ионами (например, раствором H₂S, Na₂S и т. п.) образовался осадок сернистого свинца, так как растворимость PbS значительно меньше растворимости PbSO₄, и т. д.

Таким образом, если в результате того или иного химического взаимодействия веществ образуется малорастворимое соединение, то последнее не полностью выпадает в осадок, а часть его всегда остается в растворе в количествах, соответствующих растворимости этого соединения в данной жидкости при данных условиях:



осадок

в растворе

¹ Гетерогенными процессами называются такие процессы, которые протекают на границе двух различных фаз (твердой и жидкой или жидкой и газообразной и т. п.); процессы, протекающие в однородной фазе (только жидкой, твердой или газообразной), носят название гомогенных процессов.

Учение о свойствах малорастворимых соединений имеет большое значение в аналитической химии, так как образование этих соединений (в форме осадков) является основой почти любого химического анализа. Поэтому рассмотрим более подробно свойства водных растворов подобного рода химических соединений

§ 15. Произведение растворимости

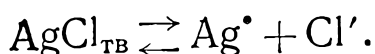
Возьмем хлористое серебро и будем растворять его в воде¹. При насыщении раствора этой солью между твердой ее фазой, т. е. нерастворившейся частью (осадком AgCl) и жидкой фазой (AgCl в растворе), устанавливается подвижное равновесие:



Это означает, что при насыщении количество хлористого серебра, растворяющегося в единицу времени, равно количеству его, осаждаемого за тот же промежуток времени, или, что то же, скорость растворения AgCl (v_1) равна скорости его осаждения (v_2)

$$v_1 = v_2.$$

Учитывая, что в растворе концентрация хлористого серебра, как и любой другой малорастворимой соли, незначительна и близка к концентрации его при бесконечно малом разбавлении, степень диссоциации такой соли можно принять равной единице (100%), т. е. всю эту соль можно считать распавшейся на ионы. Отсюда, указанное равновесное состояние ($\text{AgCl}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{\text{раствор}}$) можно написать в следующем виде:



Скорость растворения твердого вещества зависит от природы этого вещества, размеров его поверхности, соприкасающейся с растворителем, и от температуры.

Если обозначить количество хлористого серебра, растворяющегося в единицу времени с единицы его поверхности при данной температуре t , через k_1 , а общую поверхность кристаллов AgCl — через s , то скорость растворения его выразится:

$$v_1 = k_1 s,$$

где k_1 является величиной постоянной (константа скорости растворения), характеризующей природу растворяющегося вещества (в данном случае хлористого серебра).

Согласно закону действующих масс, скорость осаждения пропорциональна произведению из концентрации ионов Ag^{\bullet} и Cl' в рас-

¹ Растворимость AgCl в воде равна 0,0018 г в литре.

творе; при равновесии эта скорость будет пропорциональна также общей поверхности s осадка AgCl :

$$v_2 = k_2 s [\text{Ag}^+][\text{Cl}'],$$

где k_2 — константа скорости осаждения, характеризующая природу взаимодействующих ионов (в данном случае $\text{Ag}^+ \text{Cl}'$) и равная при данной температуре t количеству их, переходящих в осадок на единицу поверхности твердого вещества (AgCl) при концентрациях Ag^+ и Cl' , равной единице.

При равновесии, т. е. когда скорости v_1 и v_2 равны, имеем:

$$k_1 s = k_2 s [\text{Ag}^+][\text{Cl}'],$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}'] = L_{\text{AgCl}}. \quad (15)$$

Величина L носит название *произведения растворимости*¹; в данном случае L_{AgCl} — произведение растворимости хлористого серебра.

Таким образом, *произведением растворимости* называется *произведение из концентраций ионов данного малорастворимого соединения в насыщенном его растворе*, или, что то же, *произведение из концентраций ионов данного малорастворимого соединения в растворе, находящемся в соприкосновении с твердой фазой (осадком) этого соединения*.

Если малорастворимая соль в растворе диссоциирует по уравнению: $\text{Me}_n \text{A}_m \rightleftharpoons n \text{Me}^{p+} + m \text{A}^{q-}$, то выражение произведения растворимости примет следующий вид:

$$L = [\text{Me}^{p+}]^n [\text{A}^{q-}]^m, \quad (16)$$

где Me и A — катионы и соответственно анионы, образующиеся в растворе малорастворимой соли, p и q — соответственно зарядность катиона и аниона этой соли.

Произведение растворимости показывает степень растворимости того или иного электролита, а именно: 1) всякий раз как только произведение из концентраций ионов данного электролита достигает значения L , раствор становится насыщенным и растворение его прекращается; 2) чем больше величина L для данного электролита, тем больше его растворимость, и наоборот.

Растворимость, а следовательно, и величина произведения растворимости зависит от природы вещества, температуры и природы растворителя. Так, например, произведение растворимости сернокислого кальция CaSO_4 при 15°C в воде $L_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, а в спирте (метиловом и этиловом) — около 10^{-10} ; произведение растворимости PbCl_2 в воде при 15°C равно $2,4 \cdot 10^{-4}$, при 80°C — $1,5 \cdot 10^{-2}$, а в спирте при 15°C — около 10^{-8} ; L_{BaSO_4} в воде равно $1,1 \cdot 10^{-10}$, а $L_{\text{BaCO}_3} = 8,0 \cdot 10^{-9}$ и т. д.

¹ Произведение растворимости иногда обозначается через L_p , ПР и S_p .

Особенно сильное влияние на величину произведения растворимости оказывает наличие в растворе одноименных ионов других электролитов.

Примечание. Строго говоря, для более точного выражения произведения растворимости, вместо концентрации ионов малорастворимой соли, необходимо брать их активность. Эта необходимость вызывается тем, что в любом растворе, как уже отмечалось выше, имеют место междуионные силы, которые искажают истинную степень диссоциации ионов. Так, например, с учетом этих сил выражение произведения растворимости хлористого серебра будет иметь следующий вид:

$$L_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

или соответственно:

$$L_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-},$$

где a_{Ag^+} и a_{Cl^-} — активности Ag^+ и Cl^- -ионов, а f_{Ag^+} и f_{Cl^-} — соответственно коэффициенты их активности.

Однако концентрация ионов малорастворимой соли в ее насыщенном растворе очень незначительна. Следовательно, междуионные силы в подобном растворе также очень малы и ими практически можно пренебречь. Поэтому уравнение произведения растворимости для практического пользования без особо грубой ошибки можно выражать через концентрации ионов малорастворимой соли или вводить в него в качестве коэффициента кажущуюся степень диссоциации α этой соли:

$$L_{\text{AgCl}} = \alpha_{\text{AgCl}} [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-].$$

Отсюда вполне естественно, чем больше растворимость данного малорастворимого соединения, тем уравнения (15) и (16) дают большую неточность величины L ; для хорошо же растворимых веществ эта неточность настолько велика, что указанные уравнения для них практически являются не приемлемыми.

Для большей простоты все практические выводы и подсчеты мы будем в дальнейшем производить на основе данных произведения растворимости веществ в водной среде, выражая его через концентрацию соответствующих ионов, а не через их активность. Это существенных ошибок не дает, тем более, что других, более точных значений величины L для каждого труднорастворимого вещества, зависящей от наличия в растворе других, кроме этого вещества, ионов в настоящее время не имеется.

Рассмотрим несколько примеров по подсчету величины произведения растворимости.

Пример 1. Опыт показывает, что при комнатной температуре насыщенный раствор хлористого серебра содержит AgCl 0,0018 г в литре. Вычислить произведение растворимости (L_{AgCl}) этой соли.

Решение. Молекулярный вес хлористого серебра равен 143,5. Следовательно, насыщенный раствор его содержит

$$\frac{0,0018}{143,5} = 0,0000125 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л } \text{AgCl}.$$

Так как каждая г-мол хлористого серебра AgCl дает при ионизации 1 г-ион Ag^+ и 1 г-ион Cl^- , то в насыщенном его растворе со-

держится по $1,25 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л того и другого. Отсюда, пользуясь уравнением (15), получим:

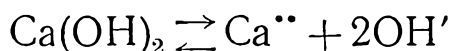
$$L_{\text{AgCl}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ мол/л.}$$

Пример 2. Вычислить произведение растворимости гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 20°C , если растворимость его при этой температуре равна 1,23 г/л и кажущаяся степень диссоциации $\alpha = 0,94$.

Решение. Молекулярный вес $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74,1$. Следовательно, концентрация насыщенного его раствора при 20°C равна

$$\frac{1,23}{74,1} = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ мол/л.}$$

Согласно уравнению ионизации,

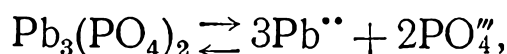


1 моль этой гидроокиси дает 1 г-ион Ca^{++} и 2 г-ион OH' . Следовательно, $1,66 \cdot 10^{-2}$ мол $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дадут при диссоциации $1,66 \times 10^{-2}$ г-ион Ca^{++} и $3,32 \cdot 10^{-2}$ г-ион OH' . Таким образом, произведение растворимости гидрата окиси кальция с учетом степени диссоциации, равной 0,94, определится:

$$L_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 0,94 [1,66 \cdot 10^{-2} \cdot (3,32 \cdot 10^{-2})^2] = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л.}$$

Пример 3. Произведение растворимости $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ равно $1,5 \times 10^{-32}$. Вычислить растворимость этой соли в граммах на 1,0 л воды.

Решение. Обозначим растворимость $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ через x мол/л. Тогда, согласно уравнению ионизации этой соли



концентрация ее ионов в насыщенном растворе определится:

$$[\text{Pb}^{++}] = 3x \text{ г-ион/л,}$$

$$[\text{PO}_4'''] = 2x \text{ г-ион/л.}$$

Подставляем эти значения концентраций в уравнение произведения растворимости фосфорнокислого свинца:

$$[\text{Pb}^{++}]^3 [\text{PO}_4''']^2 = L_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2}$$

или:

$$(3x)^3 (2x)^2 = 1,5 \cdot 10^{-32}.$$

Решая это уравнение, получим:

$$108 \cdot x^5 = 1,5 \cdot 10^{-32} = 1500 \cdot 10^{-35},$$

или:

$$x^5 = 13,9 \cdot 10^{-35},$$

откуда:

$$x = \sqrt[5]{13,9 \cdot 10^{-35}} = 1,65 \cdot 10^{-7} \text{ мол/л.}$$

Молекулярный вес фосфорнокислого свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ равен 811,7. Отсюда растворимость его в граммах на литр составит:

$$1,65 \cdot 10^{-7} \cdot 811,7 = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

§ 16. Образование осадков и чувствительность реакций

Из вышеизложенного вытекают очень важные практические выводы для химического анализа, а именно:

1) осадок того или иного химического соединения образуется в том случае, если произведение из концентраций осаждающего и осаждаемого ионов будет превышать значение произведения растворимости этого соединения; 2) чем меньше величина произведения растворимости данного соединения (осадка), тем реакция и реактив, вызывающие его образование, являются более чувствительными.

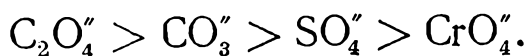
Для иллюстрации этого обратимся к сравнительным данным произведения растворимости соединений бария и кальция (см. приложение, табл. 6):

$L_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10};$	$L_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5};$
$L_{\text{BaCrO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-10};$	$L_{\text{CaCrO}_4} = 2,3 \cdot 10^{-2};$
$L_{\text{BaCO}_3} = 8,0 \cdot 10^{-9};$	$L_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9};$
$L_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = 1,6 \cdot 10^{-7};$	$L_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}.$

Из приведенных значений произведения растворимости видно, что для катионов бария наиболее чувствительным является анион SO_4'' (реактивы H_2SO_4 , Na_2SO_4 и т. д.). Кроме того, указанные значения L показывают, что для ионов бария чувствительность ионов осадителей понижается в следующем порядке:



Для катионов кальция, как показывают приведенные выше данные, чувствительность тех же реактивов понижается в другом порядке, а именно:



Проведем следующие опыты:

Опыт 1. К раствору CaCl_2 прильем равный объем серной кислоты или какой-либо растворимой ее соли (K_2SO_4 , Na_2SO_4 и т. п.) той же концентрации, что CaCl_2 . Полученный осадок CaSO_4 отфильтруем, фильтрат разделим на две части и к одной из них прильем равный объем спирта или ацетона, к другой — щавелевокислого аммония. При этом мы можем наблюдать, что в том и другом случае из фильтрата снова выпадают осадки. Однако состав этих

осадков и условия их образования совершенно различны, а именно: в первом случае осадок представляет собой тот же сернокислый кальций CaSO_4 , во втором случае выпал осадок другого состава — щавелевокислый кальций CaC_2O_4 .

Остановимся на условиях образования того и другого осадка.

Произведение растворимости CaSO_4 для водной среды¹ равно $6,1 \cdot 10^{-5}$. Это означает, что в фильтрате от сернокислого кальция, образовавшегося при смешении растворов CaCl_2 и H_2SO_4 , содержится $\sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}} = 7,8 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Ca^{++} . Приливая сюда спирт, мы тем самым изменяем природу среды (растворителя), которая, естественно, изменяет и величину L_{CaSO_4} . В данном случае создаваемая среда (водный раствор спирта) значительно понижает произведение растворимости CaSO_4 . Величина его при добавлении равного объема спирта понизится примерно до 10^{-8} , т. е. максимальное содержание Ca^{++} в таком растворе будет уже не $7,8 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, а $\sim \sqrt{10^{-8}} = \sim 10^{-4}$ г-ион/л. Таким образом, в данном случае из фильтрата будет снова выпадать осадок CaSO_4 и тем в большем количестве, чем больше в фильтрат добавлено спирта. Следовательно, в первом случае осадок CaSO_4 выпадает вследствие изменения природы растворителя, произведение растворимости L_{CaSO_4} в котором сильно понижается.

Из второй части фильтрата при добавлении к нему щавелевокислого аммония выпал осадок CaC_2O_4 потому, что произведение растворимости $L_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}$, т. е. максимальная концентрация Ca^{++} в этом растворе будет не $7,8 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, а $\sqrt{2,6 \cdot 10^{-9}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. Таким образом, в этом случае осадок выпадает не за счет изменения природы растворителя, а вследствие того, что на катионы кальция мы действуем таким реактивом, который дает с ними соединение, обладающее меньшим произведением растворимости.

Опыт 2. Смесь растворов CaCl_2 и BaCl_2 разделим на две части и к одной из них прильем раствор щавелевокислого аммония, к другой — сернокислого аммония. Образовавшиеся в том и другом случае осадки ($\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{BaC}_2\text{O}_4$ и соответственно $\text{CaSO}_4 + \text{BaSO}_4$) отфильтруем. Естественно, что в обоих фильтратах будет содержаться определенное количество катионов Ca^{++} и Ba^{++} . Однако концентрация их в том и другом фильтрате не одинакова, так как произведения растворимости щавелевокислых и сернокислых солей бария и кальция различны.

Если к фильтрату от осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{BaC}_2\text{O}_4$ прилить раствор сернокислого аммония, то из него снова выпадет осадок, но уже не смеси $\text{CaSO}_4 + \text{BaSO}_4$, а только одного сернокислого бария BaSO_4 , так как $L_{\text{BaSO}_4} < L_{\text{BaC}_2\text{O}_4}$, а $L_{\text{CaSO}_4} > L_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$.

¹ В данном случае при действии H_2SO_4 на CaCl_2 образуется солянокислая среда, в которой L_{CaSO_4} будет несколько меньше, чем для водной среды. Однако для нашего опыта это изменение среды существенной роли не играет.

Если же к фильтрату от осадка $\text{BaSO}_4 + \text{CaSO}_4$ прилить щавелевокислого аммония, то это вызовет образование осадка щавелевокислого кальция CaC_2O_4 без примеси в нем BaC_2O_4 .

Таким образом, при осаждении того или иного катиона в присутствии других катионов необходимо всегда придерживаться правила о том, что наиболее чувствительным реактивом для данного вида ионов является тот, который дает осадок с наименьшим произведением растворимости.

Пример 1. Какова должна быть минимальная концентрация H_2SO_4 и CaCl_2 , чтобы при их смешении (в равных объемах) выпал осадок CaSO_4 .

Решение. Произведение растворимости сернокислого кальция равно: $[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 6,1 \cdot 10^{-5}$ (см. приложение, табл. 6). Каждая грамм-молекула CaSO_4 при диссоциации дает 1 *г-ион* Ca^{++} и 1 *г-ион* SO_4^{--} . Следовательно, в растворе CaSO_4 содержится одинаковое количество тех и других ионов. Обозначив концентрацию их в насыщенном растворе через x , получим:

$$x^2 = 6,1 \cdot 10^{-5},$$

откуда:

$$x = \sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л.}$$

Таким образом, в насыщенном растворе CaSO_4 концентрация ионов Ca^{++} и SO_4^{--} должна быть не ниже 0,0078 *г-ион/л.*

Эта концентрация Ca^{++} и SO_4^{--} соответствует той наибольшей концентрации CaCl_2 и H_2SO_4 , при которой CaSO_4 будет еще удерживаться в растворе, не выпадая в осадок. Следовательно, 0,0078 *мол/л* является той минимальной концентрацией CaCl_2 и H_2SO_4 , которую должен содержать раствор для образования осадка CaSO_4 .

Так как растворы CaCl_2 и H_2SO_4 мы смешиваем в равных объемах, то первоначальные растворы должны содержать по $0,0078 \cdot 2 = 0,0156$ *мол/л* реагирующих веществ. Это составит (мол. вес $\text{CaCl}_2 = 111,0$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98,0$):

$$\frac{0,0156 \cdot 111 \cdot 100}{1000} = 0,17\% \text{ CaCl}_2,$$

$$\frac{0,0156 \cdot 98 \cdot 100}{1000} = 0,15\% \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Пример 2. Выделится ли осадок AgCl , если смешать равные по объему количества миллинормальных (0,001 н.) растворов AgNO_3 и HCl ? Произведение растворимости хлористого серебра $= 1,56 \cdot 10^{-10}$.

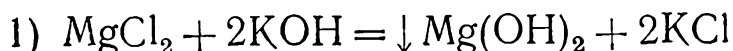
Решение. Для ответа на этот вопрос необходимо для данных растворов AgNO_3 и HCl вычислить концентрацию ионов Ag^+ и Cl^- в молях на литр и, если величина их произведения окажется больше, чем $1,56 \cdot 10^{-10}$, то осадок AgCl образуется.

При смешении указанных растворов концентрация Ag^+ и Cl^- уменьшится до половины их первоначальной величины, т. е. до $0,0005 \text{ г-ион/л}$, так как при смешении равных объемов AgNO_3 и HCl объем смеси увеличится вдвое. Отсюда получим:

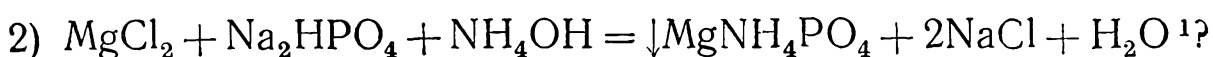
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-7}.$$

Следовательно, при смешении $0,001$ нормальных растворов AgNO_3 и HCl выпадет осадок AgCl , так как величина $2,5 \cdot 10^{-7} > 1,56 \cdot 10^{-10}$.

Пример 3. Какая из реакций является наиболее чувствительной для открытия катионов магния:



или:



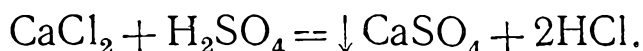
Решение. Произведение растворимости осадков, образующихся при каждой из приведенных реакций, равно (см. приложение, табл. 6):

$$L_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ и } L_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

Эти значения L показывают, что произведение растворимости MgNH_4PO_4 меньше, чем произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Следовательно, вторая реакция является более чувствительной, чем первая, т. е. кислым фосфорнокислым натрием в присутствии NH_4OH и NH_4Cl можно открыть катионы Mg^{++} в меньшей концентрации, чем действием едкой щелочи.

Пример 4. Имеется $1,0$ - и $0,2$ -молярные растворы CaCl_2 . Какая часть ионов Ca^{++} выпадет в осадок, если к указанным растворам прилить равные объемы раствора H_2SO_4 той же концентрации:



Примечание. При добавлении к указанным растворам CaCl_2 такого же объема H_2SO_4 концентрация CaCl_2 в растворах уменьшится вдвое и станет равной $0,5$ и соответственно $0,1 \text{ мол/л}$.

Решение. Произведение растворимости CaSO_4 равно $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л}$:

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}] = 6,1 \cdot 10^{-5}.$$

Обозначим количество ионов Ca^{++} , перешедших в осадок, а следовательно, и количество осаждающих их ионов SO_4^{--} через $x \text{ г-ион/л}$. Тогда концентрация этих ионов, остающихся в растворе, определится:

¹ Практически эта реакция производится в присутствии NH_4Cl .

а) при взаимодействии 1,0-молярного раствора H_2SO_4 с 1,0-молярным раствором CaCl_2 :

$$\begin{aligned}[\text{Ca}^{++}] &= (0,5 - x) \text{ г-ион/л}, \\ [\text{SO}_4^{--}] &= (0,5 - x) \text{ г-ион/л};\end{aligned}$$

б) при взаимодействии 0,2-молярного раствора H_2SO_4 с 0,2-молярным раствором CaCl_2 :

$$\begin{aligned}[\text{Ca}^{++}] &= (0,1 - x) \text{ г-ион/л}, \\ [\text{SO}_4^{--}] &= (0,1 - x) \text{ г-ион/л}.\end{aligned}$$

Подставляя эти значения концентраций $[\text{Ca}^{++}]$ и $[\text{SO}_4^{--}]$ в выражение произведения растворимости CaSO_4 , получим:

а) в первом случае:

$$(0,5 - x) \cdot (0,5 - x) = 6,1 \cdot 10^{-5},$$

откуда:

$$0,5 - x = \sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}} = 7,8 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно, концентрация ионов Ca^{++} в растворе равна 0,0078 г-ион в литре, что составит:

$$\frac{0,0078 \cdot 100}{0,5} = 1,56\%.$$

Таким образом, в первом случае в осадок выпадает 98,44% ионов Ca^{++} ;

б) во втором случае:

$$(0,1 - x) \cdot (0,1 - x) = 6,1 \cdot 10^{-5},$$

откуда:

$$0,1 - x = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}.$$

Следовательно, во втором случае в осадок выпадает 92,2% ионов Ca^{++} .

Таким образом, в первом случае относительная ошибка опыта будет значительно меньше, чем во втором случае.

§ 17. Влияние избытка осадителя на образование осадков

Величина произведения растворимости L данного соединения показывает, что чем меньше значение L , тем меньше ионов этого соединения остается в растворе, а следовательно, тем больше его выпадает в осадок, и наоборот.

Рассмотрим вопрос о влиянии избытка осадителя на количество осаждающихся ионов. Прильем к раствору CaCl_2 эквивалентное количество H_2SO_4 . При этом, как ясно из предыдущего, часть

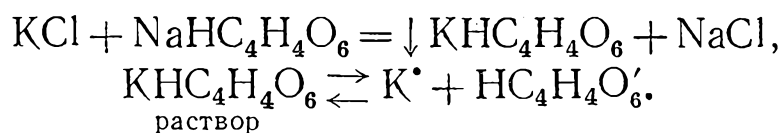
ионов Ca^{++} и $\text{SO}_4^{''}$, соответствующая их произведению растворимости

$$[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{''}] = 6,1 \cdot 10^{-5},$$

в осадок не перейдет, а останется в растворе. Добавим к этому раствору небольшое количество серной кислоты или какой-либо сернокислой соли, т. е. введем сюда еще некоторое количество $\text{SO}_4^{''}$ -ионов, увеличив тем самым значение $[\text{SO}_4^{''}]$ в уравнении: $[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{''}] = 6,1 \cdot 10^{-5}$. При этом естественно, что значение другого множителя $[\text{Ca}^{++}]$ указанного равенства должно уменьшиться. Это значит, что часть катионов кальция, соответствующая избытку анионов $\text{SO}_4^{''}$, из раствора вновь выпадет в осадок, т. е. осаждение Ca^{++} будет более полным.

Таким образом, избыток осадителя, или введение в раствор какого-либо электролита с одноименными ионами, понижает растворимость этого осадка, а следовательно, и повышает полноту его осаждения.

Пример 1. Какая часть ионов K^+ не выпадет в осадок из 0,2-молярного раствора KCl , если прилить к нему равные объемы: а) 0,2-молярного или б) 0,3-молярного раствора кислого виннокислого натрия, т. е. в первом случае осаждение ионов K^+ ведем эквивалентным, во втором — полуторакратным количеством реактива:



Произведение растворимости кислого виннокислого калия $[\text{K}^+][\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6']$ равно $3 \cdot 10^{-4}$ мол/л (см. приложение, табл. 6).

Решение. Обозначим количество ионов K^+ , перешедших в осадок, через x г-ион/л. Следовательно, в первом случае в растворе останется $(0,1 - x)$ г-ион/л калия и $(0,1 - x)$ г-ион/л кислотного остатка $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6'^1$. Подставляя эти значения концентрации ионов в уравнение произведения растворимости кислого виннокислого калия, получим:

$$[\text{K}^+][\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6'] = (0,1 - x) \cdot (0,1 - x) = 3 \cdot 10^{-4}.$$

Отсюда:

$$(0,1 - x) = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

или:

$$x = 0,0827 \text{ г-ион/л}.$$

Таким образом, в первом случае (при осаждении K^+ эквивалентным количеством ионов-осадителей) в осадок перейдет $\frac{0,0827 \cdot 100}{0,1} = 82,7\%$ ионов калия, а в растворе останется 17,3%.

¹ При смешении равных объемов растворов KCl и $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ первоначальные их концентрации уменьшаются вдвое.

Для второго случая, т. е. когда осаждение ионов K^+ ведется 0,3-молярным раствором $NaHC_4H_4O_6$, т. е. полуторакратным количеством осадителя, концентрация ионов K^+ в растворе будет той же самой $(0,1-x)$ г-ион/л, а концентрация $HC_4H_4O_6$ будет равна $(0,15-x)$ г-ион/л. Подставляя эти значения концентрации ионов в уравнение произведения растворимости, получим:

$$(0,1-x)(0,15-x) = 3 \cdot 10^{-4},$$

$$x^2 - 0,25x + 0,0147 = 0,$$

откуда:

$$x = 0,095 \text{ г-ион/л.}$$

Следовательно, при полуторакратном избытке осадителя ионов калия выпадает в осадок 95%, а 5% останется в растворе.

Пример 2. Какова растворимость $AgCl$ в чистой воде и в деци-нормальном растворе KCl ?

Решение. Произведение растворимости хлористого серебра равно (см. приложение, табл. 6):

$$[Ag^+][Cl^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно, в литре насыщенного водного раствора $AgCl$ содержится $\sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$ г-ион серебра и столько же г-ион хлора, т. е. растворимость $AgCl$ равна $1,25 \cdot 10^{-5}$ мол/л.

Подсчитаем растворимость $AgCl$ в 0,1-молярном растворе KCl , обозначив концентрацию ионов серебра в нем через x . Считая, что KCl диссоциирован полностью, количество хлор-ионов в растворе будет: 0,1 г-ион/л—за счет ионизации KCl и x г-ион/л—от ионизации $AgCl$, а всего $(0,1+x)$ г-ион/л.

Таким образом, имеем:

$$x \cdot (0,1+x) = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Так как величина x по сравнению с 0,1 очень мала, это уравнение можно написать в следующем виде:

$$0,1x = 1,56 \cdot 10^{-10}.$$

Отсюда:

$$x = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л.}$$

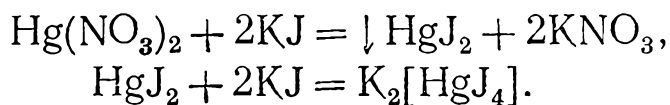
Следовательно, растворимость $AgCl$ в 0,1-молярном растворе KCl в $\frac{1,25 \cdot 10^{-5}}{1,56 \cdot 10^{-9}} = 10\,000$ раз меньше, чем в чистой воде.

Приведенные примеры показывают, что для более полного осаждения того или иного катиона необходимо к раствору прибавлять некоторый избыток осаждающего аниона.

Следует, однако, иметь в виду, что при большом избытке осаждающего реактива многие труднорастворимые соединения (осадки)

вступают с последними в химическое взаимодействие, давая при этом те или иные растворимые соединения. Так, например:

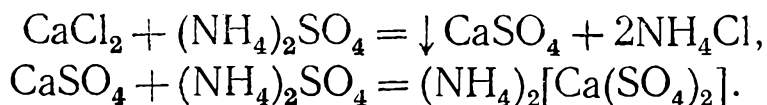
1. Если к раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ приливать раствор KJ , то вначале выпадет осадок HgJ_2 , который в избытке йодистого калия образует легко растворимое комплексное соединение $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$:



2. Аналогичное явление наблюдается при осаждении раствором аммиака катионов Cu^{++} , Ag^+ , Cd^{++} и некоторых других. Получающиеся при этом вначале осадки гидроокисей указанных металлов с избытком раствора аммиака образуют легко растворимые комплексные соединения—аммиакаты: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и т. д.

3. Если подвергать осаждению Al^{+++} , Zn^{++} , Pb^{++} или Cr^{+++} едкой щелочью, то получающиеся при этом осадки гидроокисей в избытке щелочи также растворяются с образованием соответствующих солей щелочных металлов: KAlO_2 , K_2ZnO_2 , K_2PbO_2 и т. д.

4. При осаждении ионов Ca^{++} сернокислым аммонием избыток последнего растворяет образующийся осадок CaSO_4 , переводя его в соответствующую комплексную соль:



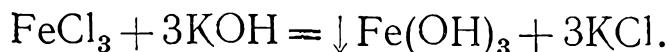
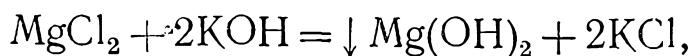
Приведенные примеры показывают, что при осаждении подобного рода ионов необходимо избегать какого бы то ни было избытка осаждающего раствора.

Слишком большого избытка осадителя следует избегать также и в том случае, если он и не вступает с осадком в химическое взаимодействие. Если брать избыток осадителя в виде очень большого его объема, то за счет этого увеличения общего объема раствора будет увеличиваться абсолютное количество растворенных, т. е. не перешедших в осадок ионов, хотя концентрация их при этом уменьшится. Если избыток осадителя брать в форме более концентрированного его раствора, то тем самым будет создаваться такая среда, в которой значительно возрастут междуионные силы. Следовательно, в этом случае произведение растворимости, выраженное через концентрации ионов труднорастворимого соединения, примет совершенно иное, гораздо большее значение по сравнению со значением его для чистых водных растворов.

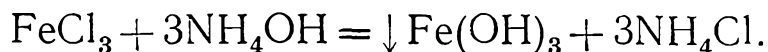
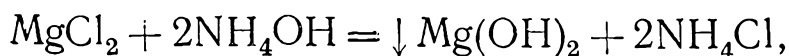
Следовательно, слишком большой избыток осадителя—будет ли это в форме большого его объема или в виде большей концентрации иона-осадителя—может не только не увеличить полноту осаждения, а наоборот, уменьшить ее, т. е. снизить количество переходящих в осадок осаждающихся ионов. Практически при получении осадков, не вступающих в химическое взаимодействие с осадителем, рекомендуется брать избыток последнего в количестве не более 20—30%.

§ 18. Растворение осадков

Проделаем следующий опыт. Возьмем в одну пробирку 3 — 5 мл 0,1 н. раствора MgCl_2 , в другую — столько же и той же концентрации раствора FeCl_3 ; прильем к каждому из взятых растворов равные объемы 0,1 н. раствора едкой щелочи (KOH или NaOH). При этом из обоих растворов выпадут соответствующие осадки малорастворимых гидратов окисей $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Заменим осаждающий реактив (едкую щелочь) раствором аммиака. Для этого к новым порциям MgCl_2 и FeCl_3 , соблюдая вышеуказанные условия, прильем раствор NH_4OH :



Казалось бы, никаких существенных изменений в условиях осаждения не произошло, так как в том и другом случае OH' -ионы, взаимодействуя с Mg^{++} - и Fe^{+++} -ионами, образуют соответствующие осадки гидроокисей. Опыт, однако, показывает, что в пробирке с MgCl_2 осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ выпадает очень небольшое количество, а в пробирке с FeCl_3 осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпало столько же, сколько его было получено при взаимодействии FeCl_3 с едкой щелочью.

Добавим к полученным осадкам $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ раствор хлористого аммония NH_4Cl . При этом осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ полностью перейдет в раствор, а $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не растворится. Если же к осадкам гидроокисей магния и железа вместо NH_4Cl прилить соляную кислоту, тот и другой осадок легко переходят в раствор.

Проделаем, наконец, еще один опыт. Прильем к растворам MgCl_2 и FeCl_3 вначале хлористого аммония, затем — едкой щелочи. При этом, так же как и в опыте с аммиаком, осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не образуется, а $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает в том же количестве, что и при осаждении его едкой щелочью.

Почему же катионы магния с едкой щелочью образуют осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а с раствором аммиака осадка почти не дают, в то время как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в том и другом случае осаждается в одинаковом количестве; чем объяснить различное отношение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ к хлористому аммонiu и одинаковое — к соляной кислоте; почему, наконец, в присутствии NH_4Cl осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не образуется, а $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выпадает?

Для того чтобы найти ответ на эти вопросы, прежде всего необходимо ознакомиться с механизмом растворения осадков.

Из самих понятий — образование и растворение осадков — вытекает, что эти процессы противоположны друг другу. Как известно из предыдущего, процесс осаждения ионов представляет собой про-

цесс образования малорастворимых соединений. При этом жидкая фаза, находящаяся в соприкосновении с осадком, содержит определенное количество ионов этого осадка, концентрация которых тем больше, чем больше произведение растворимости твердой фазы (осадка). Так, при осаждении $Mg(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ концентрация катионов Mg^{++} и Fe^{+++} в растворе определится:

$$[Mg^{++}] [OH']^2 = 5 \cdot 10^{-12},$$

откуда:

$$[Mg^{++}] = \sqrt[3]{5 \cdot 10^{-12}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л};$$

$$[Fe^{+++}] [OH']^3 = 3,8 \cdot 10^{-38},$$

откуда:

$$[Fe^{+++}] = \sqrt[4]{3,8 \cdot 10^{-38}} = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л}.$$

Отсюда концентрация гидроксильных ионов равна:

над осадком $Mg(OH)_2 - 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$ и

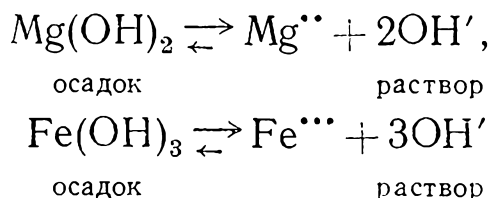
над осадком $Fe(OH)_3 - 13,2 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л}.$

Из предыдущего известно также, что если концентрацию OH' -ионов в растворе увеличить (за счет избытка KOH), то концентрация ионов Mg^{++} и Fe^{+++} в нем уменьшится.

Проведем обратный процесс — процесс удаления OH' -ионов из жидкой фазы, т. е. уменьшения их концентрации. Естественно, что этот процесс вызовет увеличение концентрации Mg^{++} и Fe^{+++} в растворе за счет перехода $Mg(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ в ионное состояние, т. е. за счет перехода части осадка в раствор. Но это растворение осадка будет идти до тех пор, пока между твердой фазой (осадком) и ионами ее в растворе установится подвижное равновесие. Снова нарушим последнее уменьшением количества OH' -ионов в растворе. Тогда часть осадка снова перейдет в раствор. Таким образом, если из жидкой фазы (раствора) OH' -ионы будут непрерывно удаляться, то концентрация Mg^{++} - и Fe^{+++} -ионов в нем будет непрерывно возрастать. Вполне понятно, что это увеличение будет идти до тех пор, пока источник их пополнения (осадок) не исчезнет (растворится). Как же можно удалять OH' -ионы из раствора, т. е. уменьшать их концентрацию? Для этого необходимо ввести в раствор такой реактив, который вступит с OH' -ионами в химическое взаимодействие, давая при этом новые молекулы с ничтожно малой степенью их диссоциации. Одними из таких, малодиссоциированных, молекул являются молекулы воды, которые легко могут быть получены при взаимодействии OH' -ионов с H' -ионами. Таким образом, если к осадкам $Mg(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$ приливать соляную кислоту, то H' -ионы последней будут связывать OH' -ионы гидроокисей магния

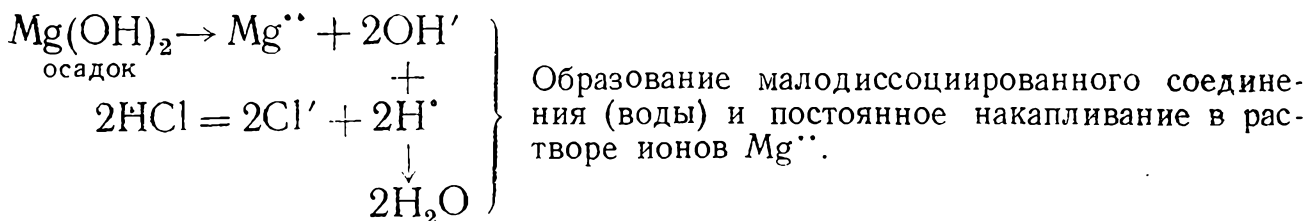
и железа, образуя при этом молекулы воды, степень диссоциации которой, как известно, ничтожно мала.

При этом равновесие между твердой и растворенной фазой



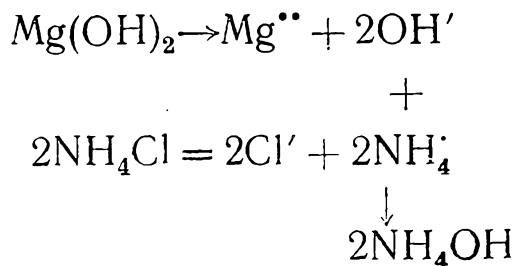
сдвигается в правую сторону, так как произведение $[\text{Mg}^{++}][\text{OH}']^2$ и $[\text{Fe}^{+++}][\text{OH}']^3$ является величиной постоянной. Это означает, что по мере добавления к осадкам Mg(OH)_2 и Fe(OH)_3 соляной кислоты они непрерывно будут переходить в ионное состояние, т. е. растворяться.

Указанный механизм растворения можно изобразить в следующем виде:



Соляная кислота в одинаковой мере будет растворять и гидрат окиси магния Mg(OH)_2 , и гидроокись железа Fe(OH)_3 , так как образующаяся при этом вода имеет очень малую константу ионизации ($1,8 \cdot 10^{-16}$), а содержание OH' -ионов в растворах 0,01 — 0,1-нормальных кислот равно 10^{-12} — 10^{-13} г-ион/л, т. е. значительно меньше, чем за счет растворимости Mg(OH)_2 ($[\text{OH}'] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л) и Fe(OH)_3 ($[\text{OH}'] = 13,2 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л).

Заменим соляную кислоту при растворении осадка гидроокиси магния хлористым аммонием. При этом NH_4^+ -ионы последнего, так же как и H^+ -ионы кислоты, будут вступать в химическое взаимодействие с OH' -ионами, находящимися в равновесии с осадком Mg(OH)_2 , образуя при этом малодиссоциированные молекулы NH_4OH ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$; $[\text{OH}] = 1,33 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л):



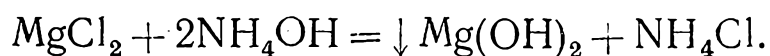
Однако образующиеся при этом молекулы NH_4OH не изолированы; они находятся в смеси с молекулами растворителя — хлористого аммония, образуя раствор, концентрация OH' -ионов в котором будет равна не $1,33 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, как это имеет место в случае

чистого раствора NH_4OH , а порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ г-ион/л (см. предыдущую главу, § 13). Эта концентрация OH' -ионов значительно меньше той, которая образуется в результате растворения гидроокиси магния ($3,4 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л). Таким образом, действуя на осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ раствором хлористого аммония, последний будет понижать концентрацию OH' -ионов в растворе, т. е. сдвигать равновесие $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2\text{OH}'$ вправо, и тем самым растворять осадок.

Хлористый аммоний в большом избытке будет частично переводить в раствор также осадки $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ($L_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = 4 \cdot 10^{-14}$; $[\text{OH}'] = 6,8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 4,8 \cdot 10^{-16}$; $[\text{OH}'] = 1,6 \cdot 10^{-5}$), так как при большом избытке NH_4Cl над этими осадками (в жидкой фазе) образуется такая аммонийная среда, которая может создать в растворе концентрацию OH' -ионов порядка 10^{-6} г-ион/л (см. § 13).

Однако хлористый аммоний не будет растворять гидрата окиси железа, так как концентрация OH' -ионов, соответствующая произведению растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($L_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$; $[\text{OH}'] = 13,2 \cdot 10^{-10}$), значительно меньше той, которую может дать вновь образующаяся при этом среда ($[\text{OH}'] = 10^{-5} - 10^{-6}$ г-ион/л, см. выше).

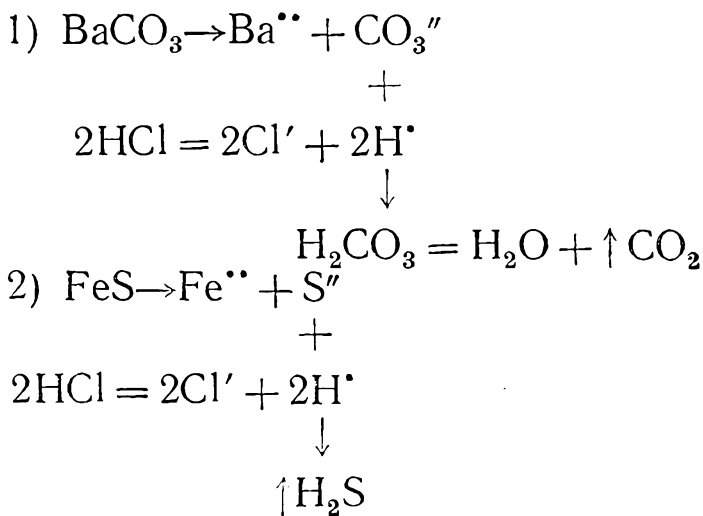
Отсюда естественно, что раствор аммиака, имеющий в своем составе $\sim 10^{-3}$ г-ион/л OH' , дает незначительный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из растворов солей магния, так как количество OH' -ионов, образующихся за счет растворимости этого осадка ($3,4 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л), находится в пределах концентрации OH' -ионов, получаемых в результате ионизации NH_4OH и хлористого аммония, образующегося в процессе осаждения катионов магния:



Если раствор, из которого осаждается гидроокись магния, содержит некоторое количество хлористого аммония, то из этого раствора осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ совершенно не выпадает, так как наличие в нем NH_4Cl сильно снижает степень диссоциации NH_4OH и тем самым еще больше понижает концентрацию OH' -ионов. Так, например, выше было подсчитано (см. предыдущую главу, § 13), что концентрация OH' -ионов в 0,1-нормальном растворе NH_4OH в присутствии эквивалентного количества NH_4Cl уменьшается примерно в 100 раз (с $1,32 \cdot 10^{-3}$ до $1,8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л), не достигая количества их, «посылаемых» осадком $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($3,4 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, см. выше).

Однако наличие в растворе NH_4OH любого количества хлористого аммония не может оказать никакого влияния на образование и растворение осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так как растворимость последнего настолько мала, что количество образующихся при этом OH' -ионов в растворе ($3,21 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л) всегда оказывается значительно меньше той, какая имеется в смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Подобно растворению в соляной кислоте гидроокисей магния и железа, *все основания и все малорастворимые соли слабых кислот довольно легко растворяются в сильных кислотах*, так как при взаимодействии этих кислот с гидроокисями образуется вода, а с солями слабых кислот — малодиссоциированные слабые кислоты, например:



и т. д.

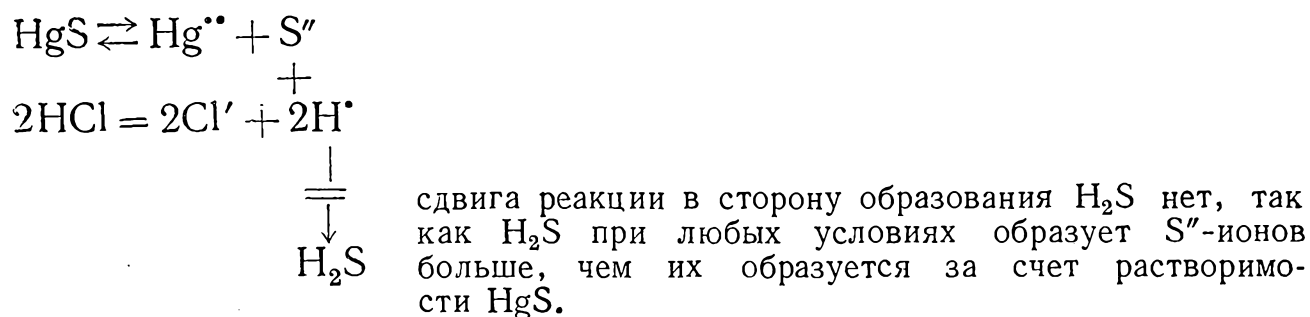
Таким образом, для растворения какого-либо осадка необходимо действовать на него таким реактивом, который связывал бы одни из ионов, образующихся за счет растворимости осадка, в мало-диссоциированное соединение и тем самым удалял их из раствора.

При этом образующееся малодиссоциированное соединение совместно с осадителем должно создавать такую новую среду, в которой концентрация удаляемых ионов (OH' , CO_3'' , S'' и т. п.) должна быть меньше той концентрации этих ионов, которая образуется за счет растворимости соответствующего осадка.

Следует, однако, отметить, что некоторые нерастворимые соли слабых кислот не переходят в раствор под действием сильных и даже концентрированных кислот. К подобного рода соединениям относятся осадки с ничтожно малой величиной произведения растворимости, как, например, CuS ($L_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-45}$; $[\text{S}''] = 9,2 \cdot 10^{-23}$) и HgS ($L_{\text{HgS}} = 4 \cdot 10^{-53}$; $[\text{S}''] = 6,3 \cdot 10^{-27}$)¹. Как видно из приведенных цифр, концентрация S'' -ионов, образующихся в результате растворения этих осадков, настолько ничтожна, что она будет всегда меньше той концентрации S'' -ионов, которая в любой среде создается за счет ионизации сероводородной кислоты ($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}''$).

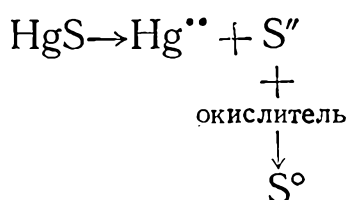
¹ Как известно, осадки CuS и HgS не растворяются в соляной кислоте при любой ее концентрации. Для растворения этих осадков пользуются азотной кислотой или смесью ее с соляной кислотой, которая окисляет серу сульфида (CuS и HgS) до свободной серы, понижая тем самым концентрацию S^{2-} -ионов до нуля.

Таким образом, в подобных случаях сдвига равновесия в сторону перехода осадка в жидкую фазу не произойдет:

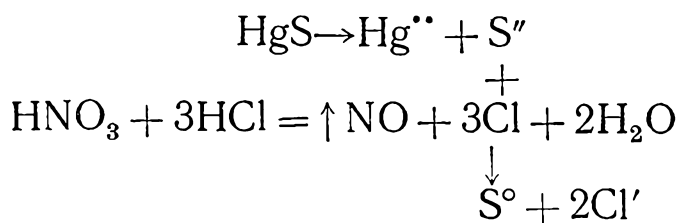


Поэтому для растворения, вернее разрушения, такого рода осадков применяются обычно окислители, которые с тех или иных ионов малорастворимого соединения «снимают» заряд и тем самым переводят их или в частицы с зарядом, равным нулю, или в ионы с другой зарядностью окисленного элемента.

Таким образом, сущность растворения подобных осадков состоит в том, что растворитель (окислитель) с одними из ионов растворяющегося осадка образует такое химическое соединение, которое не посылает в раствор ионов, подобных этому осадку. Следовательно, как бы мала ни была концентрация этих ионов в растворе, она всегда будет больше нуля, т. е. больше того их значения, которое свойственно окисленному соединению. Схематически этот процесс изобразится следующим образом:



Так, например, при обработке осадка HgS смесью из трех объемов концентрированной соляной и одного объема азотной кислоты¹ заряд с S'' -ионов «снимается» и эти ионы окисляются до элементарной серы:



Из вышеизложенного следует, что *все малорастворимые соли сильных кислот* (BaSO_4 , AgCl , CaSO_4 и т. п.) *не растворяются в кислых средах*, так как при взаимодействии этих солей с кислотами малодиссоциированных соединений не образуется.

Остановимся еще на одном примере, иллюстрирующем практическое приложение константы диссоциации и произведения растворимости к выяснению условий образования осадков.

¹ Такая смесь HCl и HNO_3 носит название «царской водки».

Через раствор, содержащий 0,001 г-ион/л Cu^{++} , 0,01 г-ион/л Mn^{++} и 0,3 г-ион/л H^+ , пропускается сероводород. Будут ли при этом образовываться осадки CuS и MnS , если произведение растворимости сернистой меди $L_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-45}$, а сернистого марганца $L_{\text{MnS}} = 1,4 \cdot 10^{-15}$ мол/л?

Подсчитаем концентрацию S^{--} -ионов в растворе, пользуясь константой ионизации H_2S ¹:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{--}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 6,8 \cdot 10^{-23}.$$

При насыщении этого раствора сероводородом концентрация последнего в растворе будет равна примерно 0,1 молярности. Следовательно, если обозначим концентрацию S^{--} -ионов в таком растворе через x ($[\text{S}^{--}] = x$), то концентрация недиссоциированной части H_2S определится:

$$[\text{H}_2\text{S}] = (0,1 - x) \text{ г-мол/л},$$

а количество водородных ионов составит:

$$[\text{H}^+] = (0,3 + 2x) \text{ г-ион/л},$$

где 0,3—количество H^+ -ионов, имеющих в растворе до пропускания через него H_2S , и $2x$ —количество их за счет ионизации H_2S .

Подставляя эти значения концентраций в уравнение для $K_{\text{H}_2\text{S}}$, получим:

$$\frac{(0,3 + 2x)^2 \cdot x}{(0,1 - x)} = 6,8 \cdot 10^{-23},$$

откуда:

$$x = \sim 10^{-28} \text{ г-ион/л}.$$

Таким образом, в кислом растворе с содержанием 0,3 г-ион/л водородных ионов при насыщении его сероводородом концентрация S^{--} -ионов равна около $\sim 10^{-28}$ г-ион/л.

Подсчитаем концентрацию S^{--} -ионов, при которой могут выпасть осадки CuS и MnS . Для этого воспользуемся произведением растворимости этих осадков:

1. Для осаждения катионов Mn^{++} концентрация S^{--} -ионов должна быть больше значения $\frac{L_{\text{MnS}}}{[\text{Mn}^{++}]}$, т. е.

$$[\text{S}^{--}] > \frac{1,4 \cdot 10^{-15}}{0,01}, \text{ или } 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ г-ион/л}.$$

¹ Константа первой ступени ионизации H_2S ($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^+ + \text{H}^+$) равна $5,7 \cdot 10^{-8}$, а второй ступени ($\text{HS}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{--}$) — $1,2 \cdot 10^{-15}$ (см. приложение, табл. 5). Отсюда $K_{\text{H}_2\text{S}} = 5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15} = 6,8 \cdot 10^{-23}$.

2. Для осаждения CuS должно быть:

$$[S''] < \frac{L_{\text{CuS}}}{[\text{Cu}^{++}]},$$

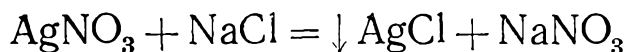
т. е.

$$[S''] > \frac{8,5 \cdot 10^{-45}}{0,001}, \text{ или } 8,5 \cdot 10^{-42} \text{ г-ион/л.}$$

В нашем растворе концентрация S'' -ионов равна $\sim 10^{-28}$ г-ион/л, которая превышает их концентрацию, необходимую для осаждения CuS , и не достигает величины ее, необходимой для осаждения MnS . Следовательно, из взятого нами раствора будет выпадать осадок CuS , а осадка MnS не образуется.

§ 19. Обменное разложение солей.

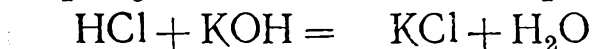
Как уже отмечалось выше, одним из условий для протекания любой химической реакции между электролитами до конца является необходимость полного удаления из раствора тех или иных ионов этих электролитов: перевод их в форму осадка, газа, мало-диссоциированного соединения, или, наконец, в новое, хотя и растворимое соединение, но с отличными от исходных компонентов продуктами диссоциации:



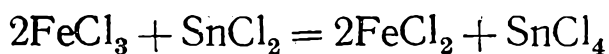
(образование осадка AgCl)



(выделение газа CO_2)

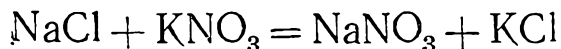


(образование мало-диссоциированного соединения H_2O)

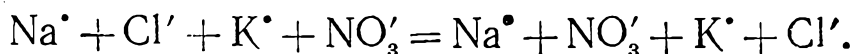


(конечные вещества образуют иные продукты диссоциации по сравнению с исходными веществами).

Если же в качестве исходных веществ служат хорошо диссоциирующие соединения и ионы их из раствора не удаляются, то между ними фактически никакого химического взаимодействия не происходит, так как правая и левая части равенства реакции здесь будут совершенно одинаковы:

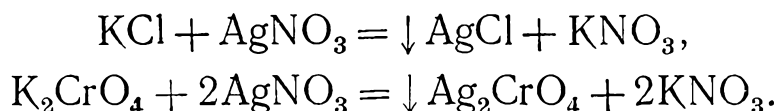


или:



По-льзуясь выражением произведения растворимости, рассмотрим вопрос о преимущественной направленности химических реакций, если при данных условиях имеется возможность протекания их в нескольких направлениях. Для этого воспользуемся следующими опытами.

Опыт 1. К смеси растворов KCl и K_2CrO_4 будем осторожно и постепенно приливать раствор азотнокислого серебра $AgNO_3$. При этом катионы серебра могут вступать в химическое взаимодействие одновременно как с хлор-ионами, так и с хромат-ионами, образуя в том и другом случае малорастворимые осадки $AgCl$ и Ag_2CrO_4 :



Однако опыт показывает, что в данном случае вначале будет выпадать только осадок $AgCl$ и после того, как все ионы Cl^- прореагируют, начнет образовываться осадок Ag_2CrO_4 , что легко обнаруживается по цвету осадков: белого — $AgCl$ и кирпично-красного — Ag_2CrO_4 . Объяснение этому нетрудно найти, сравнивая значения концентрации Ag^+ -ионов в насыщенном растворе того и другого труднорастворимого соединения. Произведение растворимости хлористого серебра равно $1,56 \cdot 10^{-10}$, и концентрация ионов серебра в насыщенном растворе $AgCl$ отсюда определится:

$$[Ag^+]_{AgCl} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л.}$$

Из величины произведения растворимости хромовокислого серебра ($L_{Ag_2CrO_4} = 9,0 \cdot 10^{-12}$) концентрация тех же ионов (Ag^+) в насыщенном его растворе определится:

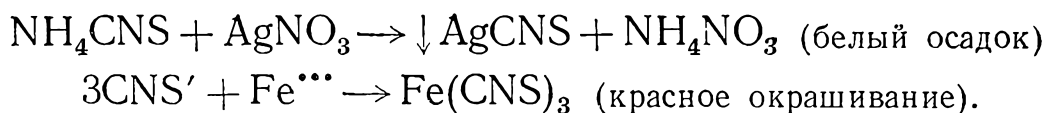
$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л.}$$

Отсюда следует, что концентрация ионов серебра, которую может образовать в растворе осадок Ag_2CrO_4 , в $\frac{4,16 \cdot 10^{-4}}{1,25 \cdot 10^{-5}} = 33,3$ раза превышает концентрацию тех же ионов, образующихся за счет растворимости $AgCl$.

Следовательно, если к смеси KCl и K_2CrO_4 прилить раствор азотнокислого серебра, то концентрация Ag^+ -ионов в растворе будет вначале держаться на уровне, соответствующем произведению растворимости $AgCl$, так как она является более низкой, чем для Ag_2CrO_4 . Однако после того, как все ионы хлора будут израсходованы на образование осадка $AgCl$ (белого цвета), концентрация ионов серебра в растворе (при дальнейшем добавлении к нему $AgNO_3$) начнет повышаться до величины, соответствующей растворимости Ag_2CrO_4 . Достигнув этого значения, Ag^+ -ионы вступят во взаимодействие с CrO_4^{2-} -ионами, давая осадок Ag_2CrO_4 (кирпично-красного цвета).

Если к осадку, состоящему из смеси $AgCl + Ag_2CrO_4$, прилить соляную кислоту HCl , то через некоторое время можно обнаружить, что осадок побелеет. Это указывает на то, что HCl вступает в химическое взаимодействие с Ag_2CrO_4 , образуя при этом менее растворимое хлористое серебро $AgCl$.

Аналогичное явление будет наблюдаться при взаимодействии, например, роданистого аммония с раствором азотнокислого серебра в присутствии ионов трехвалентного железа:



В этом процессе роданид-ионы вначале будут взаимодействовать с ионами серебра с образованием белого осадка AgCNS ($L_{\text{AgCNS}} = 7,1 \cdot 10^{-13}$) и только после того, как концентрация ионов серебра будет соответствовать произведению растворимости AgCNS , т. е. уменьшится до 10^{-6} г-ион/л, дальнейшее добавление к раствору роданистого аммония вызовет взаимодействие роданид-ионов с ионами железа, а следовательно, и окрашивание раствора в красный цвет. Если к этому, окрашенному роданистым железом раствору снова добавить азотнокислое серебро, то окраска исчезает, так как ионы $\text{CNS}'[\text{Fe}(\text{CNS})_3 \rightleftharpoons 3\text{CNS}' + \text{Fe}^{+++}]$ снова будут вступать в химическое взаимодействие с ионами серебра ($\text{AgNO}_3 + \text{CNS}' \rightarrow \text{AgCNS} + \text{NO}_3'$).

Опыт 2. К смеси растворов BaCl_2 и CaCl_2 прилито эквивалентное по отношению к BaCl_2 количество H_2SO_4 . Если полученный при этом осадок проанализировать, то можно установить, что он представляет собой не смесь малорастворимых соединений $\text{BaSO}_4 + \text{CaSO}_4$, а содержит только сульфат бария без наличия в нем сульфата кальция. Последние в осадок выпадут лишь в том случае, если в растворе останется избыток ионов SO_4'' по отношению к осажденным катионам бария.

Это можно легко объяснить на основании значения произведения растворимости сернокислых солей бария и кальция.

Опыт 3. Как известно, BaSO_4 не растворим, а BaCO_3 легко растворим в кислотах. Поэтому при качественном химическом анализе иногда приходится прибегать к переводу сульфата бария в карбонат бария (кипячением BaSO_4 с раствором соды), который затем уже растворяют в соляной или уксусной кислоте.

Рассмотрим, при каких условиях возможен перевод осадка BaSO_4 в BaCO_3 .

Сравнивая значения произведения растворимости BaSO_4 ($L_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) и BaCO_3 ($L_{\text{BaCO}_3} = 8 \cdot 10^{-9}$), находим, что концентрация ионов Ba^{++} в растворе будет определяться произведением растворимости сернокислого бария, так как L_{BaSO_4} имеет меньшее значение, чем L_{BaCO_3} :

$$[\text{Ba}^{++}] = \frac{L_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4'']} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{[\text{SO}_4'']}.$$

Осадок же BaCO_3 будет образовываться в том случае, если произведение ионов Ba^{++} и CO_3'' будет превышать его произведение

растворимости, т. е., когда

$$[\text{Ba}^{++}][\text{CO}_3^{--}] > L_{\text{BaCO}_3},$$

откуда должно быть:

$$[\text{Ba}^{++}] > \frac{8 \cdot 10^{-9}}{[\text{CO}_3^{--}]}.$$

Отсюда ясно, что перевод BaSO_4 в BaCO_3 возможен при условии, если

$$\frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{[\text{SO}_4^{--}]} > \frac{8 \cdot 10^{-9}}{[\text{CO}_3^{--}]},$$

или, что то же:

$$\frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{SO}_4^{--}]} > \frac{8 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}}.$$

Отсюда

$$\frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{SO}_4^{--}]} > 72,7.$$

Таким образом, для перевода BaSO_4 в BaCO_3 концентрация ионов CO_3^{--} в растворе должна превышать концентрацию ионов SO_4^{--} в 72,7 раза и быть, таким образом, равной не менее $7,6 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л¹.

Это условие легко выполнимо, если обработку осадка BaSO_4 вести даже и не концентрированным раствором Na_2CO_3 . Однако по мере перехода BaSO_4 в BaCO_3 концентрация CO_3^{--} в растворе будет уменьшаться и вскоре может достигнуть соотношения $\frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{SO}_4^{--}]} = 72,7$. При этом между SO_4^{--} и CO_3^{--} установится равновесие и дальнейший переход BaSO_4 в BaCO_3 прекратится. В таком случае необходимо раствор с осадка $\text{BaSO}_4 + \text{BaCO}_3$ слить и добавить к нему свежий раствор соды. После 2—3-кратной обработки свежими порциями соды он практически полностью переходит в BaCO_3 .

Пример 1. Известно, что катионы серебра с хлор- и хромат-ионами образуют осадки: белый — AgCl и кирпично-красный — Ag_2CrO_4 (см. опыт 1, стр. 89). Определить: а) сколько израсходуется 0,05 н. раствора AgNO_3 на осаждение Cl' -ионов и сколько его израсходуется на осаждение CrO_4^{--} -ионов, если это осаждение будет производиться из смеси 25 мл 0,05 н. раствора KCl и 1 мл 0,5 н. раствора K_2CrO_4 (рис. 3), и б) какова может быть минимальная ошибка в определении количества KCl при взаимодействии его с азотнокислым серебром в присутствии K_2CrO_4 .

¹ Концентрация SO_4^{--} -ионов в насыщенном растворе BaSO_4 равна $1,05 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

Решение. а) Для полного осаждения Cl^- -ионов из 25 мл 0,05 н. раствора KCl должно быть израсходовано тоже 25 мл 0,05 н. раствора AgNO_3 ; на 1 мл 0,05 н. раствора K_2CrO_4 расходуется 1 мл 0,05 н. раствора AgNO_3 . Следовательно, всего на полное осаждение хлор- и хромат-ионов из указанной их концентрации должно израсходоваться 26 мл 0,05 н. раствора AgNO_3 , или, что то же:

$$\frac{26 \cdot 0,05}{1000} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ г-экв},$$

или: $1,3 \cdot 10^{-3}$ г-ион серебра, из которых: $\frac{25 \cdot 0,05}{1000} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ г-ион расходуется на осаждение Cl^- -ионов и $\frac{1 \cdot 0,05}{1000} = 0,05 \cdot 10^{-3}$ г-ион — на осаждение CrO_4^{2-} -ионов.

Всего раствора при этом получится 52 мл, в которых будет содержаться:

$$\begin{aligned} & \frac{52}{1000} \cdot 4,16 \cdot 10^{-4} = \\ & = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л } \text{Ag}^+. \end{aligned}$$

Таким образом, общий теоретический расход ионов серебра при осаждении хлор- и хромат-ионов составит:

$$\begin{aligned} & (1,3 \cdot 10^{-3} + 2,16 \cdot 10^{-5}) = \\ & = 1,322 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион}, \end{aligned}$$

т. е. на $\frac{2,16 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{1,25 \cdot 10^{-3}} = 1,7\%$ больше, чем это требуется только для осаждения хлор-ионов.

б) Расход ионов серебра на взаимодействие с хлор-ионами определится: $1,25 \cdot 10^{-3}$ г-ион — на реакцию осаждения AgCl и $\frac{50 \cdot 1,25 \cdot 10^{-5}}{1000} = 6,3 \cdot 10^{-7}$ г-ион в качестве избыточных², за счет рас-

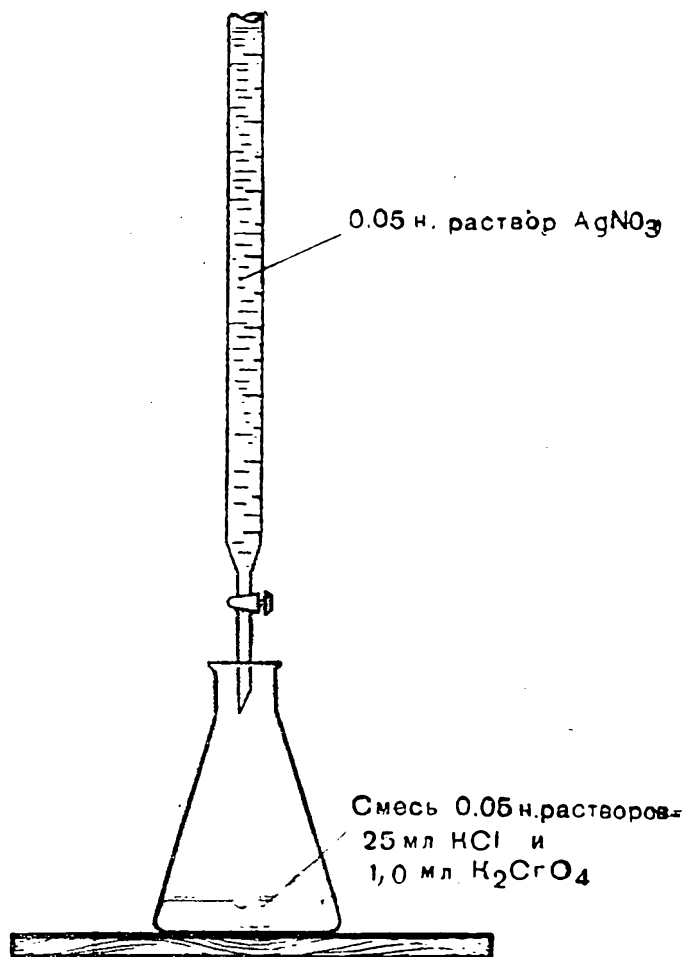


Рис. 3. К примеру 1.

¹ Концентрация ионов серебра в насыщенном растворе AgCl и Ag_2CrO_4 будет определяться произведением растворимости Ag_2CrO_4 (см. опыт 1, стр. 90) и равна, таким образом:

$$[\text{Ag}^+] = 2 \sqrt[3]{9 \cdot 10^{-12}} = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

² $1,25 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л — концентрация Ag^+ в насыщенном растворе AgCl (см. стр. 72, пример 1).

творимости AgCl (цифра 50 представляет собой общее количество раствора после добавления к нему AgNO_3), а всего

$$(1,25 \cdot 10^{-3} + 6,3 \cdot 10^{-7}) = 1,25063 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион } \text{Ag}^+.$$

Таким образом, как только к раствору KCl в присутствии K_2CrO_4 будет добавлено $1,25063 \cdot 10^{-3}$ г-ион серебра (в форме AgNO_3), следующая капля AgNO_3 будет уже взаимодействовать не с Cl' -ионами, а с CrO_4^{2-} -ионами. При этом из раствора начнет выпадать не белый осадок AgCl , а кирпично-красный Ag_2CrO_4 . Отсюда естественно, чем больше будет добавляться к этому раствору AgNO_3 , тем больше будет выпадать осадка Ag_2CrO_4 , а следовательно, тем интенсивнее будет окраска общего осадка ($\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{CrO}_4$), выпавшего из раствора. Если в первоначальном растворе $\text{KCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4$ содержалось 1 мл 0,05 н. K_2CrO_4 , то максимальная интенсивность окраски осадка наступит после того, как к раствору будет добавлено $1,322 \cdot 10^{-3}$ г-ион серебра, или, что то же, $1,322 \cdot 10^{-3}$ г-экв AgNO_3 .

Это составит:

$$\frac{1,322 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{0,05} = 26,4 \text{ мл } 0,05 \text{ н. } \text{AgNO}_3.$$

Появление же красного осадка Ag_2CrO_4 наступит после того, как к раствору KCl в присутствии K_2CrO_4 будет добавлено $1,25 \cdot 10^{-3}$ г-ион серебра на осаждение хлор-ионов и $\frac{50 \cdot 4,16 \cdot 10^{-4}}{1000} = 0,0208 \cdot 10^{-3}$ г-ион Ag^+ на компенсацию растворимости Ag_2CrO_4 .

Всего расход ионов серебра до появления осадка Ag_2CrO_4 составит $(1,25 + 0,0208) \cdot 10^{-3} = 1,27143 \cdot 10^{-3}$ г-ион, что соответствует:

$$\frac{1,27143 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{0,05} = 25,43 \text{ мл } 0,05 \text{ н. раствора } \text{AgNO}_3.$$

Кроме того, требуется 2—3 капли ($\sim 0,05 - 0,1$ мл) AgNO_3 для того, чтобы начал выпадать осадок Ag_2CrO_4 , т. е. начался переход окраски раствора из белой AgCl в красноватую (смесь AgCl и Ag_2CrO_4). Отсюда всего потребуется 25,5 мл 0,05 н. раствора AgNO_3 . Следовательно, минимально-неизбежная ошибка анализа при количественном определении хлор-ионов этим методом составит (по объему израсходованного 0,05 н. раствора AgNO_3):

$$\frac{(25,5 - 25,0) \cdot 100}{25,0} = \sim 2,0\%.$$

Рассмотренные примеры показывают, что:

1) из всех возможных при данных условиях химических реакций между электролитами протекает прежде всего та из них, которая

сопровождается образованием наименее диссоциированного и наименее растворимого соединения;

2) перевод одного малорастворимого соединения в другое, с большим произведением растворимости, возможен в том случае, если значение произведения концентрации ионов, вступающих в обменное разложение, будет больше отношения произведений растворимости этих соединений;

3) количественное определение тех или иных ионов объемным методом осаждения всегда дает несколько большую неизбежную ошибку анализа по сравнению с определением этих ионов весовым путем, так как в первом случае часть ионов-осадителей расходуется на химическое взаимодействие с индикатором¹.

§ 20. Адсорбция; явление соосаждения при образовании осадков

1. Адсорбция. Процесс образования различного рода осадков из растворов электролитов всегда сопровождается *адсорбцией*² этими осадками посторонних ионов, содержащихся в жидкой фазе. Адсорбция осадками этих ионов объясняется тем, что любое твердое вещество является в той или иной степени поверхностно-активным. В самом деле, если взять твердую частицу (агрегат) какого-либо вещества, то молекулы, находящиеся на периферии этой частицы, образуют различной силы и направленности внешнее поле, которое может притягивать к себе противоположно заряженные ионы внешней среды. Если, например, представить себе разрез кристалла хлористого серебра в плоскости решетки (рис. 4), то нетрудно убедиться в том, что силовое поле всех периферийных ионов этого кристалла (Ag^+ и Cl^-) не полностью компенсировано окружающими их противоположно заряженными ионами той же кристаллической частицы. Естественно, что за счет этой некомпенсированной части силового поля внешних узлов решетки, называемого также адсорбционным полем, и происходит притяжение (адсорбция) поверхностью частицы твердого тела противоположно заряженных ионов из раствора (рис. 5).

2. Поверхностно-адсорбционное осаждение. Если в растворе содержатся различного рода ионы, то предпочтительнее и наиболее прочно адсорбироваться будут те из них, которые содержатся в составе адсорбента (твердой частицы). Так, например, если осадок AgCl выпадает из раствора, содержащего ионы K^+ и Cl^- , то этот осадок будет адсорбировать ионы хлора, а ионы K^+ будут здесь служить в качестве противоионов (рис. 5, а); если же окружающая среда содержит в своем составе ионы Ag^+ и NO_3^- , то преимущественное

¹ Неизбежные ошибки количественного определения состава веществ более подробно рассматриваются в III части (см. ч. III, § 9, 17, 24 и 30).

² Как известно из курса неорганической химии, *адсорбцией* называется поглощение молекул реагирующих веществ или других компонентов данной среды поверхностью твердого тела.

адсорбционное влияние осадок будет оказывать на ионы серебра, так как ионы NO_3' в состав AgCl не входят (рис. 5, б); ионы NO_3' при этом будут увлекаться осадком в качестве противоионов. Точно так же частицы гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при осаждении его щелочью при избытке последней будут адсорбировать на свей поверхности гидроксильные ионы и т. д. Это объясняется тем, что почти любая твердая частица имеет кристаллическое строение и за

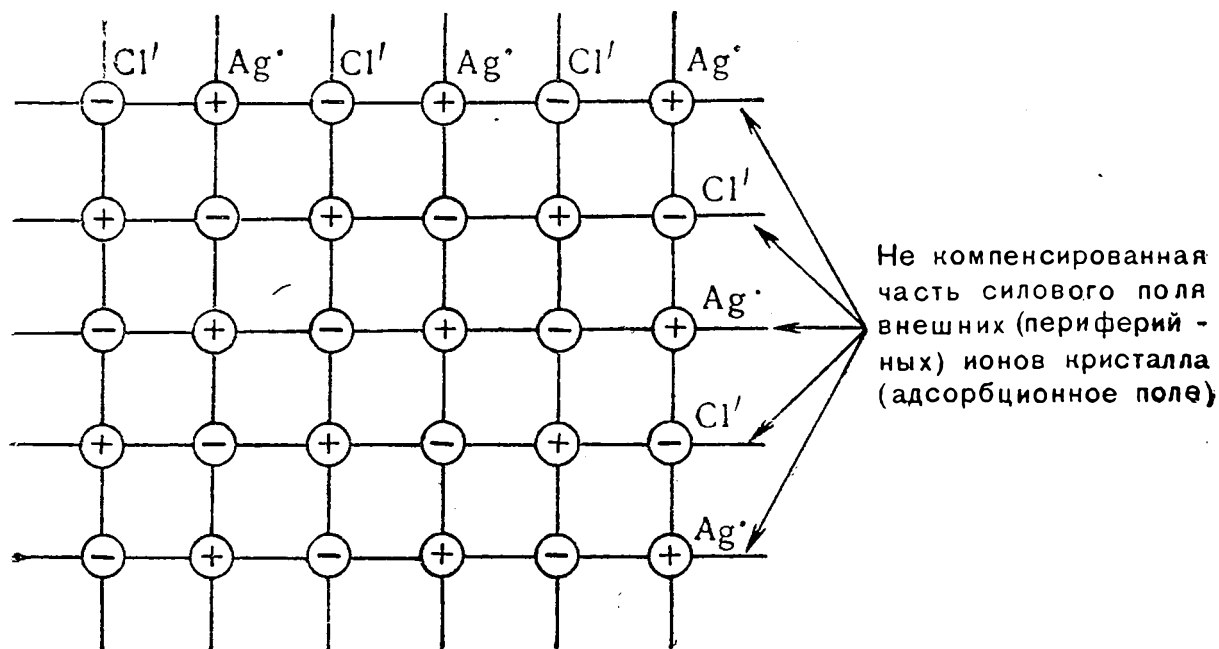
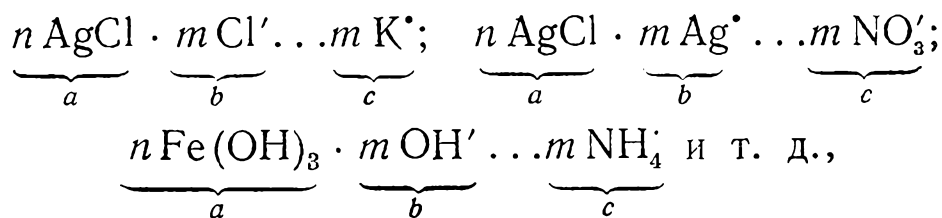


Рис. 4. Схема кристаллической решетки.

счет ионов окружающей среды стремится достроить свою решетку. Поэтому естественно, что эта частица и будет притягивать те ионы, которые входят в состав ее решетки.

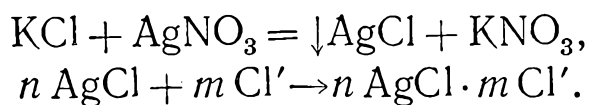
Количество адсорбируемых ионов не подчиняется стехиометрическому закону и может колебаться в довольно широких пределах, в зависимости от различного рода факторов: природы осадка, величины его общей поверхности, природы адсорбируемых ионов, концентрации их в растворе и условий осаждения (температуры, скорости осаждения и т. п.). Поэтому состав осадков с адсорбируемыми ионами можно изобразить в следующем виде:



где a — труднорастворимое соединение (частица твердого тела),
 b — адсорбированный ион,
 c — противоион,
 n и m — любые целые числа.

Таким образом, если, например, к раствору KCl будем постепенно приливать раствор азотнокислого серебра, то образующиеся при этом кристаллические частицы AgCl будут адсорбировать на

своей поверхности вначале ионы хлора, так как они в растворе находятся в избытке, по сравнению с ионами серебра. Вследствие этого поверхность осадка AgCl приобретает отрицательный заряд:



В качестве противоионов здесь будут служить избыточные ионы калия. Следовательно, если этот осадок отфильтровать, то он будет загрязнен хлористым калием, который можно частично удалить промыванием осадка разбавленной соляной кислотой. Однако полностью освободить осадок от этого загрязнения промыванием не удастся.

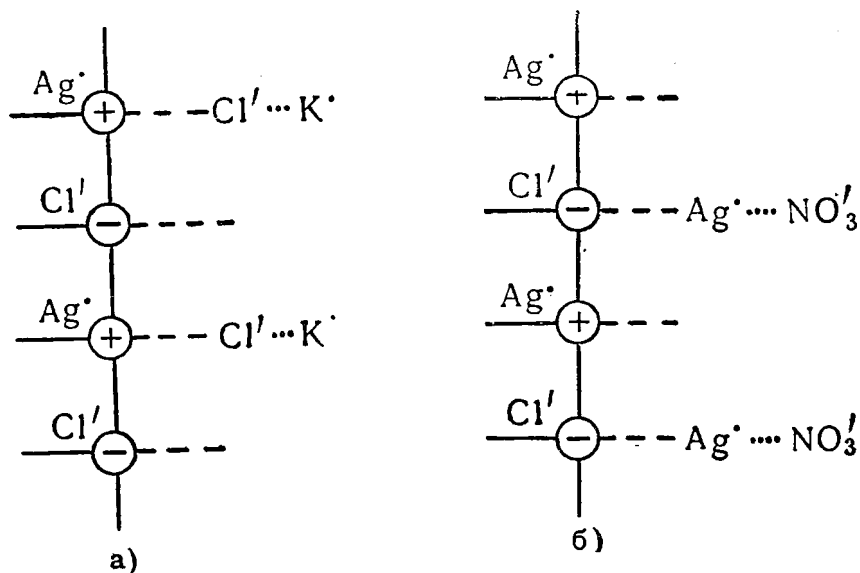


Рис. 5. Схема адсорбции Cl' - и Ag' - ионов поверхностью хлористого серебра

После того как все ионы хлора перейдут в осадок, дальнейшее добавление AgNO_3 к раствору хлористого калия вызовет избыток в нем ионов серебра. Вследствие этого на поверхности осадка будут уже адсорбироваться не Cl' -, а Ag' - ионы и заряд частиц AgCl изменится на положительный (см. рис. 6).

В качестве противоионов в этом случае будут служить уже нитрат-ионы. Однако, если при этом в растворе KCl присутствуют какие-либо другие, более тяжелые, чем NO_3' , заряженные частицы, то эти частицы будут иметь преимущество служить в качестве противоиона по сравнению с более легкими NO_3' -ионами. Так, например, если к раствору KCl перед осаждением Cl' -ионов добавить немного красителя — флуоресцеина¹, то осадок AgCl после перезарядки ($n \text{ AgCl} \cdot m \text{ Cl}' \rightarrow n \text{ AgCl} \cdot m \text{ Ag}'$) будет увлекать анионы красителя, окрашиваясь при этом в красный цвет. Это свойство частиц AgCl используется в химическом анализе, на чем мы подробно остановимся при рассмотрении вопросов количественного определения Cl' -ионов (см. III часть).

¹ Флуоресцеин представляет собой слабую кислоту, образующую в растворе розово-красные анионы $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_5'$.

Аналогичный эффект наблюдается, например, и у частиц гидроокиси железа. При взаимодействии хлорного железа с едкими щелочами или раствором аммиака образуются труднорастворимые частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые вначале, при избытке в растворе Fe^{+++} -ионов, адсорбируют эти ионы и заряжаются положительно ($n \text{Fe}(\text{OH})_3 \times \times m \text{Fe}^{+++}$). Затем, когда все ионы железа перейдут в осадок и

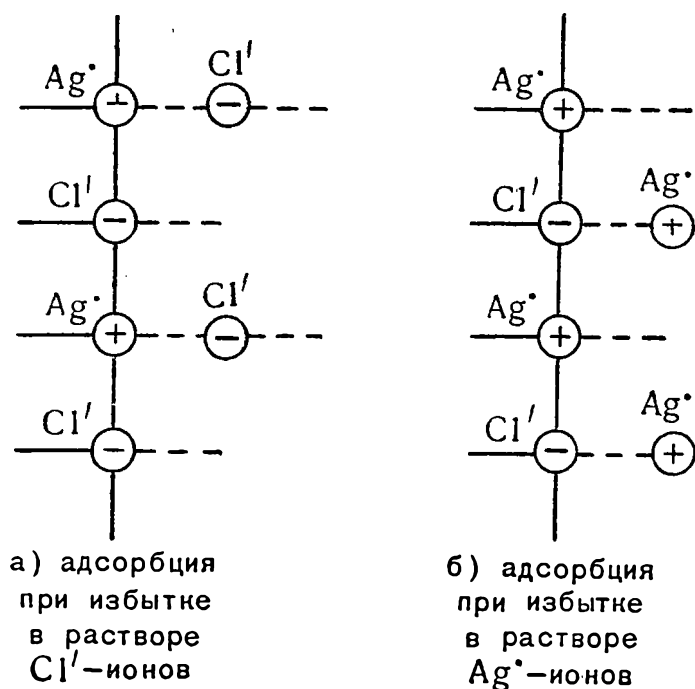


Рис. 6. Схема адсорбции Cl' - и Ag^+ ионов кристаллом хлористого серебра.

в растворе окажутся избыточные OH' -ионы (при добавлении к раствору избытка щелочи), то вследствие преимущественной адсорбции последних частицы гидроокиси железа перезаряжаются:



Вследствие этого указанные частицы приобретают свойство увлекать с собой в качестве противоионов различные положительные ионы: Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} и в особенности ионы тяжелых металлов (Cr^{+++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Co^{++} и т. п.). Таким образом, если в растворе содержатся эти ионы в небольшом количестве по сравнению с ионами железа, то они при осаждении последних в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ полностью увлекаются осадком $n \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot m \text{OH}'$ и в фильтрате уже не обнаруживаются. Как и в первом случае, отмыть осадок от этих загрязнений также не удастся не только водой, но и щелочами, несмотря на то, что некоторые из них (например, соединения хрома и алюминия) в избытке щелочей легко растворяются.

Аналогичными адсорбционными свойствами обладают также осадки BaSO_4 и SrSO_4 (точнее $n \text{BaSO}_4 \cdot m \text{SO}_4''$ и $n \text{SrSO}_4 \cdot m \text{SO}_4''$) по отношению к ионам хрома, алюминия и в особенности к ионам трехвалентного железа; промывание водой и кислотами не удаляет эти ионы с указанных осадков.

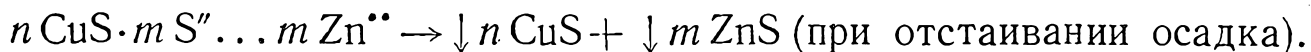
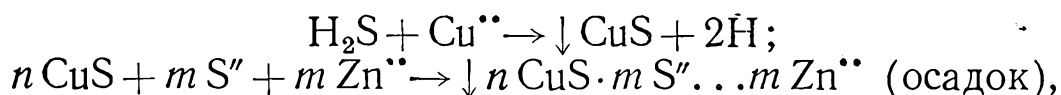
Такое явление, когда те или иные ионы захватываются частицами труднорастворимого соединения и переходят при этом в осадок как противоионы, называется *поверхностно-адсорбционным осаждением*.

Положительные или отрицательные ионы, адсорбированные частицами труднорастворимого соединения, иногда вызывают такие вторичные явления, которые коренным образом могут изменять состав и свойства образующегося при этом осадка.

Другими словами, на поверхности полученных электрически заряженных частиц труднорастворимого соединения противоионы могут претерпевать более глубокие изменения, связанные с химическими явлениями. К таким явлениям относятся: последующее осаждение, изоморфное и химическое соосаждение.

3. Последующее осаждение. Как показывает опыт, следы ионов меди Cu^{++} сероводородом не осаждаются. Однако, если к раствору, содержащему следы Cu^{++} , прибавить небольшое количество ионов двухвалентной ртути, то последние с H_2S образуют осадок HgS . Этот осадок, адсорбируя на своей поверхности S^{--} - и HS^- - ионы, заряжается отрицательно и тем самым легко увлекает собой Cu^{++} -ионы, которые вслед за этим образуют с S^{--} -ионами на поверхности HgS осадок CuS . Если полученный осадок $\text{HgS} + \text{CuS}$ прокалить на воздухе, то он превратится при этом в соответствующие окисные соединения ртути и меди (HgO и CuO), из которых при дальнейшем прокаливании окись ртути разлагается ($2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$) и продукты ее разложения улетучиваются, а в сосуде для прокаливания остается чистая окись меди.

Выделение осадка ZnS наблюдается после продолжительного отстаивания осажденных сероводородом ионов меди или ртути при наличии в растворе ионов цинка, хотя последние (Zn^{++}) в отсутствии других ионов с H_2S осадка и не образуют:



Такое явление, когда те или иные ионы вначале захватываются из раствора частицами труднорастворимого соединения в качестве противоиона, после чего уже вступают в химическое взаимодействие с адсорбированными ионами с образованием осадка, называется *последующим осаждением*.

4. Изоморфное соосаждение. Если осаждение ионов бария серной кислотой ($\text{Ba}^{++} + \text{SO}_4^{--} = \downarrow \text{BaSO}_4$) производить в присутствии хотя бы небольшого количества KMnO_4 , то полученный осадок BaSO_4 окрашивается в фиолетово-розовый цвет. Это происходит вследствие того, что BaSO_4 , являясь соединением изоморфным с KMnO_4 ¹,

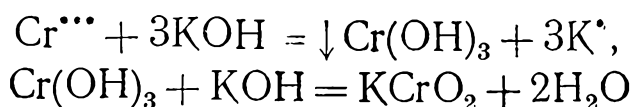
¹ Как известно из курса неорганической химии, изоморфными называются такие соединения, которые образуют кристаллы одинаковой формы, характеризующиеся одинаковыми или почти одинаковыми константами их пространственных решеток.

в процессе своей кристаллизации увлекает в состав формирующейся решетки ионы K^+ и MnO_4^- , вследствие чего образуются смешанные кристаллы переменного состава: $n BaSO_4 \cdot m KMnO_4$, окрашенные за счет $KMnO_4$ в фиолетово-розовый цвет.

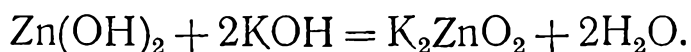
Аналогичные кристаллы смешанного типа получаются при осаждении Br^- - Cl^- -ионов азотнокислым серебром ($n AgBr \cdot m AgCl$), а также Pb^{2+} - и Ag^+ -ионов сероводородом ($n Ag_2S \cdot m PbS$) и т. п.

Подобное явление, когда при образовании осадков образуются смешанные кристаллы, называется *изоморфным соосаждением*.

5. Химическое соосаждение. При раздельном взаимодействии ионов хрома и цинка с едкой щелочью образуются соответствующие осадки гидроокисей $Cr(OH)_3$ и $Zn(OH)_2$, которые в избытке едкой щелочи легко растворяются:



и аналогично



Однако, если осаждение этих ионов едкой щелочью производить совместно, то полученный при этом осадок $Cr(OH)_3 + Zn(OH)_2$ под действием избытка едкой щелочи в раствор не переходит, так как образующиеся в процессе осаждения труднорастворимые частицы гидроокисей адсорбируют на своей поверхности ионы цинка и хрома ($n Cr(OH)_3 \cdot m Zn^{2+}$ или $n Zn(OH)_2 \cdot m Cr^{3+}$), которые затем образуют соответствующую нерастворимую соль $ZnO \cdot Cr_2O_3 (Zn(CrO_2)_2)$ или, соответственно, $Cr_2(ZnO_2)_3$.

Аналогичное явление наблюдается при выделении марганца из его растворов в виде MnO_2 (точнее H_2MnO_3) в присутствии ионов цинка; при этом последние также увлекаются (адсорбируются) частицами H_2MnO_3 , образуя с ними во вторичном акте соответствующие соли цинка $ZnMnO_3$. Тот же самый эффект дает совместное осаждение ионов Zn^{2+} и Co^{2+} и др.

Такого рода явления, когда в результате адсорбции тех или иных ионов последние с труднорастворимыми частицами (осаждающимися адсорбентом) вступают в химическое взаимодействие с образованием осадка иного состава, носят название *химического соосаждения*.

Все описанные выше явления, когда в процессе образования того или иного осадка последний увлекает с собой из раствора такие посторонние примеси, которые сами по себе в аналогичных условиях осадка не дают, носят название *сопряженного осаждения* или просто *соосаждения*; к этому типу явлений относятся *поверхностно-адсорбционное* и *последующее осаждение*, а также *изоморфное* и *химическое соосаждение*.

6. Роль соосаждения в химическом анализе. Вышеизложенные примеры показывают, что любой образующийся из раствора

осадок содержит в своем составе те или иные посторонние примеси. Поэтому после отфильтровывания его обязательно следует 2—3 раза промыть водой.

Однако очень часто соосажденные примеси удалить из осадка промыванием бывает довольно трудно, а в случае образования изоморфных кристаллов или когда по мере укрупнения частиц осадка эти примеси оказываются захваченными внутрь осадка¹—невозможно.

В таких случаях для получения более чистого осадка последний следует растворить и подвергнуть повторному осаждению. Через 2—3 повторных осаждения осадки практически получаются совершенно чистыми, без примесей. Вполне естественно, что при явлениях химического соосаждения этим способом чистоты осадка достигнуть невозможно. Поэтому для получения чистого осадка соосаждаемые ионы из раствора следует предварительно удалить. Часто явления сопряженного осаждения служат источником серьезных ошибок химического анализа. В весовом анализе наличие в осадке соосажденных примесей приводит к неточному количественному определению этого осадка, а следовательно, и к неточным результатам анализа; в качественном анализе это явление приводит к «потере» из раствора соосажденных ионов, что вызывает необходимость изменять и усложнять ход анализа по открытию этих ионов. Особенно большие ошибки вызывает химическое соосаждение ионов. Поэтому при любом химическом анализе эту особенность изучаемых ионов забывать не следует и всегда учитывать, прежде чем проводить то или иное осаждение.

Однако в ряде случаев явления адсорбции и последующего соосаждения играют не отрицательную, а положительную роль в химическом анализе. Так, например:

1. На этом явлении основано применение адсорбционных индикаторов в объемном анализе и, в частности, количественном определении хлор-ионов, в растворах хлористых солей, при помощи азотнокислого серебра, в присутствии красителей, обладающих кислотными свойствами.

2. Различная степень адсорбируемости тех или иных ионов каким-либо труднорастворимым соединением (адсорбентом) положена в основу так называемого хроматографического метода анализа.

3. Как уже было отмечено выше, в присутствии ионов ртути сероводородом можно осадить и последующим прокаливанием открыть следы ионов меди, которые в таких количествах от действия H_2S не образуют осадка CuS .

4. На свойствах преимущественного поглощения частицами гидрата окиси магния молекул йода основано открытие Mg^{++} из его рас-

¹ Явление проникновения примесей внутрь частиц осадка (кристалла) называется *окклюзией*; образование изоморфных (смешанных) кристаллов также можно отнести к явлению окклюзии.

творов осаждением щелочью в присутствии небольших количеств йода.

5. Различная степень адсорбируемости целлюлозой тяжелых металлов дает возможность открывать некоторые из них капельным методом на фильтровальной бумаге и т. д.

Конкретные случаи отрицательного влияния явлений сопряженного осаждения, а также положительной их роли в том или ином химическом анализе более подробно будут излагаться в соответствующих разделах II и III части настоящего курса.

Задачи и упражнения

1. Произведение растворимости роданистого серебра при 25°C равно $1,16 \cdot 10^{-12}$. Подсчитать: а) растворимость роданистого серебра в воде и б) концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе AgCNS .

Ответ: а) $1,79 \cdot 10^{-4}$ г/л; б) $[\text{Ag}^+] = 1,08 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

2. Подсчитать концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе AgCl ($L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$), к литру которого добавлено 0,0001 моля KCl .

Ответ: $[\text{Ag}^+] = 1,54 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л.

3. Сколько миллиграммов MgNH_4PO_4 растворится в 500 мл раствора, содержащего: а) 0,05 г-ион/л магния и б) 0,25 г-ион/л аммония? Произведение растворимости MgNH_4PO_4 взять из таблицы 6 приложения.

Ответ: а) 0,077 мг; б) 0,034 мг.

4. Сколько г-ион Pb^{++} останется в 100 мл раствора, если на раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ подействовать: а) эквивалентным количеством H_2SO_4 и б) избытком раствора H_2SO_4 , взятым с таким расчетом, чтобы концентрация ее в растворе после осаждения была равной 0,01 мол/л.

Ответ: а) $3,1 \cdot 10^{-3}$ г-ион; б) $4,6 \cdot 10^{-5}$ г-ион.

5. Установить путем вычисления, будет ли образовываться осадок PbCl_2 , если к 5 мл 0,05 н. раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прилить: а) 10 мл 0,05 н. раствора KCl и б) 5 мл 0,5 н. раствора KCl .

Ответ: а) осадка не образуется; б) осадок образуется.

6. К 150 мл насыщенного раствора AgCl прибавлено 10 мл 3-процентного раствора NaCl . Сколько граммов серебра останется в растворе, если принять L_{AgCl} равным $1,2 \cdot 10^{-10}$?

7. К 100 мл насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$ прибавлено 5 мл 5-процентного раствора NaOH . Сколько грамм-ионов магния останется в растворе, если принять произведение растворимости гидрата окиси магния равным $3,4 \cdot 10^{-11}$?

Ответ: $1,6 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л.

8. Пользуясь таблицей произведения растворимости (см. приложение, табл. 6), определить, какими из нижеследующих реактивов: Na_2S , NaJ , Na_2CrO_4 или NaOH — можно полнее осадить ионы серебра из раствора AgNO_3 .

Ответ: Na_2S .

9. Выпадет ли осадок Fe_2S_3 , если в насыщенный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ пропускать H_2S до насыщения?

Ответ: не выпадет.

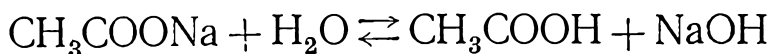
10. К раствору, содержащему по 0,01 г-мол/л BaCl_2 и CaCl_2 , постепенно добавляется K_2SO_4 . Сколько грамм-ионов SO_4^{--} следует добавить к этому раствору, чтобы начал выпадать осадок CaSO_4 ?

Ответ: 0,016 г-ион SO_4^{--} на 1 л раствора.

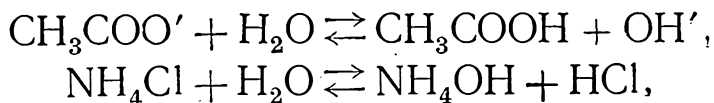
ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К ЯВЛЕНИЯМ ГИДРОЛИЗА И АМФОТЕРНОСТИ

§ 21. Гидролиз

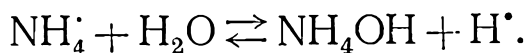
Гидролизом называется процесс обменного разложения соли водой:



или:



или:

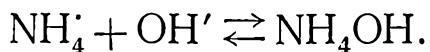


Гидролизу подвергаются соли слабых кислот и сильных оснований, сильных кислот и слабых оснований и слабых кислот и слабых оснований.

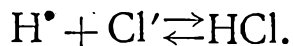
Гидролиз объясняется нарушением равновесного состояния как ионизируемых молекул воды, так и растворенного в ней электролита. При этом катионы ионизируемой соли вступают в химическое взаимодействие с OH' -ионами воды, а кислотный остаток—с ее H' -ионами. Отсюда *гидролиз определяется как процесс взаимодействия ионов растворенной соли с H' - и OH' -ионами воды.*

Рассмотрим механизм этого процесса на примере гидролиза хлористого аммония, представляющего собой соль слабого основания и сильной кислоты.

Хлористый аммоний образует в растворе большое количество NH_4^+ - и Cl' -ионов¹, а вода—очень мало (10^{-7} г-ион/л) H' - и OH' -ионов. При этом катионы NH_4^+ хлористого аммония, встречаясь с OH' -ионами воды, вступают с ними в химическое взаимодействие, образуя малодиссоциированные молекулы гидрата окиси аммония:



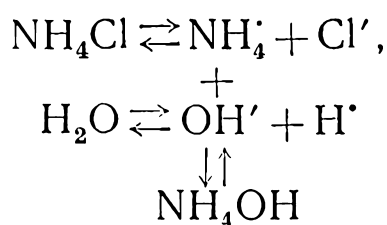
Из предыдущего же известно, что если при взаимодействии тех или иных ионов образуется слабодиссоциированное соединение, то реакция между этими ионами может идти до конца. Наряду с указанным процессом образования молекул NH_4OH ионы Cl' и H' , получающиеся от ионизации NH_4Cl и H_2O , встречаясь друг с другом, должны образовать молекулу HCl :



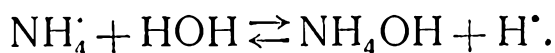
¹ Степень диссоциации NH_4Cl , так же как и всех солей, за исключением солей слабых кислот и слабых оснований, близка к единице.

Однако вследствие того, что последние, как известно, подвергаются полной ионизации, фактического связывания H^+ - и Cl^- -ионов в молекулы HCl не происходит. Таким образом, в водном растворе NH_4Cl взаимодействуют только NH_4^+ - и OH^- -ионы. Это, естественно, вызывает уменьшение их концентрации, а следовательно, накопление за счет этого H^+ -ионов в растворе, т. е. увеличение его кислотности. Процесс уменьшения количества OH^- -ионов, или, что то же, накопление H^+ -ионов в растворе, будет продолжаться до того момента, пока остающиеся в нем OH^- -ионы не придут в равновесие как с H^+ -, так и с NH_4^+ -ионами.

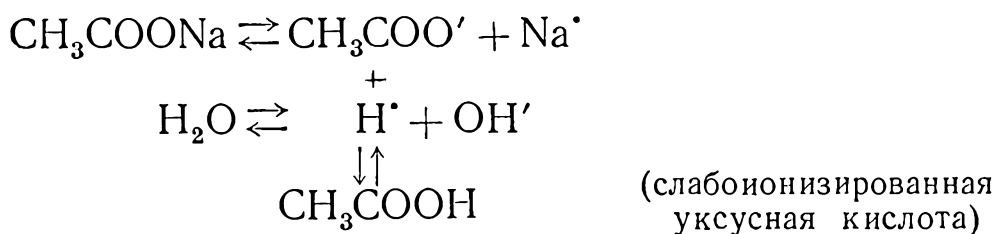
Указанный механизм гидролиза NH_4Cl можно представить в виде следующей схемы:



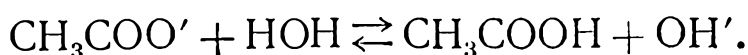
или:



Если гидролизу подвергается соль сильного основания и слабой кислоты, например CH_3COONa , то в противоположность NH_4Cl здесь будет идти накопление в растворе OH^- -ионов, т. е. приобретение раствором щелочных свойств, так как анионы растворенной соли с H^+ -ионами воды будут образовывать слабоионизированную уксусную кислоту, а катионы ее Na^+ будут давать с OH^- -ионами воды нацело диссоциированные молекулы едкого натра:

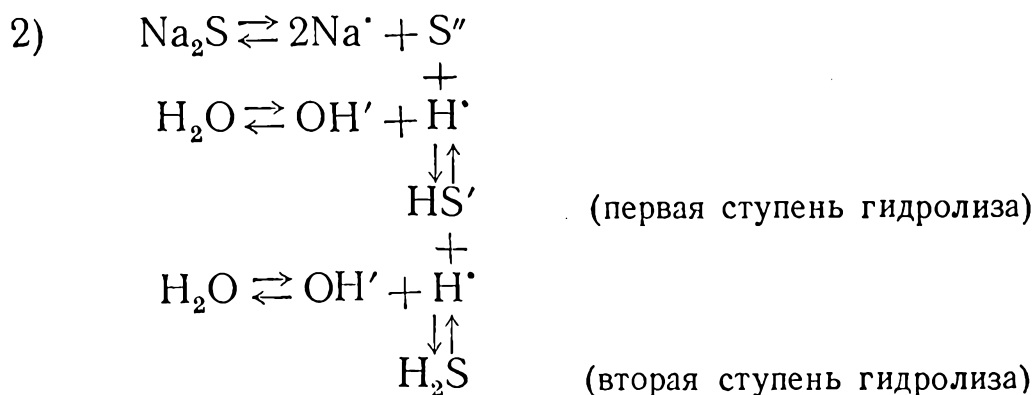
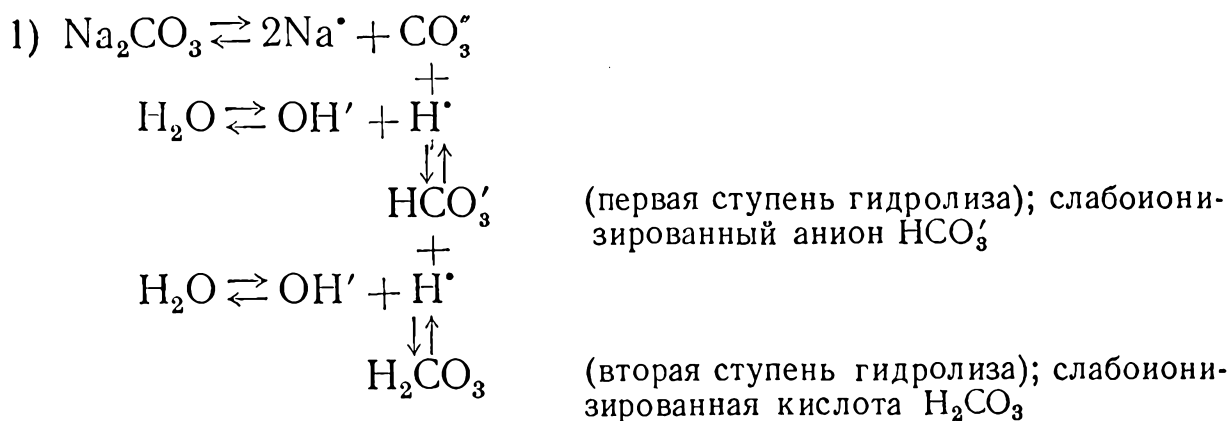


или:



Гидролиз солей двухосновных кислот, а также солей двухвалентных металлов происходит в две ступени. Однако по первой ступени этот процесс протекает в большей степени, чем по второй, так как константа ионизации продуктов гидролиза первой ступени всегда меньше константы ионизации продуктов гидролиза второй ступени.

Так, например, гидролиз углекислого и сернистого натрия происходит по следующим схемам:



Сравним константы ионизации продуктов гидролиза первой и второй ступени этих солей:

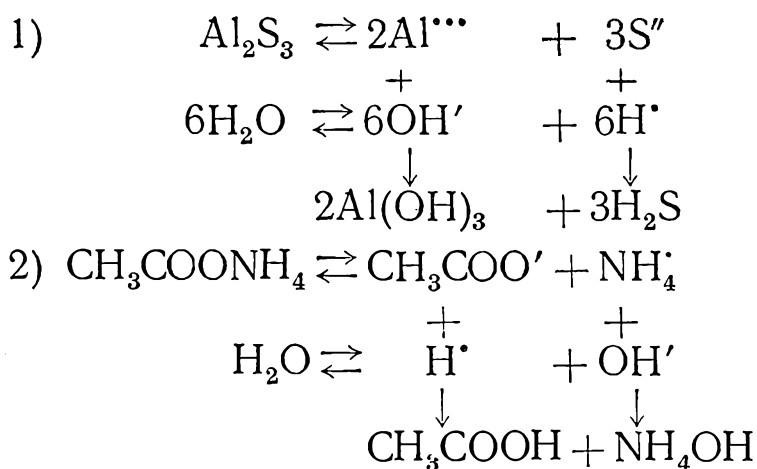
$$\begin{aligned}
 K_{\text{H}_2\text{CO}_3} &= 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ (до } \text{HCO}_3') \\
 K_{\text{HCO}_3'} &= 5,6 \cdot 10^{-11} \\
 K_{\text{H}_2\text{S}} &= 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ (до } \text{HS}') \\
 K_{\text{HS}'} &= 1,2 \cdot 10^{-15}
 \end{aligned}$$

Приведенные значения K показывают, что по второй ступени эти соли диссоциируют значительно меньше, чем по первой ступени. Следовательно, содержание H_2CO_3 и H_2S в продуктах гидролиза будет ничтожно мало.

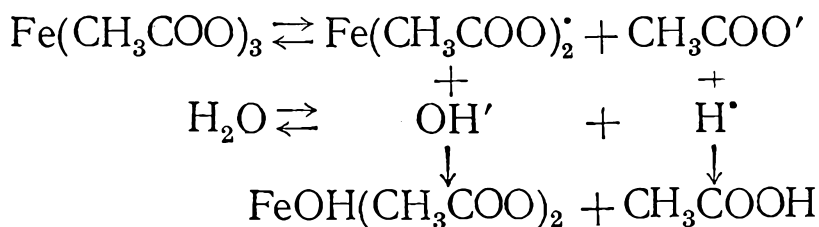
Если гидролизу подвергаются соли трехосновных кислот (например, H_3PO_4), то гидролиз протекает в три ступени, причем по третьей ступени гидролиз будет протекать в ничтожных количествах по сравнению с гидролизом по первой и второй ступени.

Если растворить в воде соль слабой кислоты и слабого основания, то естественно, что катионы и анионы этой соли, взаимодействуя с H^+ - и OH' -ионами воды, будут давать слабодиссоциированные кислоты и основания. Это повлечет за собой настолько далеко идущий гидролиз, что в отдельных случаях (если в результате этого может образоваться осадок) практически вся соль окажется

разложенной. Примером этого служит гидролиз сернистого алюминия и уксуснокислого аммония (в разбавленных растворах):



В случае гидролиза средних солей двух- и трехвалентных металлов и одноосновных кислот гидролиз идет с образованием основных солей, так как диссоциация средних солей протекает главным образом по первой ступени, например:



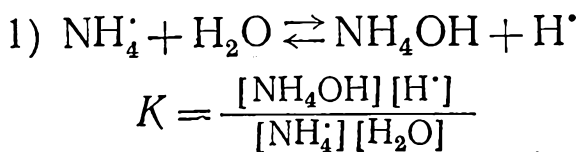
Однако в продуктах гидролиза подобного рода солей в небольшом количестве имеется и двухосновная соль железа $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ (продукт второй ступени гидролиза) и еще в меньшем—гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (продукт третьей ступени гидролиза).

Естественно, что при гидролизе солей слабого основания и слабой кислоты реакция раствора будет нейтральной, так как из него в одинаковой мере связываются как H^+ -, так и OH^- -ионы, вследствие чего накопления ни тех ни других ионов в растворе не происходит.

Таким образом, гидролиз солей обуславливается взаимодействием их ионов с H^+ или OH^- , или теми и другими ионами воды с образованием малодиссоциированных молекул кислоты, или основания, или того и другого вместе.

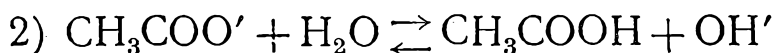
§ 22. Константа и степень гидролиза

Константа гидролиза ($K_{\text{гидр}}$), так же как и константа равновесия (K), любой обратимой реакции определится (принимая концентрацию $[\text{H}_2\text{O}]$ постоянной):



или:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}']}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{гидр}},$$



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}']}{[\text{CH}_3\text{COO}']}.$$

Отношение количества гидролизированных молекул соли к общему их количеству в растворе называется *степенью гидролиза*.

Выразим константу гидролиза ($K_{\text{гидр}}$) и степень гидролиза (α) через константу диссоциации (K) слабоионизированного продукта гидролиза.

На примере гидролиза NH_4Cl мы уже указывали, что разложение этой соли будет идти до тех пор, пока остающиеся в растворе OH' -ионы не придут в равновесие как с H' -ионами, так и NH_4^+ -ионами, находящимися в растворе. Это значит, что степень гидролиза, т. е. та часть соли, которая разложится под действием воды, будет определяться константой ионизации полученного при этом малодиссоциированного соединения (NH_4OH), с одной стороны:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}']}{[\text{NH}_4\text{OH}]},$$

и ионным произведением воды — с другой:

$$K_w = [\text{H}'] [\text{OH}'].$$

Отсюда имеем:

из первого уравнения:

$$[\text{OH}'] = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{[\text{NH}_4^+]},$$

из второго уравнения:

$$[\text{OH}'] = \frac{K_w}{[\text{H}']}.$$

Как указано выше, количество OH' -ионов в растворе должно удовлетворять обоим этим равенствам, т. е.

$$\frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}} [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}']}.$$

Отсюда константа гидролиза определится:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}']}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}. \quad (17)$$

Обозначим концентрацию NH_4Cl через c мол/л. Тогда при степени гидролиза α количество гидролизованной соли (NH_4Cl) и

количество продуктов гидролиза (NH_4OH и H^+) составит:

гидролизовано NH_4Cl	. . .	αc мол/л
образовалось: NH_4OH	. . .	αc мол/л
H^+	. . .	αc г-ион/л
NH_4^+	. . .	$(c - \alpha c)$ г-ион/л

Отсюда константа гидролиза, выраженная через концентрацию соли (NH_4Cl) и продуктов ее гидролиза (NH_4OH), определится:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{(\alpha c)^2}{c - \alpha c} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (18)$$

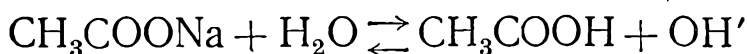
Отсюда:

$$\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (19)$$

или, в общем виде:

$$\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{K_w}{K_{\text{основания}}} \quad (20)$$

Аналогично этому в случае гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания (например, CH_3COONa) константа гидролиза определится:



$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}']}{[\text{CH}_3\text{COO}']} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (21)$$

или:

$$\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{K_w}{K_{\text{кислоты}}} \quad (22)$$

В случае гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания (например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) выражения константы и степени гидролиза будут иметь следующий вид:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}'] [\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (23)$$

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кислоты}} \cdot K_{\text{основания}}}} \quad (24)$$

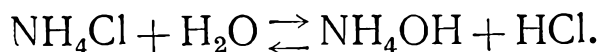
Из уравнений (20), (22) и (24) следует, что степень гидролиза зависит от следующих факторов:

1) от степени электролитической диссоциации кислоты или соответственно основания, образующихся в результате гидролиза; чем меньше их константа диссоциации K , т. е. чем слабее они диссоциируют, тем большее значение приобретает степень гидролиза α ;

2) от температуры, так как с повышением температуры увеличивается константа диссоциации воды, а следовательно, и значение K_w ;

3) в случае солей слабых кислот и сильных оснований, а также сильных кислот и слабых оснований степень гидролиза зависит, кроме того, от концентрации гидролизующей соли; чем меньше ее концентрация, тем больше степень гидролиза, и наоборот (см. уравнения 20 и 22); степень гидролиза солей слабых кислот и слабых оснований от концентрации соли не зависит (см. уравнение 24).

Пример 1. Вычислить степень гидролиза 1,0-молярного раствора NH_4Cl :



Решение. Константа диссоциации NH_4OH равна: $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (см. приложение, табл. 5); ионное произведение воды $K_w = 10^{-14}$. Подставляя эти величины в уравнение 20, получим:

$$\frac{1,0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5}}.$$

Принимая во внимание, что величина α по сравнению с единицей очень мала и ею можно пренебречь, получим:

$$\alpha^2 = 5,56 \cdot 10^{-10},$$

откуда:

$$\alpha = 2,36 \cdot 10^{-5}.$$

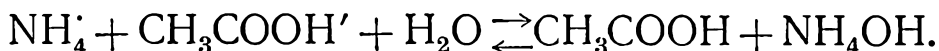
Таким образом, в 1,0-молярном растворе хлористый аммоний гидролизован на 0,00236%.

Концентрация водородных ионов в этом растворе равна

$$[\text{H}^+] = \alpha c = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л.}$$

Следовательно, раствор будет показывать слабокислую реакцию ($2,36 \cdot 10^{-6} > 10^{-7}$); рН этого раствора равно 5,6¹.

Пример 2. Вычислить степень гидролиза уксуснокислого аммония:



Решение. Константа диссоциации уксусной кислоты и гидрата окиси аммония равны (см. приложение, табл. 5):

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5},$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5},$$

ионное произведение воды $K_w = 10^{-14}$.

¹ $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ или: $\text{pH} = -\lg 2,36 \cdot 10^{-6}$. Решая это уравнение, получим:

$$\text{pH} = 6 - \lg 2,36$$

или:

$$\text{pH} = 6 - 0,373 = 5,627.$$

Подставляя эти значения в уравнение (24), получим:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5}}} = 5,6 \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда

$$\alpha = 0,0056.$$

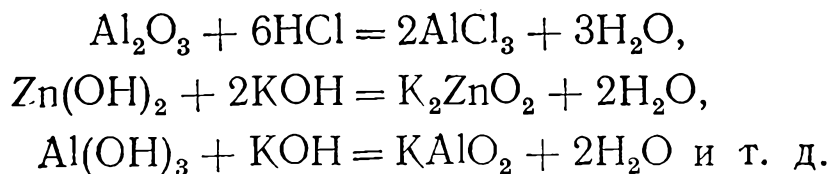
Таким образом, уксуснокислый аммоний при нормальных условиях подвергается гидролизу на 0,56%.

Явление гидролиза играет очень важную роль в химическом анализе, так как оно очень часто влияет на направление реакций между солями и осложняет открытие отдельных катионов. Особенно большую роль процессы гидролиза играют в качественном анализе некоторых соединений, обладающих амфотерными свойствами.

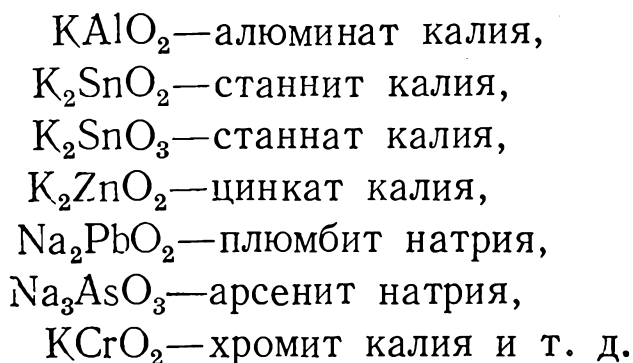
Остановимся на более близком рассмотрении этой категории соединений, так как их катионы составляют довольно значительную и очень важную аналитическую группу.

§ 23. Амфотерные электролиты

Окислы и их гидраты, обладающие как кислотными, так и основными свойствами, называются амфотерными электролитами (амфолитами). Подобного рода электролиты растворяются в кислотах с образованием соответствующих солей этих кислот, а при взаимодействии с щелочами дают растворимые соли щелочных металлов, где амфотерный элемент входит в состав кислотного остатка:



Соли щелочных металлов амфотерных электролитов именуются по названию соответствующего им кислотного остатка (алюминевой, цинковой кислоты и т. д.), например:

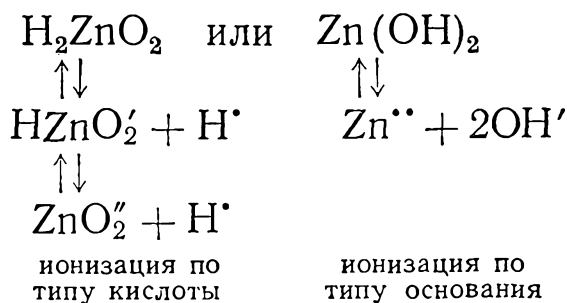


Наиболее ярко выраженными амфотерными свойствами обладают окислы и гидраты окислов следующих металлов, изучаемых в курсе аналитической химии: Zn, Sn, Al, Pb и Cr (трехвалентного); в меньшей степени эти свойства присущи As и Sb и то лишь в трехвалентном состоянии.

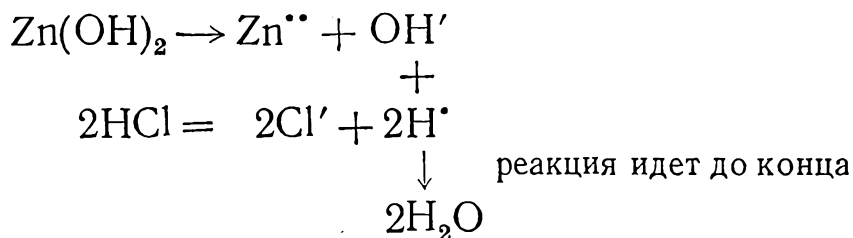
Основные и кислотные свойства амфотерных электролитов обуславливаются двояким характером их ионизации.

Рассмотрим ионизацию амфотерных электролитов на примере гидроокиси цинка $Zn(OH)_2$. Это соединение в воде малорастворимо ($L_{Zn(OH)_2} = 1,8 \cdot 10^{-17}$). Следовательно, концентрация его ионов в насыщенном растворе чрезвычайно мала.

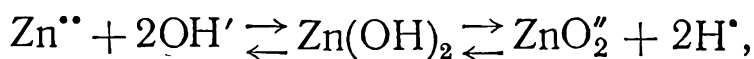
Молекулы $Zn(OH)_2$, так же как молекулы других амфотерных электролитов, диссоциируют одновременно по двум направлениям: с одной стороны, они посылают в раствор H^+ , с другой — OH^- -ионы:



Таким образом, если на систему, состоящую из твердой фазы (осадка) гидрата окиси цинка и его раствора, действовать кислотой, т. е. вводить сюда значительное количество H^+ -ионов, то последние будут связывать OH^- -ионы, образующиеся в результате диссоциации гидроокиси цинка. Отсюда равновесие (1) системы нарушается, сдвигаясь в правую сторону, и для его восстановления должна произойти диссоциация новых порций $Zn(OH)_2$. Этот процесс (при достаточном количестве кислоты, т. е. H^+ -ионов в растворе) будет продолжаться до тех пор, пока весь осадок $Zn(OH)_2$ не перейдет в раствор:



В водных растворах любого амфотерного электролита при любых условиях содержатся одновременно и катионы этого электролита, и анионы его кислотного остатка, соотношение между концентрациями которых будет определяться соотношением концентраций водородных и гидроксильных ионов раствора. В самом деле, применяя закон действия масс к равновесному состоянию, например гидрата окиси цинка,



константы равновесия этих процессов определяются:

для диссоциации его по типу щелочей

$$K_1 = \frac{[Zn^{++}][OH^-]^2}{[Zn(OH)_2]},$$

для диссоциации по типу кислот

$$K_2 = \frac{[\text{ZnO}_2'] [\text{H}']^2}{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}.$$

Учитывая, что концентрации $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в обоих этих выражениях равны, получим:

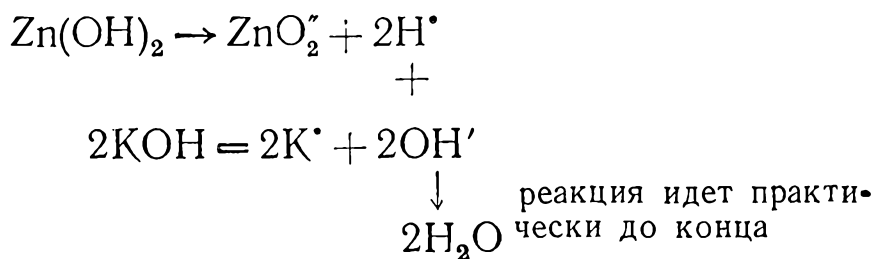
$$\frac{[\text{Zn}^{''}] [\text{OH}']^2}{K_1} = \frac{[\text{ZnO}_2'] [\text{H}']^2}{K_2},$$

откуда:

$$\frac{[\text{Zn}^{''}]}{[\text{ZnO}_2']} = \frac{K_1 [\text{H}']^2}{K_2 [\text{OH}']^2} = K \left(\frac{[\text{H}']}{[\text{OH}']} \right)^2 \dots \quad (25)$$

Из этого уравнения следует, что чем больше раствор содержит водородных ионов, а следовательно, чем меньше в нем гидроксильных ионов, тем больше цинка находится в нем в виде $\text{Zn}^{''}$ и тем меньше—в виде кислотного остатка. Отсюда приходим к тем же выводам, о которых мы упоминали выше: повышение концентрации водородных ионов уменьшает концентрацию кислотного остатка в растворе данного амфотерного электролита, а следовательно, сдвигает равновесие его в сторону образования ионов металла.

Если к гидрату окиси цинка прилить едкой щелочи, то H^{\bullet} -ионы, посылаемые в раствор этой гидроокисью, будут связываться OH' -ионами щелочи, вызывая тем самым непрерывную диссоциацию, а следовательно, и растворение осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

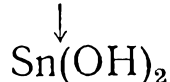
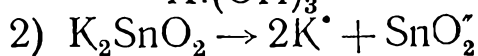
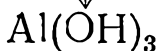
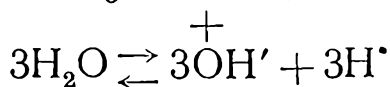
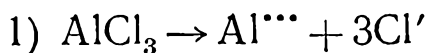


По аналогичному механизму протекает процесс растворения и других амфотерных электролитов.

§ 24. Гидролиз солей амфотерных электролитов

Почти все растворимые соли амфотерных соединений сравнительно легко подвергаются гидролизу, так как они, как правило, представляют собой: или 1) соли слабого основания, если амфотерный элемент служит здесь в качестве катиона (CrCl_3 , SnCl_2 и т. п.), или 2) соль сильного основания и очень слабой кислоты, если в этой соли амфотерный элемент входит в состав кислотного остатка (KAlO_2 , K_2ZnO_2 , KCrO_2 и т. п.). Из предыдущего же известно, что подобный тип солей разлагается водой

(гидролизруется) тем больше, чем слабее их основания и кислотные остатки:

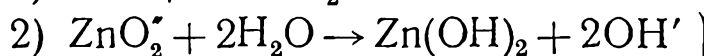
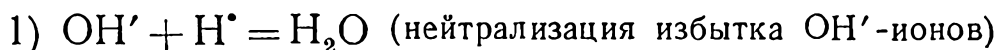


и т. п.

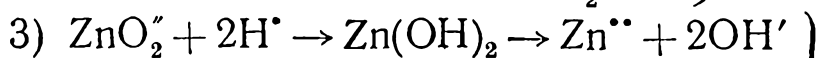
В связи с тем, что со щелочными растворами амфотерных электролитов довольно часто приходится сталкиваться в практике качественного анализа, остановимся на свойствах этих растворов несколько подробнее.

При обработке амфотерных электролитов избытком едкой щелочи получают их щелочные растворы (алюминаты, цинкаты, хромиты и т. п.). Если к указанному раствору приливать постепенно кислоту, т. е. вводить H^* -ионы, то первые ее порции будут идти на нейтрализацию OH' -ионов, введенных сюда с избытком щелочи. После того как эти избыточные OH' -ионы будут связаны, наступает гидролиз соли амфотерного электролита (например, $\text{ZnO}_2'' + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}'$) и добавляемая в дальнейшем кислота будет уже взаимодействовать с продуктами гидролиза. При этом H^* -ионы кислоты связывают OH' -ионы, образующиеся в результате гидролиза, и тем самым сдвигают его в правую сторону, т. е. в сторону образования осадка гидрата окиси. Выделение осадка будет продолжаться до тех пор, пока концентрация OH' -ионов в растворе не будет соответствовать произведению растворимости полученной гидроокиси, после чего новые порции кислоты будут уже вызывать растворение осадка.

Механизм описанного процесса можно представить в следующем виде (на примере щелочного раствора гидрата окиси цинка):



} Гидролиз цинката и образование осадка гидроокиси цинка



} Переход через точку нейтральности и растворение гидроокиси цинка

Отсюда естественно, что чем меньше величина произведения растворимости амфотерной гидроокиси, тем более глубокому гидролизу подвергается ее щелочная соль, а следовательно, тем легче идет выделение осадка гидроокиси из этого раствора.

Так, например, произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ является наименьшим из всех амфотерных гидроокисей, а именно (см. приложение, табл. 6):

$$L_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 2,0 \cdot 10^{-33},$$

$$L_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = 6,7 \cdot 10^{-31},$$

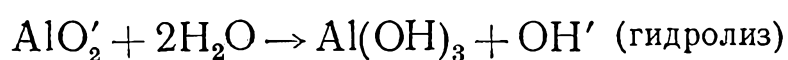
$$L_{\text{Sn}(\text{OH})_2} = 5,0 \cdot 10^{-26},$$

$$L_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 5,0 \cdot 10^{-17},$$

$$L_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 2,9 \cdot 10^{-16}.$$

Как показывает опыт, гидрат окиси алюминия вследствие очень малого значения $L_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ выпадает в осадок из раствора алюминатов не только при действии на них кислот, но также в присутствии избытка NH_4Cl . Хлористый аммоний, как известно, обладает свойством связывать OH' -ионы в малодиссоциированный гидрат окиси аммония NH_4OH , который при кипячении разлагается на свободный аммиак NH_3 , удаляющийся из раствора в виде NH_3 — газа, и воду, степень диссоциации которой очень мала.

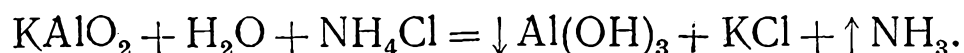
Схема осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из алюмината калия хлористым аммонием представляется в следующем виде:



$$+$$


$$\downarrow$$


или в молекулярной форме:



Отношение алюминатов к хлористому аммонiu отличает их от всех остальных амфотерных электролитов и является одной из важнейших реакций при открытии алюминия в его растворах.

Таким образом, если на щелочные растворы амфотерных электролитов действовать кислотой или наоборот, на кислые их растворы щелочью, то из этих растворов амфолит снова будет выпадать в осадок и тем легче, чем меньше его произведение растворимости. Отсюда вытекают следующие, очень важные для аналитика выводы:

1. Гидраты окисей явно выраженных амфотерных электролитов могут находиться только в строго нейтральной среде, и при их осаждении необходимо избегать избытка щелочей и кислот.

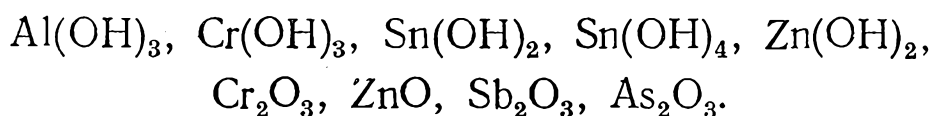
2. Учитывая химические свойства, величину произведения растворимости и различные условия гидролиза амфолитов, можно созда-

вать такую среду и такое состояние растворов, что ионы одних амфолитов будут удерживаться в растворе, другие в форме гидроокисей выпадут в осадок. Более подробно на этих особенностях, применительно к отдельным амфотерным электролитам, мы остановимся при изучении катионов этой группы.

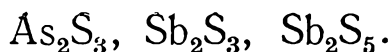
3. При растворении амфотерных гидроокисей в щелочах и кислотах следует избегать большого избытка растворителя, так как в дальнейшем при обратном осаждении из этих растворов потребуется большое количество реактива для нейтрализации избытка растворителя (кислоты или соответственно щелочи). Это вызывает большое увеличение объемов раствора, изменение его природы (ионной силы) и т. п., что усложняет ведение анализа и препятствует направленному ходу реакций.

Следует иметь в виду, что в лабораторной практике амфотерными электролитами называют не только растворимые в кислотах и едких щелочах окиси и гидроокиси металлов, но также и все те практически в воде нерастворимые соединения, которые под действием щелочей переходят в раствор. Из них наиболее распространенными в практике качественного анализа являются:

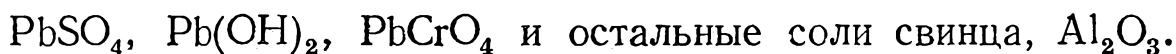
1. Гидраты окислов и окислы (растворимы в кислотах и щелочах):



2. Сульфиды (растворимы в кислотах и щелочах):



3. Сульфаты и другие соединения (растворимы в щелочах):



Амфотерными свойствами обладает и большинство элементов, образующих амфотерные электролиты (Al, Sn, Zn, Sb).

Задачи и упражнения¹

1. Вычислить константы гидролиза NH_4NO_3 , NH_4J и NH_4Cl при $t=18^\circ\text{C}$, если ионное произведение воды при этой температуре равно $0,74 \cdot 10^{-14}$, а константа диссоциации $\text{NH}_4\text{OH}=1,8 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $K_{\text{гидр}}=4,1 \cdot 10^{-10}$ для всех перечисленных солей.

2. Вычислить константы гидролиза следующих солей:

а) CH_3COONa (или CH_3COOK), б) NaHCO_3 , в) KHSO_3 и г) NaHS при $t=25^\circ\text{C}$, если ионное произведение воды при этой температуре равно $1,27 \cdot 10^{-14}$.

Ответ: а) $6,7 \cdot 10^{-10}$; б) $2,94 \cdot 10^{-8}$; в) $9,8 \cdot 10^{-13}$; г) $2,23 \cdot 10^{-7}$.

¹ При решении задач константы диссоциации кислот и раствора аммиака взять из таблицы 5 приложения.

3. Вычислить константу гидролиза ацетата аммония при: а) 0° , б) 50° и в) 80°C , если ионное произведение воды при этих температурах равно: при 0° — $0,13 \cdot 10^{-14}$, при 50° — $5,6 \cdot 10^{-14}$ и при 80° — $34 \cdot 10^{-14}$, а константы диссоциации аммиака и уксусной кислоты с изменением температуры практически не изменяются.

Ответ: а) $4,0 \cdot 10^{-6}$; б) $1,73 \cdot 10^{-4}$; в) $1,05 \cdot 10^{-3}$.

4. Определить степень гидролиза следующих солей (по всем ступеням): а) NH_4Cl , б) NH_4CN , в) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и г) Na_3PO_4 , приняв (где это необходимо) концентрацию соли, равной $0,1 \text{ мол/л}$.

Ответ: а) $0,0074\%$; б) $46,8\%$; в) $76,0\%$ и $3,5\%$; г) $67,4\%$, $0,1\%$ и $0,0004\%$.

5. Определить степень гидролиза и pH $0,02$ -молярных растворов следующих солей (при 25°C): а) NaCN , б) NaNO_2 и в) NaJO_4 с учетом коэффициента активности (f) соответствующих им кислот, равного $0,87$. Ионное произведение воды при 25°C — $1,27 \cdot 10^{-14}$; константы ионизации HCN и HNO_2 взять из таблицы 5 (см. приложение); константа ионизации $\text{HJO}_4 = 2,3 \cdot 10^{-2}$.

Ответ: а) $2,95\%$, $\text{pH} \approx 10,6$; б) $0,004\%$, $\text{pH} = 7,75$; в) $0,00082\%$, $\text{pH} = 7,06$.

ГЛАВА V

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 25. Валентность и зарядность атомов в молекулах

Как известно из курса неорганической химии, валентностью называется свойство атомов образовывать химические связи; с точки зрения электронной теории единицей валентности служит электрон. Следовательно, валентность того или иного атома в молекуле численно определяется количеством электронов, идущих от этого атома на образование химических связей. При этом, если атомы в молекуле образуют между собой ионную связь, то валентность каждого из них численно определяется количеством электронов, перешедших с оболочки одного атома на оболочку другого атома.

Примечание. Чистая ионная связь между атомами образуется в том случае, если разница в электроотрицательности соответствующих этим атомам элементов будет примерно больше двух ($\text{Na} \rightarrow \text{Cl}$, $\text{Ca} \rightarrow \text{O}$ и т. п.; см. рис. 7, стр. 127). Если разность в электроотрицательности элементов меньше двух, то химическая связь, возникающая между атомами этих элементов, относится к типу полярной (точнее, полярно-ковалентной) связи. В случае же образования молекулы из атомов одного и того же элемента (H_2 , O_2 , N_2 и т. п.) или из атомов элементов примерно с одинаковой электроотрицательностью (CS_2 , PH_3 и т. п.) химическая связь между этими атомами будет чисто ковалентной¹.

¹ Строго говоря, практически чисто ионной и чисто ковалентной связи между разноименными атомами не существует, так как при первом типе связи заряды образующихся ионов не равны в точности элементарному заряду e ($e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ абс. эл. стат. единиц), а при ковалентной связи между разноименными атомами всегда имеет место полярность, так как электронная плотность при этом у одного из атомов всегда несколько больше, чем у второго. Так, например, даже в такой молекуле, как CsF [разность

В молекулах простых веществ (H_2 , Cl_2 , O_2 и т. п.) валентность атомов определяется их ковалентностью и численно равна количеству связующих электронных пар ($\text{H}:\text{H}$, $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$, $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$, $:\text{N}:::\text{N}:$ и т. п.). Ковалентностью определяется также и валентность атомов в молекулах сложных веществ, если связь между этими атомами носит полярно-ковалентный характер. При этом валентность каждого из атомов с подобной связью численно определяется количеством электронов, идущих на образование связующих электронных пар (дублетов), которые схематически принято изображать следующим образом:

Рассмотренное выше понятие валентности является общим и не может служить для характеристики процессов химического взаимодействия веществ. При определении же типа и характера той или иной химической реакции служит не это общее понятие о валентности, а понятие о ее межатомной направленности², которая выражается в зарядности, т. е. в электроположительности или электроотрицательности (электровалентности) атомов и ионов, входящих в состав молекулы. При наличии между атомами ионной связи ($\overset{+}{\text{Na}} \rightarrow \overset{-}{\text{Cl}}$, $\overset{++}{\text{Ca}} \rightleftharpoons \overset{--}{\text{O}}$ и т. п.) положительно заряженные ионы являются положительно валентными, а отрицательно заряженные ионы — отрицательно валентными. При наличии же между атомами полярно-

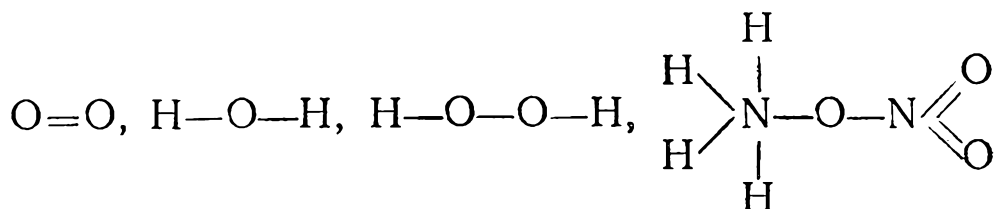
¹ Электроны, составляющие трехэлектронную связь, как это имеет место в молекулах NO, NO₂, ClO₂ и т. д., не определяют собой валентность атомов в молекуле, так как эта связь является дополнительной, усиливающей двухэлектронные (дублетные) связи:

² В отличие от пространственной направленности, которая определяет собой полярность молекулы в целом.

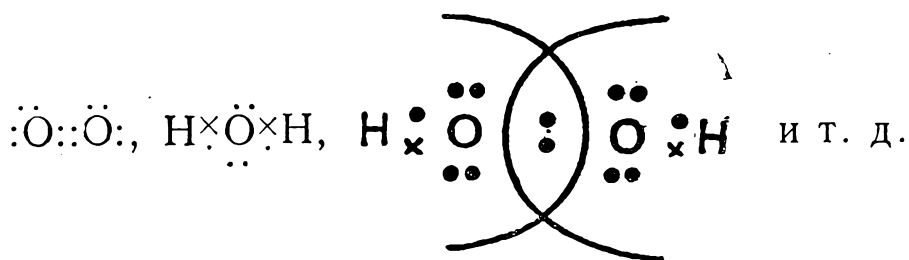
ковалентной связи (HCl , SO_2 и т. п.) зарядность этих атомов будет определяться направленностью смещения связывающих пар электронов, а именно: электроотрицательную валентность (зарядность) будут проявлять те атомы, в сторону которых смещены связывающие электронные пары, и электроположительную валентность—от которых эти пары смещены ($\overset{+}{\text{H}} \rightarrow \overset{-}{\text{Cl}}$ $\overset{-}{\text{O}} \leftarrow \overset{++}{\text{S}} \Rightarrow \overset{-}{\text{O}}$ и т. д.).

Если химическая связь между атомами является чисто ковалентной ($\text{O}=\text{O}$, $\text{H}-\text{H}$ и т. п.), то такая связь не придает атомам зарядности, так как обобщенные электроны при этом типе связи принадлежат обоим атомам в одинаковой мере, т. е. электрические заряды между атомами распределены равномерно, вследствие чего атомы при этом остаются электронейтральными по отношению друг к другу. Следовательно, зарядность атомов в такого рода молекулах, или, что то же, валентность этих атомов с точки зрения ее межатомной направленности равна нулю.

Рассмотрим валентность атомов кислорода в молекулах O_2 , H_2O и H_2O_2 и атомов азота в молекуле NH_4NO_3 . С точки зрения общих представлений о валентности, т. е. с точки зрения связывающих электронных пар, количество которых принято графически изображать в виде отдельных черточек, атомы кислорода во всех указанных молекулах двухвалентны, а атомы азота в нитрате аммония—пятивалентны:



или:



Однако, рассматривая валентность указанных атомов в данных молекулах с точки зрения ее межатомной направленности, т. е. зарядности этих атомов, нетрудно убедиться в том, что атомы кислорода в молекуле O_2 имеют нулевую электровалентность (точнее, зарядность), а в молекуле H_2O —отрицательную валентность, равную двум; в молекуле же H_2O_2 атомы кислорода отрицательно однозарядны, т. е. их валентность (зарядность) равна—1, так как межкислородная связывающая пара электронов зарядности этим атомам не придает.

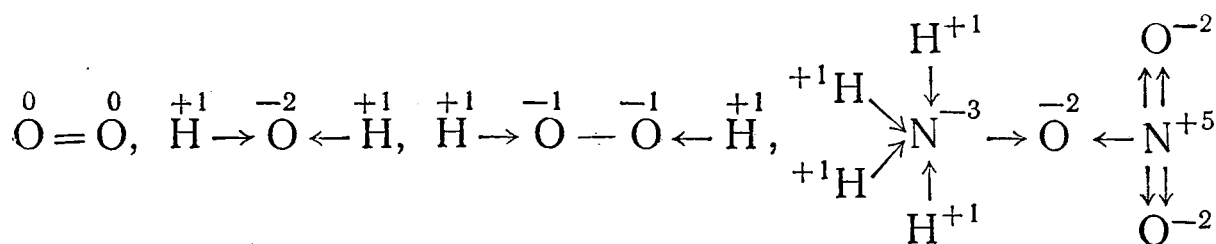
В молекуле NH_4NO_3 атомы нитратного азота (NO_3') имеют положительную валентность (зарядность), равную пяти (+5), так как

все пять связующих его электронных пар смещены к атомам кислорода¹.

В атоме же азота NH_4 -группы, хотя и все пять электронов принимают участие в образовании химической связи, однако один из них отходит в связующую электронную пару к атому кислорода нитрогруппы, придавая тем самым атому азота положительную валентность, равную единице, а атому кислорода (NO_3 -группы)—такой же величины отрицательную валентность. Остальные 4 электрона атома азота в NH_4 -группе спариваются с электронами 4 атомов водорода, со смещением на себя образующихся при этом электронных пар. Следовательно, в результате этих четырех химических связей атом азота становится отрицательно четырехзарядным.

Таким образом, в общем итоге атом азота в NH_4 -группе приобретает отрицательную валентность, равную трем, т. е. на этот атом в итоге смещено 3 «посторонних» электрона.

Схематически направленность валентности, а следовательно, и выражение зарядности атомов в молекулах можно изобразить следующим образом²:



Таким образом, при изучении окислительно-восстановительных реакций необходимо всегда пользоваться понятием валентности с точки зрения ее межатомной направленности, т. е. рассматривать валентность атомов в молекулах как их зарядность. При этом надо руководствоваться следующими правилами:

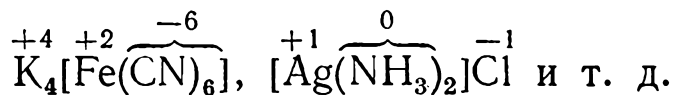
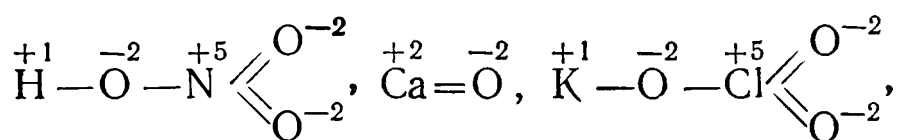
1. Валентность (зарядность) ионов по своей величине и знаку равна их заряду: $\overset{+1}{\text{H}}^+$, $\overset{-2}{\text{SO}_4}^{2-}$ и т. д.

2. Всякая молекула электронейтральна, вследствие чего алгебраическая сумма валентностей (точнее зарядности) атомов в любой молекуле равна нулю; при этом кислород во всех соединениях (кроме соединений перекисного типа) проявляет электроотрицательную валентность, равную двум (-2), а водород (кроме гидридов)—

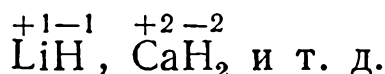
¹ Электроотрицательность кислорода больше электроотрицательности азота (см. стр. 127, рис. 7).

² Стрелками (\rightarrow) условно обозначена направленность смещения связующих электронных пар, а черточками ($-$)—чистая ковалентная связь, которая не придает атомам зарядности; каждая стрелка означает одну смещенную пару электронов, следовательно, и один электрон, отданный или соответственно принятый тем или иным атомом; каждая черточка означает одну ковалентную связующую электронную пару.

электроположительную валентность, равную единице (+1)



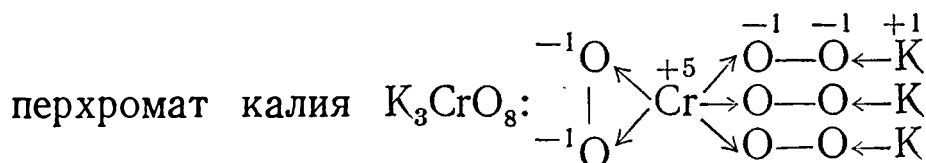
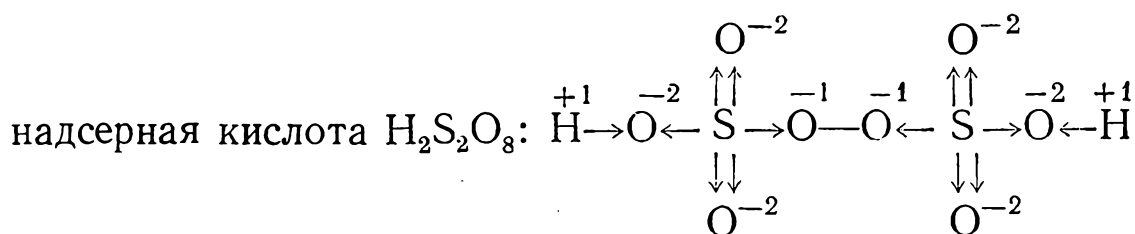
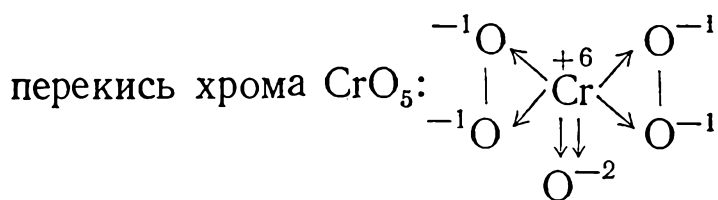
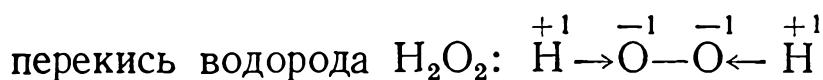
3. В гидридах атом водорода отрицательно одновалентен:



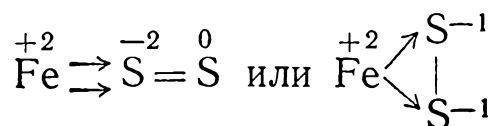
4. В молекулах простых веществ (H_2 , O_2 , N_2 и т. п.) электро-валентность (зарядность) атомов равна нулю.

5. Молекулы перекисного типа (перекиси, надкислоты и т. п.) имеют в своем составе так называемую «кислородную цепочку» или «кислородный мостик» ($-\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}-$, $-\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}-$ и т. п.), где химическая связь между атомами кислорода является чисто ковалентной и зарядности этим атомам не придает. Следовательно, если у подобных атомов такой связью обусловлены обе валентности, то общая валентность (зарядность) атома кислорода будет тоже равна нулю; если же вторая связь кислородного атома в цепочке направлена к разнoименному с ним атому, то валентность (зарядность) его будет равна -1 , т. е. этот атом кислорода в окислительно-восстанови-тельных реакциях проявляет себя как отрицательно однозарядный.

В качестве примера подобного рода соединений могут служить следующие:



Аналогично перекисям построены также молекулы некоторых сернистых соединений, например: двусернистое железо FeS_2 :



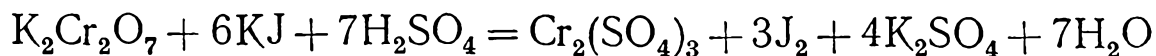
К подобного рода соединениям, в молекулах которых имеется кислородная цепочка, где атом кислорода обладает электроотрицательной валентностью, равной единице, относятся также: перекиси азота (NO_3), хлора (Cl_2O_8), натрия (Na_2O_2) и бария (BaO_2), надхромовые кислоты (H_2CrO_6 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$, H_3CrO_8 и др.), молибденовые кислоты (H_2MoO_6 , H_2MoO_8 и др.), надхлорная кислота (HClO_5), надазотная кислота (HNO_4) и т. п.

Обладая высокой окислительной способностью (перекиси, соли надсерной кислоты и др.) или характерной окраской (например, надхромовые и молибденовые кислоты), эти соединения в аналитической химии играют очень большую роль и многие из них находят самое широкое применение при определении состава веществ.

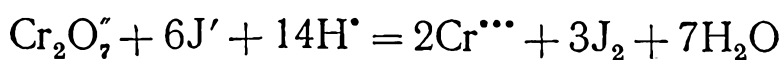
§ 26. Определение реакций окисления-восстановления

Все химические реакции, при которых происходит переход или смещение электронов от одних атомов или ионов к другим атомам или ионам, называются реакциями окисления-восстановления. Процесс отдачи электронов в этих реакциях называется *окислением*, а процесс приема их — *восстановлением*. Следовательно, при окислении увеличивается положительная или уменьшается отрицательная валентность окисляющихся атомов или ионов. Наоборот, при восстановлении становится меньше положительная валентность восстанавливающихся атомов или ионов и возрастает их отрицательная валентность. Те атомы или ионы, которые в процессе окисления-восстановления принимают электроны и тем самым уменьшают свою положительную или увеличивают отрицательную валентность (зарядность), называются *окислителями*. Наоборот, атомы и ионы, отдающие электроны при этом процессе, а следовательно, повышающие свою положительную или понижающие отрицательную валентность (зарядность), называются *восстановителями*. Однако в практике химического анализа и синтеза окислителями называют, как правило, не атомы и ионы, зарядность которых при окислительно-восстановительном процессе изменяется, а те вещества, в состав которых входят эти атомы или ионы.

Так, например, при взаимодействии бихромата калия с йодистым калием



или (в ионной форме):



йодистый калий (KJ), или, точнее, йод-ионы (J'), являются восстановителями, а бихромат калия (K₂Cr₂O₇), или, что то же, бихромат-ионы (Cr₂O₇''), или, точнее, положительно шестизарядные (шестивалентные) атомы хрома (Cr⁺⁶), служат окислителями:

процесс окисления йод-ионов: 2J' - 2e → J₂,

процесс восстановления хрома: Cr₂O₇'' + 6e → 2Cr''' + 7O''.

В таблицах 2 и 3 приведено несколько примеров окислительно-восстановительных реакций; стрелками в этих реакциях обозначен переход электронов от атомов (ионов) молекулы восстановителя к атомам (ионам) молекулы окислителя.

Примечание. Условимся в дальнейшем обозначать точками и штрихами (как это было в предыдущих главах) ионы в растворах электролитов. Например, катионы водорода—H', сульфат-ионы—SO₄'' и т. д. В случаях же окислительно-восстановительных процессов между простыми веществами примем обозначения заряда частиц при помощи цифр и знака + или —, указывающих на количество (цифра) отданных (+) или принятых (—) электронов. Так, например, Zn⁺² означает, что атом цинка отдал два электрона, а O⁻²—атом кислорода приобрел 2 электрона. Ту же условность (+ или —) примем и для валентности атомов, входящих в состав молекул и ионов, ставя знаки сверху этих атомов. Так, например, NO⁺² и NO₃⁺⁵ означает, что атом азота в его окиси двухвалентен, а в анионе NO₃'—пятивалентен.

Условимся также под отдачей и приемом электронов понимать как полный переход, так и частичное смещение их с оболочки одного атома, т. е. образование при этом как ионной, так и полярно-ковалентной связи.

Т а б л и ц а 2

Процессы окисления-восстановления простых веществ

Окислительно-восстановительная реакция	Процесс окисления	Процесс восстановления
$1) \quad \overset{4e}{\overbrace{2\text{H}_2 + \text{O}_2} \downarrow} = 2\text{H}_2\text{O}$	$4\text{H} - 4e = 4\text{H}^{+1}$ <p>Электронеutralный атом водорода отдал свой (единственный) электрон и приобрел электроположительную валентность, равную 1</p>	$2\text{O} + 4e = 2\text{O}^{-2}$ <p>Электронеutralный атом кислорода принял два электрона (достроив свою внешнюю электронную оболочку до оболочки инертного газа—неона) и приобрел электроотрицательную валентность, равную 2</p>

Окислительно-восстановительная реакция	Процесс окисления	Процесс восстановления
$\begin{array}{c} 2e \\ \hline \downarrow \quad \downarrow \\ 2) \text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} \end{array}$	$2\text{Na} - 2e = 2\text{Na}^{+1}$ <p>Электронейтральный атом натрия отдал свой (единственный на внешней оболочке) электрон и приобрел электроположительную валентность, равную 1</p>	$2\text{Cl} + 2e = 2\text{Cl}^{-1}$ <p>Электронейтральный атом хлора принял один электрон (достроив свою внешнюю оболочку до оболочки инертного газа — аргона) и приобрел электроотрицательную валентность, равную единице</p>
$\begin{array}{c} 8e \\ \hline \downarrow \quad \downarrow \\ 3) \text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2 \end{array}$	$2\text{N} - 8e = 2\text{N}^{+4}$ <p>Электронейтральный атом азота отдал четыре внешних электрона и приобрел электроположительную валентность, равную 4</p>	$4\text{O} + 8e = 4\text{O}^{-2}$ <p>Атом кислорода приобрел валентность, равную —2 (см. первое уравнение реакции)</p>
$\begin{array}{c} 5e \\ \hline \downarrow \quad \downarrow \\ 4) \text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 \end{array}$	$6\text{H} - 6e = 6\text{H}^{+1}$ <p>Так же, как и в первом уравнении реакции, каждый атом водорода отдал один электрон и приобрел электроположительную валентность, равную 1</p>	$2\text{N} + 6e = 2\text{N}^{-3}$ <p>Электронейтральный атом азота принял три электрона (достроив свою внешнюю оболочку до инертного газа — неона) и приобрел электроотрицательную валентность, равную 3</p>
$\begin{array}{c} 2e \\ \hline \downarrow \quad \downarrow \\ 5) \text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} \end{array}$	$2\text{H} - 2e = 2\text{H}^{+1}$ <p>Атом водорода приобрел валентность, равную +1 (см. первое уравнение реакции)</p>	$2\text{Cl} + 2e = 2\text{Cl}^{-1}$ <p>Атом хлора приобрел валентность, равную —1 (см. второе уравнение реакции)</p>

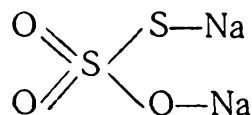
Процессы окисления-восстановления сложных веществ

Окислительно-восстановительная реакция в молекулярной и ионной форме	Процесс окисления	Процесс восстановления
<p>1) Растворение цинка в соляной кислоте (окисление цинка)</p> $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$ <p>или:</p> $\text{Zn}^\circ + 2\text{H}^\cdot = \text{Zn}^{\cdot\cdot} + \text{H}_2^\circ$	$\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{\cdot\cdot}$ <p>Электронейтральный атом цинка отдал два электрона и превратился в двухзарядный ион цинка</p>	$2\text{H}^\cdot + 2e = 2\text{H}(\text{H}_2)$ <p>Однозарядный ион (окисленный атом) водорода принял один электрон и превратился в электронейтральный атом водорода.</p> <p>Примечание. С Cl^\cdot ионом в процессе реакции никаких изменений не произошло, так как после нее он остался также в виде однозарядного хлор-иона</p>
<p>2) Окисление хлористого олова солями висмута:</p> $3\text{SnCl}_2 + 2\text{BiCl}_3 = 3\text{SnCl}_4 + 2\text{Bi}^1$ <p>или:</p> $3\text{Sn}^{\cdot\cdot} + 2\text{Bi}^{\cdot\cdot\cdot} = 3\text{Sn}^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\text{Bi}^\circ$	$3\text{Sn}^{\cdot\cdot} - 6e = 3\text{Sn}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ <p>Двухзарядный катион олова отдал два электрона и превратился в четырехзарядный, т. е. электроположительная валентность его изменилась с + 2 до + 4</p>	$2\text{Bi}^{\cdot\cdot\cdot} + 6e = 2\text{Bi}^\circ$ <p>Трехзарядный ион висмута принял три электрона и превратился в электронейтральный атом висмута</p>
<p>3) Восстановление хлористого олова:</p> $\text{SnCl}_2 + 3\text{H}_2 = \text{SnH}_4 + 2\text{HCl}$ <p>или:</p> $\text{Sn}^{\cdot\cdot} + 3\text{H}_2^\circ = \text{SnH}_4^{-4} + 2\text{H}^\cdot$	$6\text{H}^\circ - 6e = 6\text{H}^{+1}$ <p>Электронейтральный атом водорода отдал один электрон и приобрел одну электроположительную валентность; в указанной реакции четыре атома водорода пошли на восстановление олова и два атома на то, чтобы удерживать в ионном состоянии атомы хлора</p>	$\text{Sn}^{\cdot\cdot} + 6e = \text{Sn}^{-4}$ <p>Двухзарядный катион олова принял 6 электронов, т. е. электроположительная валентность его изменилась (с + 2) на электроотрицательную (до - 4); следовательно, валентность олова изменилась на 6 единиц</p>

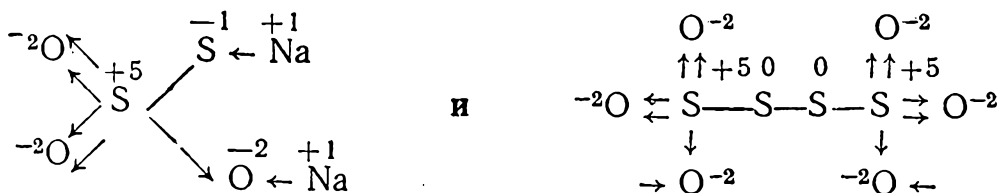
¹ Хотя эта реакция обычно практически осуществляется в щелочной среде, но с точки зрения окислительно-восстановительного процесса это принципиального значения не имеет. Более подробно на ней мы остановимся при изучении характерных реакций на катионы олова и висмута.

Окислительно-восстановительная реакция в молекулярной и ионной форме	Процесс окисления	Процесс восстановления
<p>4) Окисление железа:</p> $6\text{FeSO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>или:</p> $\begin{array}{c} 6e \\ \downarrow \\ 6\text{Fe}^{++} + 2\text{NO}_3 + 8\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{+++} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} \end{array}$	$6\text{Fe}^{++} - 6e = 6\text{Fe}^{+++}$ <p>Двухзарядный катион железа отдал один электрон и окислился до трехвалентного (изменение валентности с +2 до +3)</p>	$\begin{array}{c} +5 \quad +2 \\ 2\text{N} + 6e = 2\text{N} \end{array}$ <p>Атом азота, имея электроположительную валентность, равную пяти (в азотной кислоте), принял три электрона, в связи с чем положительная зарядность его уменьшилась с +5 до +2</p>
<p>5) Взаимодействие между тиосульфатом натрия и йодом:</p> $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ <p>или:</p> $\begin{array}{c} 2e \\ \downarrow \\ 2\text{S}_2\text{O}_3^{--} + \text{J}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{--} + 2\text{J}' \end{array}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{--} - 2e = \text{S}_4\text{O}_6^{--}$ <p>Один атом сульфидной серы в тиосульфат-ионе отдал один электрон и образовал с аналогичным атомом второго $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$-иона дисульфидную связь ¹:</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{O}=\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}=\text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{O} \qquad \qquad \qquad -\text{O}- \end{array}$	$2\text{J}^0 + 2e = 2\text{J}'$ <p>Два электронейтральных атома йода приняли два электрона и перешли в отрицательно односторонние ионы</p>

¹ С точки зрения структурного строения один атом серы (сульфатной) в молекуле тиосульфата ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) имеет положительную валентность, равную 6, другой атом серы (сульфидной) — отрицательную, равную 2:



С этой точки зрения аналогичную конфигурацию с соответствующей валентностью атомов серы имеет и молекула тетратионата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$). С точки же зрения междуатомной направленности связующих электронных пар валентность (вернее, зарядность) одного атома серы в этих молекулах должна быть равна +5, второго —1 (в $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -ионе) и —0 (в $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$ -ионе):



Однако при том и другом представлении о валентности серы в тиосульфат- и тетратионат-ионах механизм и сущность окислительно-восстановительных реакций с участием этих ионов остаются одинаковыми.

Окислительно-восстановительная реакция в молекулярной и ионной форме	Процесс окисления	Процесс восстановления
<p>6) Окисление двухвалентного марганца до четырехвалентного:</p> $\begin{array}{c} \xrightarrow{2e} \\ \text{Mn(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \\ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\text{Mn}^{+2} - 2e = \text{Mn}^{+4}$ <p>Марганец с электроположительной валентностью, равной 2, отдал два электрона и превратился в положительно четырехзарядный</p>	$\text{O}_2^{-2} + 2e = 2\text{O}^{-2}$ <p>Каждый атом кислорода (в перекиси водорода) приобретает один электрон и увеличивает тем самым свою электроотрицательную валентность с -1 до -2 (см. § 25, стр. 116);</p> $\begin{array}{c} \xrightarrow{2e} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \rightarrow 2\text{H}\cdot + 2:\ddot{\text{O}}: \end{array}$ <p>или, что то же:</p> $\begin{array}{c} \xrightarrow{2e} \\ \text{H} \rightarrow \ddot{\text{O}} - \text{O} \leftarrow \text{H} \rightarrow 2\text{H}\cdot + 2\text{O}'' \end{array}$
<p>7) Окисление катионов марганца в марганцовую кислоту:</p> $2\text{MnCl}_2 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{HMnO}_4 + 2\text{PbCl}_2 + 3\text{Pb(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>или:</p> $\begin{array}{c} \xrightarrow{10e} \\ 2\text{Mn}^{++} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}\cdot = \\ = 2\text{MnO}_4' + 5\text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$	$2\text{Mn}^{++} - 10e = 2\text{Mn}^{+7}$ <p>Каждый двухзарядный катион марганца отдал пять электронов и увеличил тем самым свою электроположительную валентность с $+2$ до $+7$</p>	$5\text{Pb}^{+4} + 10e = 5\text{Pb}^{+2}$ <p>Каждый атом свинца, имея в молекуле PbO_2 электроположительную валентность, равную 4, приобрел два электрона и тем самым понизил свою положительную валентность с $+4$ до $+2$</p>

§ 27. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Любая окислительно-восстановительная реакция может быть отнесена к одному из следующих трех типов: 1) реакции окисления-восстановления простых веществ; 2) реакции окисления-восстановления сложных веществ и 3) реакции самоокисления-самовосстановления и внутреннего окисления-восстановления.

1. *Реакции окисления-восстановления простых веществ* характеризуются тем, что в них исходными реагирующими компонентами являются молекулы простых веществ (см. табл. 2, стр. 122).

Перегруппировка (отдача и прием) электронов в подобного типа реакциях происходит между разноименными атомами, входящими в состав молекул простых веществ. Следовательно,

направленность перехода электронов в этих реакциях будет определяться значениями электроотрицательности (χ) взаимодействующих элементов (см. рис. 7)¹, т. е. значениями энергии отдачи валентных электронов с орбиты реагирующих атомов: чем больше электроотрицательность элемента, тем больше его окислительные свойства, и наоборот, элементы, обладающие наименьшим значением электроотрицательности, имеют наибольшие восстановительные свойства. Следовательно, при химическом взаимодействии молекул простых веществ окислителями всегда будут те из них, которые обладают большей электроотрицательностью. Так, напри-

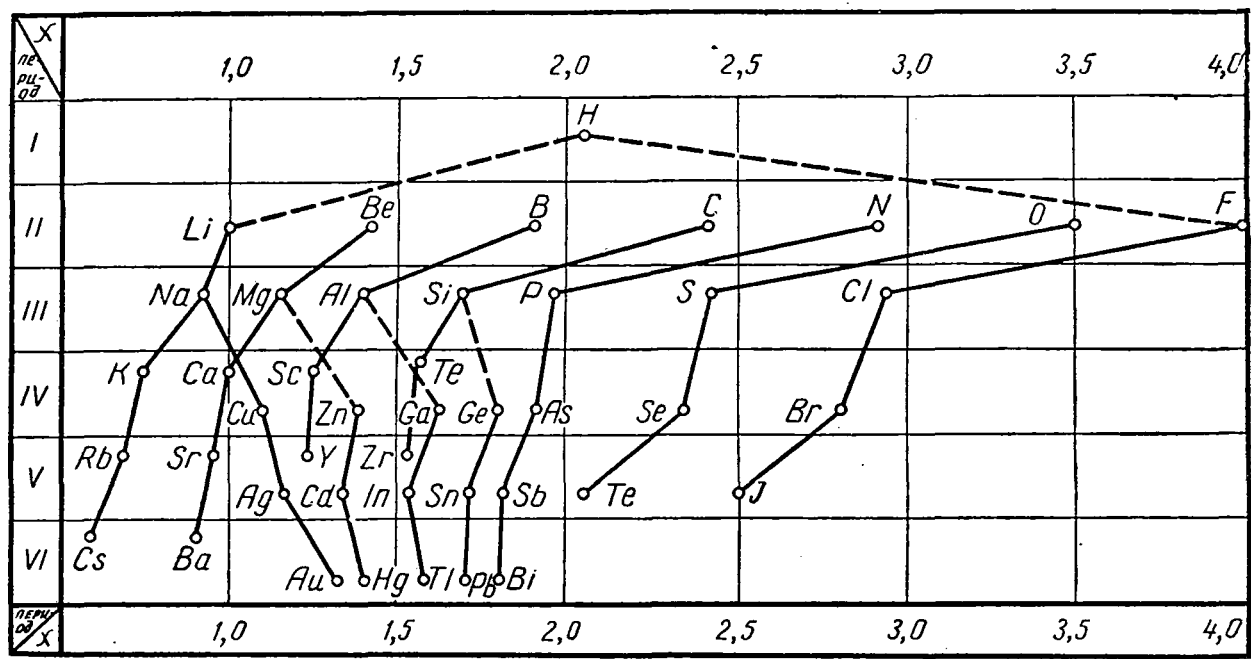
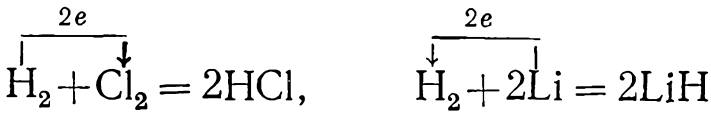


Рис. 7. Электроотрицательность элементов.

мер, электроотрицательность водорода = 2,1, кислорода = 3,5, хлора = 2,9, лития = 1 (см. рис. 7). Следовательно, при взаимодействии H_2 и Cl_2 переход электронов будет направлен от водорода к хлору, т. е. водород при этом будет окисляться, а хлор — восстанавливаться. При взаимодействии же водорода с литием, наоборот, последний будет выступать в роли восстановителя, а водород, принимая электроны от Li, становится уже окислителем и т. д.:



¹ Как известно из курса неорганической химии, электроотрицательностью элемента называется алгебраическая сумма его ионизационного потенциала и сродства атома к электрону: $\chi = I + e$, где I — ионизационный потенциал данного элемента, выражающий собой ту энергию, которая необходима для того, чтобы удалить электрон из сферы влияния на него ядра, e — энергия сродства электрона к атому данного элемента, т. е. та энергия, которой обладает атом для того, чтобы присоединить к себе лишний электрон. Электроотрицательность лития (124 кал/мол) обычно принимается за единицу, и значения χ всех остальных элементов измеряются по отношению к литию.

Из характеристики этого типа реакций следует, что они протекают не в растворах. Поэтому в аналитической химии с реакциями подобного рода встречаться почти не приходится.

2. *Реакции окисления-восстановления сложных веществ* характеризуются тем, что при этих реакциях перегруппировка электронов происходит между молекулами простого и сложного вещества или между сложными молекулами разноименных веществ (см. табл. 3).

Подобного рода реакции протекают главным образом в растворах и очень часто с участием среды, молекулы которой сами по себе не подвергаются окислительно-восстановительному действию, а принимают участие только в электростатическом притяжении (стяжении) окисленных или восстановленных частиц (см. табл. 3, реакции 4 и 7). Направленность электронной перегруппировки в этих реакциях определяется значением так называемых окислительных потенциалов реагирующих частиц. Чем больше окислительный потенциал данной частицы, тем больше ее окислительные свойства, и наоборот. Следовательно, если одна реагирующая частица имеет меньший окислительный потенциал по отношению к другой реагирующей с ней частицей, то первая частица будет окисляться и тем самым восстанавливать другую частицу.

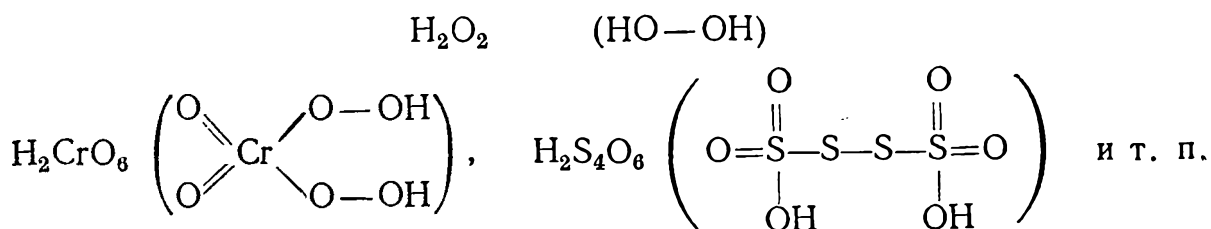
Реакции окисления-восстановления сложных веществ в химическом анализе играют важную роль. Поэтому ниже мы остановимся на них более подробно и прежде всего на рассмотрении вопросов направленности этого типа реакций и методики составления химических уравнений для этих реакций.

3. *Реакции самоокисления-самовосстановления и внутреннего окисления-восстановления* характеризуются тем, что в них и окислителем, и восстановителем являются молекулы одного и того же простого или сложного вещества. Следовательно, в реакциях этого типа перегруппировка (отдача и прием) электронов происходит между одноименными молекулами (самоокисление-самовосстановление, см. табл. 4, реакции 1—7) или между атомами внутри одной и той же молекулы простого или сложного вещества (внутреннее окисление-восстановление, см. табл. 4, реакции 8—11).

Как показывает опыт, наиболее типичными веществами, обладающими свойствами самоокисления-самовосстановления и внутреннего окисления-восстановления являются главным образом такие вещества, молекулы которых имеют в своем составе:

1) одноименные атомы различной валентности, имеющие различный характер химической связи этих атомов: NH_4NO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и т. п.;

2) одноименные атомы с химической связью перекисного типа, т. е. кислородные или подобные им «мостики» («цепочки»), например:



**Примеры реакций самоокисления-самовосстановления
и внутреннего окисления-восстановления**

Реакции	Схематическое изображение электронной перегруппировки
1) $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	$ \begin{array}{c} \xrightarrow{e} \\ \begin{array}{ccccccc} +4 & & +4 & & +1 & & +5 & & +3 \\ \text{NO}_2 & + & \text{NO}_2 & + & \text{H}-\text{OH} & = & \text{HNO}_3 & + & \text{HNO}_2 \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ & & & & \text{H}^\bullet & & & & \\ & & & & \text{OH}' & & & & \end{array} \end{array} $
2) $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$ \begin{array}{c} \xrightarrow{2e} \\ \begin{array}{ccccccc} -1 & & -1 & & -1 & & -1 \\ \text{HO}-\text{OH} & + & \text{HO}-\text{OH} & = & 2\text{H}^+ & + & 2\text{O} & + & 2[\text{HO}]^- \\ & & & & & & \uparrow & & \\ & & & & & & \text{O}_2 & + & 2\text{H}_2\text{O}^1 \end{array} \end{array} $
3) $2\text{ClO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KClO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$ \begin{array}{c} \xrightarrow{e} \\ \begin{array}{ccccccc} & & & & + & & \\ \text{ClO}_2 & + & \text{ClO}_2 & + & \text{K}-\text{OH} & = & \text{KClO}_2 & + & \text{HClO}_3 \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ & & & & \text{OH}' & & & & \end{array} \end{array} $ <p>и последующая реакция обмена $\text{HClO}_3 + \text{KOH} = \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$</p>
4) $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ (при осторожном нагревании)	$ \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} \uparrow 2e & \uparrow 2e & \uparrow 2e & \downarrow 6e \\ +5 & +5 & +5 & +5 \\ \text{ClO}_3' & + & \text{ClO}_3' & + & \text{ClO}_3' & + & \text{ClO}_3' & = & 3\text{ClO}_4' & + & \text{Cl}' \\ \uparrow \text{O}'' & \uparrow \text{O}'' & \uparrow \text{O}'' & \downarrow 3\text{O}'' & & & & & & & \end{array} \end{array} $
5) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{HClO}$ (на холоду)	$ \begin{array}{c} \xrightarrow{e} \\ \begin{array}{ccccccc} & & & & + & & -1 & & +1 \\ \text{Cl}-\text{Cl} & + & \text{K}-\text{OH} & = & \text{KCl} & + & \text{HClO} \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ & & & & & & & & \end{array} \end{array} $
6) $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} = 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (действие Cl_2 на горячий раствор щелочи)	$ \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} 5e \downarrow & \uparrow e & \uparrow e & \uparrow e & \uparrow e & \uparrow e & + \\ \text{Cl}-\text{Cl} & + & \text{Cl}-\text{Cl} & + & \text{Cl}-\text{Cl} & + & 6\text{K}-\text{OH} & = \\ \uparrow \uparrow \text{K}^\bullet & \uparrow \text{K}^\bullet & \uparrow \text{K}^\bullet & \uparrow \text{K}^\bullet & \uparrow \text{K}^\bullet & \uparrow \text{K}^\bullet & \uparrow & \\ & & & & & & \text{O}'' & \\ & & & & & & 3\text{O}'' & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & -1 & +5 \\ & & & & & & 5\text{KCl} & + & \text{KClO}_3 & + & 3\text{H}_2\text{O} \end{array} \end{array} $

¹ Более подробно о механизме этой реакции см. ниже, стр. 132.

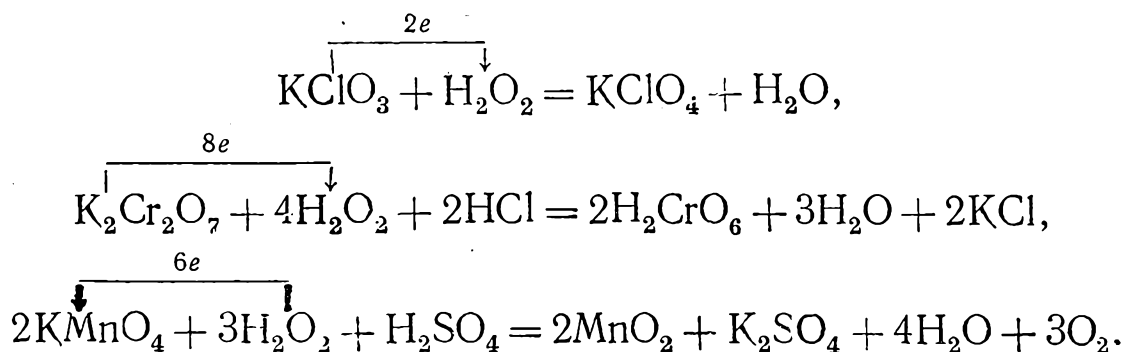
Реакции	Схематическое изображение электронной перегруппировки
<p>7) $3\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{ClO}_2 + \text{KClO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ или по отдельным стадиям: $2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HClO}_3$ (обменное разложение) $\text{HClO}_3 + \text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (самоокисление-самовосстановление)</p>	
<p>8) $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (при нагревании)</p>	
<p>9) $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ (при нагревании)</p>	
<p>10) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p>	
<p>11) $4\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$</p>	

3) разноименные атомы с трехэлектронной связью, т. е. такие атомы, химическая связь которых в молекулах сложного вещества по своему типу не укладывается в рамки обычных представлений об образовании связующих электронных пар (NO_2^1 , ClO_2 , Mn_2O_3 , NO и т. п.);

4) сложные кислородсодержащие ионы, в которых центральные атомы обладают электроотрицательностью, сопоставимой по своей величине с электроотрицательностью связанных с ними атомов кислорода (ClO_3' , MnO_4' и т. п.).

Очень многие вещества, обладающие свойствами самоокисления-самовосстановления (перекись водорода, перманганат, надкислоты и т. п.), широко используются в химическом анализе как сильные окислители. При этом окислительно-восстановительный процесс при взаимодействии подобных веществ протекает не по пути их самоокисления-самовосстановления, а эти вещества или окисляются, или восстанавливаются в зависимости от сравнительной силы их окислительных свойств².

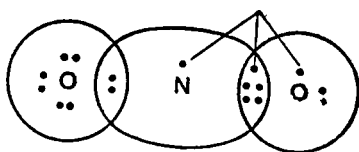
Так, например, перекись водорода в кислой среде является более сильным окислителем, чем хлорноватокислый и двухромовокислый калий (KClO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и более слабым, чем перманганат (KMnO_4). Следовательно, при взаимодействии перекиси водорода с указанными веществами в первом случае молекулы H_2O_2 будут играть роль окислителя, а во втором — восстановителя:



Рассмотрим подробнее схему механизма реакции самоокисления-самовосстановления на примере перекиси водорода, которая при качественном определении состава веществ является одним из наиболее распространенных окислителей.

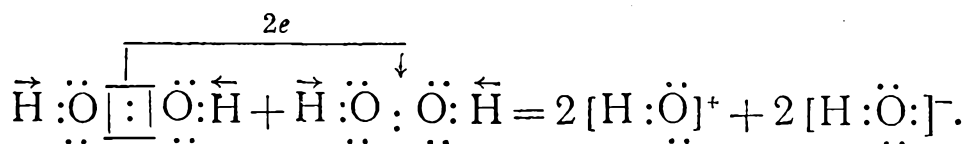
¹ Схематически такого рода молекулы можно изобразить следующим образом (на примере NO_2):

3-х электронная связь

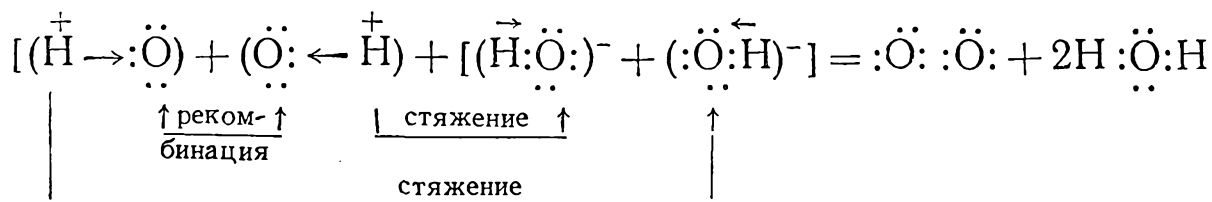


² Количественная характеристика силы окислителей рассматривается в следующем параграфе (§ 28).

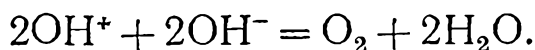
Молекула H_2O_2 при окислении передает связующую электронную пару (межкислородный дублет) второй молекуле H_2O_2 ¹, вследствие чего обе молекулы разрушаются с образованием противоположно заряженных частиц гидроксила (OH^+ и OH^-):



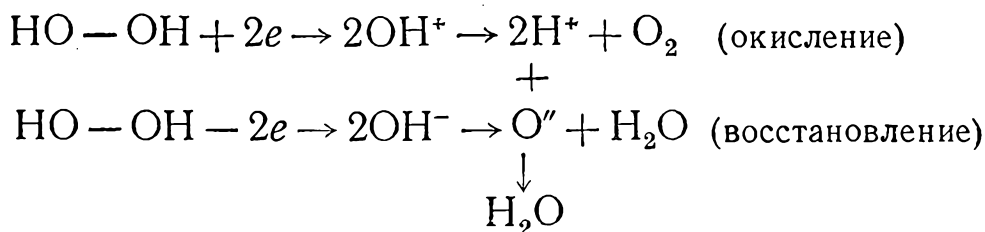
Вслед за этим первичным окислительно-восстановительным актом OH^- -ионы, являясь более мощными по своей насыщенности электронами по сравнению с OH^+ -частицами, стягивают положительно заряженные атомы водорода этих частиц, образуя молекулы воды, а освободившиеся при этом атомы кислорода (в атомарном состоянии) рекомбинируют в молекулу O_2 :



или:



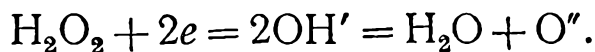
Таким образом, процессы окисления-восстановления перекиси водорода отдельно можно представить в следующем виде:



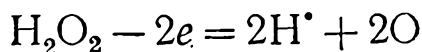
или в итоге



Следовательно, если в той или иной окислительно-восстановительной реакции перекись водорода играет роль окислителя, то разложение молекулы ее при этом протекает с образованием гидроксильных ионов, которые при дальнейшем взаимодействии выделяют так называемый активный кислород (отрицательно двухзарядный: $:\ddot{\text{O}}:)$:

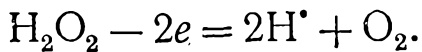


Если же перекись водорода в этом процессе окисляется, то молекула ее разрушается с выделением вначале атомарного, а затем — молекулярного кислорода:

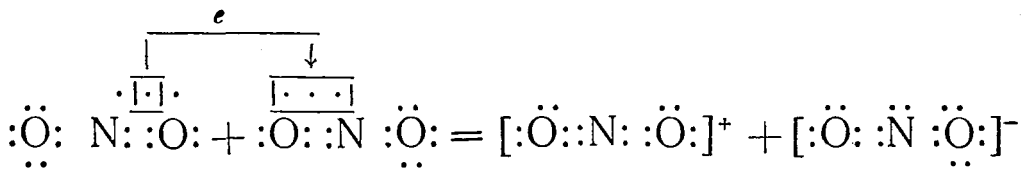


¹ О распределении электронов и о валентности атомов в молекуле H_2O_2 см. выше, § 25, стр 116.

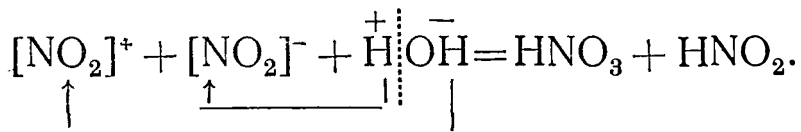
или:



Аналогично перекиси водорода протекают и другие процессы самоокисления-самовосстановления. Так, например, схематически этот процесс для двуокиси азота можно изобразить в таком виде¹:



и далее (стяжение ионов воды или щелочи):



§ 28. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы и направленность процессов окисления-восстановления сложных веществ

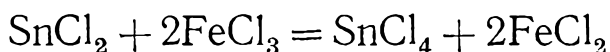
Как уже было отмечено в предыдущем параграфе, *мерой стремления к отдаче и приему электронов для атомов простых веществ без участия при этом окружающей среды являются значения электроотрицательности элементов.* При этом, чем больше разность в электроотрицательности взаимодействующих элементов, тем энергичнее протекает окислительно-восстановительный процесс, а если указанная разность больше двух, то этот процесс, как правило, протекает самопроизвольно даже при обычных условиях.

Для процессов окисления-восстановления сложных веществ, протекающих в растворах, *мерой стремления к переходу электронов от одних атомов или ионов к другим атомам или ионам, входящим в состав молекулы этих веществ, служат их окислительные или, соответственно, восстановительные потенциалы.* При этом, чем больше окислительный потенциал данного атома или иона, тем больше его окислительные свойства, т. е. тем больше его стремление к приему электронов; наоборот, с уменьшением величины окислительного потенциала атома или иона возрастают его восстановительные свойства, т. е. стремление к отдаче электронов. Отсюда естественно, что чем больше разница в величине окислительных или, соответственно, восстановительных потенциалов взаимодействующих частиц, тем энергичнее протекает процесс окисления-восстановления между ними.

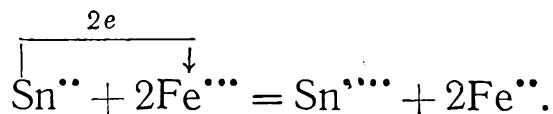
В целях наглядного представления о возникновении окислительно-восстановительных потенциалов между реагирующими компонентами в водных растворах рассмотрим процесс окисления

¹ Группировка электронов в молекуле NO₂ дана в сноске, стр. 131.

хлористого олова хлорным железом с превращением химической энергии этого процесса в энергию электрического тока:



или:



Для этого в сосуд 1 (рис. 8) поместим 1-нормальные растворы SnCl_2 и SnCl_4 , а в сосуд 2 — растворы FeCl_2 и FeCl_3 той же концентрации. Соединим эти растворы электролитическим мостиком 3¹

и опустим в каждый из них платиновые или угольные электроды 4.

Если затем замкнуть эти электроды через гальванометр 5 проводником электрического тока 6 (например, медной проволокой), то стрелка гальванометра при этом отклонится, что указывает на наличие во внешней цепи электрического тока, а следовательно, и возникновение электродных потенциалов в исследуемых растворах. Одновременно с этим, при помощи соответствующих реактивов, можно обнаружить постепенное уменьшение концентрации двухвалентного олова в сосуде 1 и трехвалентного железа — в сосуде 2. Отсюда следует, что хотя растворы SnCl_2 и FeCl_3 непосредственно друг с другом и не соприкасаются, однако в сосуде 1 протекает процесс окисления двухвалентного олова до четырехвалентного ($\text{Sn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+}$), а в сосуде 2 — восстановление ионов Fe^{3+} до ионов Fe^{2+} ($2\text{Fe}^{3+} + 2e \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$); при этом химическая энергия процесса переходит в электрическую энергию.

Тот же результат окислительно-восстановительной реакции ($\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$) получится и при непосредственном смешении растворов, содержащихся в сосудах 1 и 2 (рис. 8), с той лишь разницей, что здесь химическая энергия процесса превратится в тепловую энергию.

¹ В качестве электролитического мостика может служить, например, мягкий хлопчатобумажный шнур, смоченный раствором KCl , или U-образная стеклянная трубка, заполненная агар-агаром, который пропитан раствором какого-либо электролита (KCl , NaCl и т. п.).

Примечание. Как известно из курса общей химии, всякие устройства (приборы), в которых электрическая энергия получается за счет химической энергии окислительно-восстановительных процессов, называются *гальваническими элементами*. Таким образом, в гальванических элементах окислитель и восстановитель друг с другом непосредственно не соприкасаются и процесс окисления-восстановления осуществляется в различных частях прибора, т. е. на расстоянии. При этом окислитель вместе с его восстановленной формой (например, $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$, $\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}$, $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^0$ и т. д.), а также восстановитель вместе с его окисленной формой (например, $\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{++++}$, $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{++}$ и т. д.) называются *полуэлементами* или окислительно-восстановительными парами полуэлемента, а потенциал, возникающий в каждой из этих пар, носит название *окислительного* или, соответственно, *восстановительного потенциала*. Металлические пластинки или стержни, опущенные в раствор электролитов гальванического элемента, называются *электродами*, а потенциал, возникающий на границе металл-электролит, называется *электродным потенциалом*. Если в гальваническом элементе электродами служат окислитель или соответственно восстановитель, то электродные потенциалы при этом являются в то же время и окислительно-восстановительными потенциалами. Разность электродных потенциалов носит название *электродвижущей силы* (э. д. с.) гальванического элемента.

Рассмотренный окислительно-восстановительный процесс можно изобразить в виде схемы, изображенной на рисунке 9:

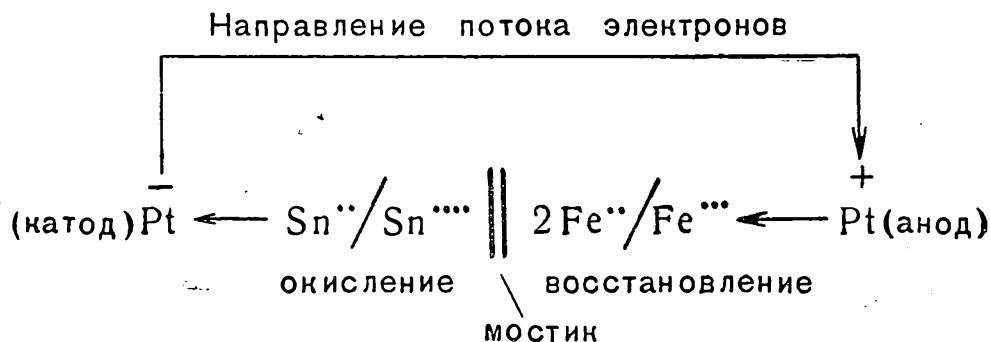
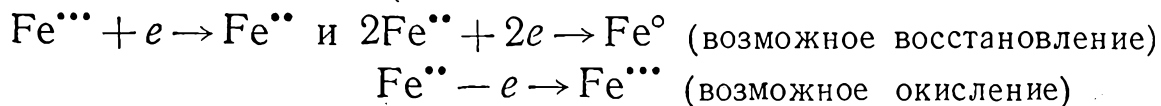


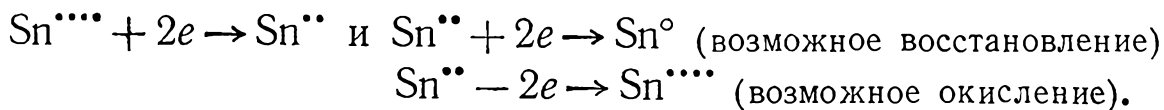
Рис. 9. Схема гальванической цепи.

Таким образом, рассмотренная выше окислительно-восстановительная система содержит в своем составе 4 компонента, обладающих свойством восстанавливаться, из которых два компонента могут также и окисляться, т. е. в этой системе возможны 4 восстановительных и 2 окислительных процесса, а именно:

во втором сосуде



в первом сосуде



Однако результаты опыта показывают, что из всех этих процессов при данных условиях протекают только первый ($\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}$) и последний ($\text{Sn}^{++} \rightarrow \text{Sn}^{++++}$). Это означает, что стремление к приему электронов, т. е. окислительные свойства, а следовательно,

и окислительный потенциал трехвалентных ионов железа, при восстановлении их до Fe^{2+} ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$)¹ является наибольшим по сравнению с окислительным потенциалом остальных трех компонентов рассматриваемой системы ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$ и $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$); наоборот, восстановительный потенциал ионов двухвалентного олова ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}$) больше, чем этот потенциал двухвалентного железа ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$).

Из результатов этого опыта также следует, что окислительный потенциал двухвалентного железа меньше, чем двух- и четырехвалентного олова, так как в противном случае восстановительный процесс в сосуде 1 протекал бы до образования свободного железа:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} < E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} \text{ (или } E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}) < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}.$$

Таким образом, рассмотренный опыт показывает, что

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$$

или, что то же:

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}.$$

Разность окислительных потенциалов окислителя, с одной стороны, и окисленной формы восстановителя — с другой ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E$), или, что то же, разность восстановительных потенциалов восстановителя и восстановленной формы окислителя ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = E$) и будет служить мерой стремления к отдаче и приему электронов при данном окислительно-восстановительном процессе, определяя собой э. д. с., а следовательно, и химическую активность этого процесса. Отсюда естественно, что при данных условиях окислительный потенциал данного полупара (пары) всегда равен восстановительному потенциалу его с обратным знаком, например:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$$

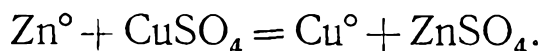
или:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = -E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}$$

и т. д.

¹ Стрелки означают направленность окислительного или соответственно восстановительного процесса, к которому относится данное значение E . Так, например, обозначение $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, или, что то же, $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$, означает окислительный потенциал трехвалентных ионов железа при восстановлении их до Fe^{2+} , а $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$ или $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ — восстановительный потенциал ионов двухвалентного железа при окислении их до Fe^{3+} .

Аналогично рассмотренной выше реакции окисления ионов двухвалентного олова составим цепь гальванического элемента так, чтобы в качестве одного из электродов в нем служил восстановитель, а другого—восстановленная форма окислителя (например, цинк и соответственно медь):



Для этого в одну часть сосуда, разделенного пористой перегородкой (рис. 10), поместим 1-нормальный раствор ZnSO_4 , а в другую часть его—1-нормальный раствор CuSO_4 и погрузим в них соответственно пластинки из металлических цинка и меди. Если соединить пластинки через гальванометр металлическим проводником, т. е. замкнуть гальваническую цепь, то можно обнаружить следующие явления:

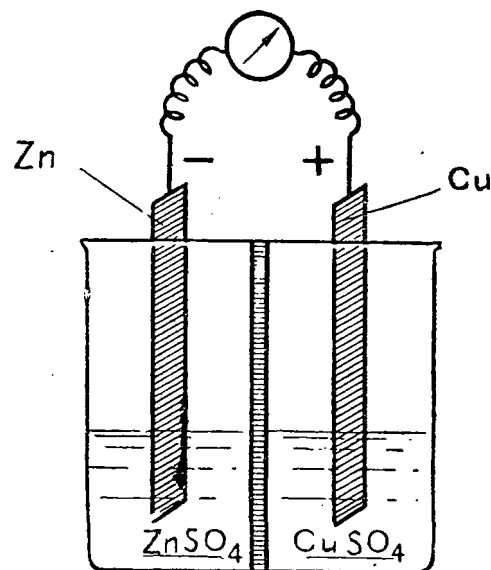
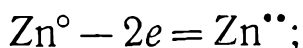


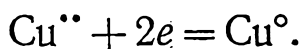
Рис. 10. Схема гальванического элемента.

1) стрелка гальванометра отклонится, что означает наличие потока электронов в цепи¹;

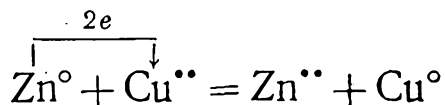
2) цинк будет переходить в раствор ZnSO_4 , т. е. атомы Zn будут отдавать электроны и переходить в состояние ионов Zn :



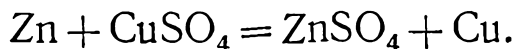
3) во второй части сосуда, наоборот, медь из раствора будет осаждаться на медной пластинке, т. е. ионы Cu^{++} , принимая электроны от атомов цинка, будут переходить в состояние простого вещества:



Следовательно, в данном случае происходит окисление цинка и восстановление меди:



или, что то же:



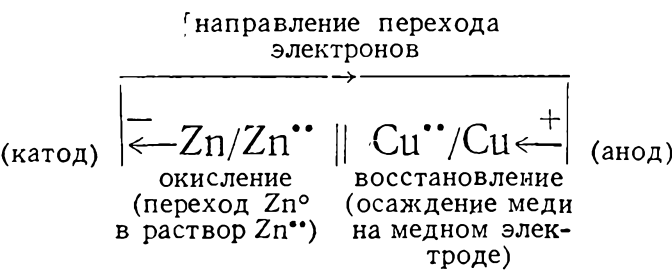
При этом очевидно, что положительные ионы двухвалентной меди обладают большим стремлением к приему электронов, чем ионы цинка. Это означает, что окислительные свойства, т. е. химическая активность, а следовательно, и окислительный потен-

¹ Напомним из курса физики, что по традиции считается, что электрический ток в проводниках направлен от положительного полюса к отрицательному.

циал ионов меди, выше, чем окислительные свойства, а следовательно, и окислительный потенциал ионов цинка. Разность этих потенциалов ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E$), называемых в данном случае

окислительными электродными потенциалами, составляет электродвижущую силу элемента и служит мерой стремления атомов цинка к сбросу электронов по отношению к атомам меди.

Схематически гальваническую цепь этого окислительно-восстановительного процесса можно изобразить следующим образом:



Аналогичное явление будет наблюдаться, если цинковую пластинку опустить непосредственно в раствор сернокислой меди, так

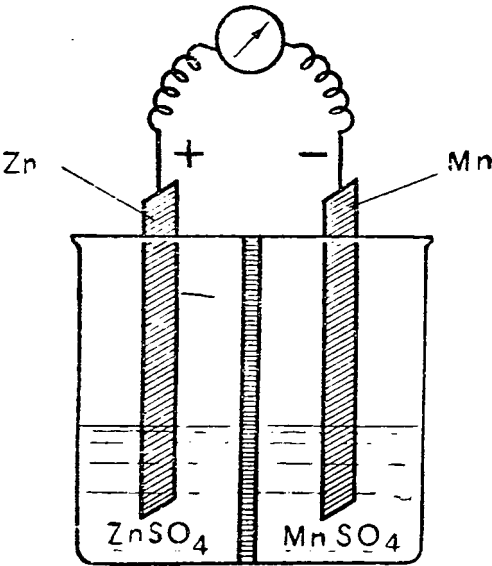
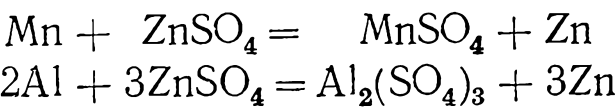


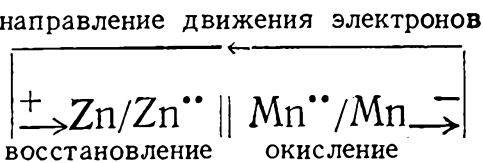
Рис. 11. Схема гальванического элемента.

как через некоторое время можно будет заметить, что эта пластинка покрывается металлической медью. Следовательно, в данном случае идет подобный рассмотренному выше окислительно-восстановительный процесс ($\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$) с той лишь разницей, что здесь химическая энергия окисления-восстановления превращается в тепловую энергию. Однако, если в гальваническом элементе, изображенном на рисунке 10, вместо раствора CuSO_4 взять 1-нормальный раствор MnSO_4 с опущенным в него электродом из чистого металлического марганца (рис. 11) или 1-нормальный раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с алюминиевым электродом, то в этом

гальваническом элементе, наоборот, ионы цинка будут осаждаться на цинковой пластинке, а металлический марганец или соответственно алюминий будут переходить в раствор:



или, что то же (для марганец-цинковой гальванической цепи):



Таким образом, данный опыт показывает, что окислительный электродный потенциал цинка (точнее, ионов цинка $E_{Zn^{2+}/Zn}$) больше окислительного электродного потенциала марганца ($E_{Mn^{2+}/Mn}$), или соответственно алюминия ($E_{Al^{3+}/Al}$); наоборот, восстановительный электродный потенциал цинка ($E_{Zn/Zn^{2+}}$) меньше, чем восстановительный потенциал марганца ($E_{Mn/Mn^{2+}}$) и алюминия ($E_{Al/Al^{3+}}$).

Изучение методики измерения окислительно-восстановительных потенциалов является предметом курса физической химии, где подробно рассматриваются также и математические их выражения. Поэтому на указанных вопросах мы здесь останавливаться не будем, укажем лишь, что:

1) в связи с невозможностью точного измерения абсолютных значений окислительных потенциалов в настоящее время их принято обозначать относительными величинами;

2) при измерении относительных значений окислительных потенциалов создают гальваническую цепь, источником электродвижущей силы которой являются: с одной стороны, потенциал измеряемого полуэлемента (например, потенциал, который создается данным металлом, в результате соприкосновения его с раствором собственных ионов) и, с другой стороны, потенциал полуэлемента, принятого за стандарт, который называется *полуэлементом (электродом) сравнения*;

3) в качестве стандартного потенциала берут, как правило, потенциал водорода (E_{H^+/H_2}) в растворе с концентрацией водородных ионов, равной 1 г-ион/л (вернее, с активностью, равной единице); следовательно, *стандартный водородный потенциал определяет собой стремление к восстановлению ионов водорода, которое они обнаруживают при их концентрации, равной 1 г-ион/л*; такой водородный полуэлемент называется *нормальным водородным электродом*;

4) стандартный потенциал водорода принимают за нуль и значение потенциалов других окислителей или соответственно восстановителей выражают по отношению к нему как положительную или отрицательную величину, в зависимости от направленности и значения получаемой при этом электродвижущей силы.

В таблице 8 (приложение) приведены окислительно-восстановительные потенциалы (в вольтах) по отношению к нормальному водородному электроду наиболее употребительных в аналитической практике окислителей-восстановителей. При этом следует иметь в виду, что значения потенциалов, приведенных в этой таблице, измерены в растворах их ионов с концентрацией, равной 1 г-ион/л. Так, например, указанная в таблице величина потенциала ионов цинка, равная $-0,76$ в, является электродным потенциалом металлического цинка, помещенного в раствор соли цинка (например, $ZnCl_2$) с концентрацией ионов цинка 1 г-ион/л (вернее, с активностью Zn^{2+} , равной единице); величина потен-

циала $+0,77$ пары $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ означает потенциал этой пары по отношению к нормальному водородному электроду с концентрацией тех и других ионов (Fe^{+++} и Fe^{++}), равной одному грамм-эквиваленту в литре.

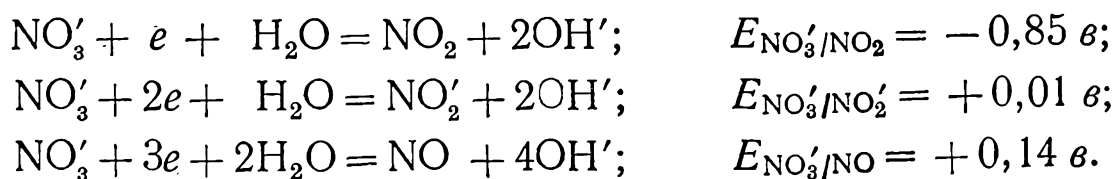
Приведенные в таблице потенциалы носят названия *нормальных*, так как величина каждого из них дана относительно нормального водородного электрода при концентрации собственных ионов измеряемого окислителя или восстановителя, равной 1 г-ион/л .

Указанные потенциалы носят название также *окислительных потенциалов*, так как их значения характеризуют окислительные свойства данного атома или иона, т. е. относительное стремление их к приему электронов при переходе в соответствующую восстановленную форму. Если брать приведенные в таблице значения потенциалов с обратным знаком, то они будут представлять собой *восстановительные потенциалы*, т. е. относительное стремление данного атома или иона к отдаче электронов при переходе его в соответствующую окисленную форму.

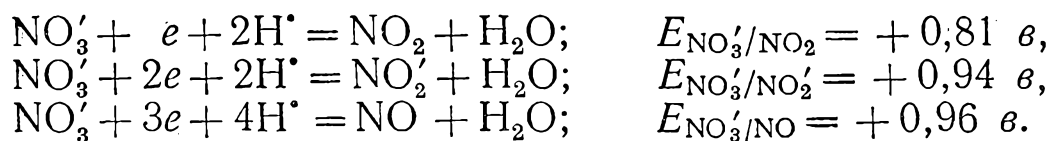
Значения окислительных потенциалов зависят не только от природы окислителя, но также от его концентрации: чем выше концентрация окислителя, тем больше его окислительный потенциал, и наоборот, с понижением концентрации окислителя окислительная способность его понижается.

Так, например, окислительный потенциал свинца, погруженного в 1-нормальный раствор собственных ионов ($E_{\text{Pb}^{++}, \text{Pb}}$), по отношению к нормальному водородному электроду равен $-0,13 \text{ в}$ (см. приложение, табл. 8). Если же измерить потенциал свинца по отношению к нормальному водородному электроду в растворе с концентрацией ионов Pb^{++} , равной $0,1$ нормальности, то он окажется равным около $-0,16 \text{ в}$, т. е. меньше на $\sim 0,03 \text{ в}$. Окислительный потенциал серебра в 1-нормальном растворе AgNO_3 равен $+0,80 \text{ в}$, а в растворе с концентрацией ионов серебра 10^{-16} г-ион/л он равен $-0,13 \text{ в}$ и т. д.

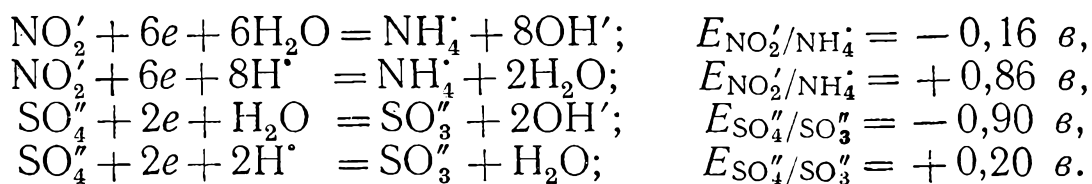
Значения окислительных потенциалов атомов и ионов в значительной степени зависят также и от среды, в которой протекает данный окислительный процесс. В кислых средах значения окислительных потенциалов, как правило, выше чем в нейтральных средах. Так, например, атом азота, входящий в состав нитрат-иона, принимая в нейтральной среде 1 электрон, обладает окислительным потенциалом $-0,85 \text{ в}$, 2 электрона $+0,01 \text{ в}$, а 3 электрона $+0,14 \text{ в}$:



Если же процесс восстановления нитрат-иона протекает в кислой среде, то окислительный потенциал атома азота в нем значительно повышается, а именно:



Аналогичная закономерность наблюдается также для нитрит- и сульфат-ионов:



Отсюда следует, что все кислотные остатки, обладающие окислительными свойствами и взятые в форме соответствующих им кислот, будут иметь более высокий окислительный потенциал, т. е. будут более сильными окислителями по сравнению с теми же анионами, но взятыми в форме соответствующих солей. Вполне естественно, что с увеличением концентрации кислот окислительные их свойства также увеличиваются.

Изменение окислительного (или соответственно восстановительного) потенциала в зависимости от концентрации окислителя, его восстановленной формы и от температуры может быть вычислено по уравнению Нернста, подробное рассмотрение которого является предметом курса физической химии:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1^a}{c_2^b},$$

где E — окислительный потенциал данной пары в вольтах при данных условиях;
 E° — нормальный окислительный потенциал той же пары;

R — газовая постоянная, равная 8,313 джоуля;

T — абсолютная температура;

n — число электронов, принимаемых данным окислителем при переходе его в соответствующую восстановленную форму;

F — число Фарадея, равное 96 500 кулонов;

c_1 — концентрация (точнее, активность) данного окислителя;

c_2 — концентрация (точнее, активность) восстановленной формы данного окислителя;

a и b — число g -ион или молей окислителя (a) и соответственно его восстановленной формы (b), составляющих данную электронную пару.

Подставляя в указанное уравнение числовые значения R и F и переходя от натуральных логарифмов (\ln) к десятичным ($\ln = 2,3 \lg$), получим для нормальных условий ($t = 20^\circ \text{C}$)

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c_1^a}{c_2^b}$$

Пример 1. Нормальный окислительный потенциал трехвалентного железа при восстановлении его до двухвалентного равен $E_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = +0,77 \text{ в}$ (см. при-

ложение, табл. 8). Если же концентрация Fe^{+++} -ионов в растворе равна 1 г-ион/л, а Fe^{++} -ионов — 0,001 г-ион/л, то окислительный потенциал такой пары будет равен ($n=1$):

$$E_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = +0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{1,0}{0,001} = 0,944 \text{ в.}$$

Пример 2. Нормальный окислительный потенциал брома равен +1,07 в. Подсчитать окислительный потенциал пары $\text{Br}_2/2\text{Br}'$ при концентрации брома 0,2 мол/л и бром-ионов — 0,01 г-ион/л.

Решение. Подставляя данные в условиях задачи концентрации окислителя (Br_2) и его окисленной формы (Br') в уравнение Нернста, получим ($n=2$):

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}'} = +1,07 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}']^2}$$

или:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}'} = 1,07 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{0,2}{(0,01)^2},$$

откуда:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}'} = 1,166 \text{ в.}$$

Пример 3. Подсчитать окислительный потенциал перманганата в кислой среде, если концентрация его равна 0,01 г-мол/л, концентрация его восстановленной формы (Mn^{++}) — 0,0001 г-ион/л и pH раствора = 2.

Решение. Окислительный потенциал перманганата при концентрации ионов $[\text{MnO}_4']$, $[\text{Mn}^{++}]$ и $[\text{H}^+]$, равной по 1 г-ион/л, составляет +1,52 в (см. табл. 8, приложение).

Согласно уравнению Нернста, имеем ($n=5$):

$$E_{\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{++}} = 1,52 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{MnO}_4'] [\text{H}^+]^a}{[\text{Mn}^{++}]},$$

где $[\text{MnO}_4']$ — концентрация окислителя, равная, по условиям задачи 0,01 г-ион/л (принимая, что перманганат диссоциирован полностью и коэффициент активности его равен $f=1$);

$[\text{Mn}^{++}]$ — концентрация восстановленной формы окислителя (MnO_4'), равная 0,001 г-ион/л;

$[\text{H}^+]$ — концентрация водородных ионов, равная 10^{-2} г-ион/л (pH=2);

a — число г-ион водорода (на 1 г-ион окислителя MnO_4'), принимающих участие в данном окислительном процессе; по реакции: $\text{MnO}_4' + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$; значение a в данном случае равно восьми ($a=8$).

Подставляя эти данные в уравнение, для $E_{\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{++}}$ получим:

$$E_{\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{++}} = +1,52 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,01 \cdot (10^{-2})^8}{0,0001},$$

откуда:

$$E_{\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{++}} = +1,358 \text{ в.}$$

Если окисление перманганатом производится в 2-нормальном растворе кислоты ($[\text{H}^+]=2,0$), то при тех же концентрациях MnO_4' и Mn^{++} окислитель-

ный потенциал этой пары определится:

$$E_{\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{2+}} = 1,52 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,01 \cdot 2^8}{0,0001}$$

или:

$$E_{\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{2+}} = 1,52 + 0,0116 \lg \frac{10^{-2} \cdot 128}{10^{-4}},$$

откуда:

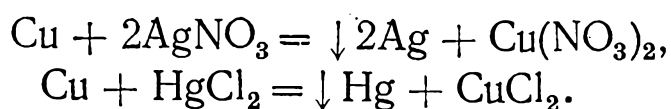
$$E_{\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{2+}} = 1,568 \text{ в.}$$

§ 29. Практическое приложение теории окислительно-восстановительных потенциалов

Как уже отмечалось выше, теория окислительно-восстановительных потенциалов имеет очень большое значение для практики химического анализа. Значения окислительных потенциалов дают возможность прежде всего судить о направленности окислительно-восстановительных реакций. Следовательно, исходя из значений окислительных и соответственно восстановительных потенциалов реагирующих компонентов, можно определять конечные продукты реакции, а отсюда сравнительно легко составлять и химические уравнения окислительно-восстановительных реакций. Более того, как мы увидим ниже, знание направленности этих реакций дает возможность подбирать соответствующую среду для наиболее благоприятного протекания данной окислительно-восстановительной реакции. Кроме того, зная потенциалы различных полуэлементов, нетрудно подобрать наиболее эффективные восстановители для заданного окислителя или, наоборот, для заданного восстановителя подобрать соответствующий окислитель.

Для того чтобы уяснить себе практическое применение окислительных потенциалов с точки зрения направленности тех или иных окислительно-восстановительных процессов, рассмотрим несколько примеров из практики химического анализа.

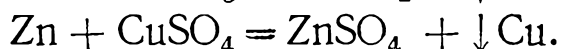
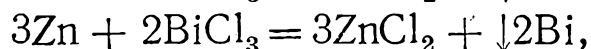
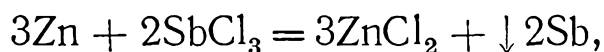
Пример 1. Окислительный потенциал ионов меди равен $+0,34 \text{ в}$, а ионов ртути и серебра $+0,8 \text{ в}$, т. е. окислительные свойства ионов серебра и ртути выше, чем ионов меди, на $(0,80 - 0,34) = 0,46 \text{ в}$, и металлическая медь будет вытеснять ионы Ag^+ и Hg^{2+} (а так же Hg_2^{2+}) из растворов их солей. Следовательно, если в тот или иной раствор, содержащий ионы серебра или ртути, опустить медную пластинку (или проволоку), то через некоторое время она покроется слоем металлического серебра или соответственно серым налетом металлической ртути:



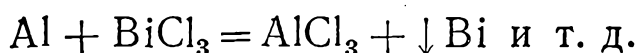
Если же на медную пластинку нанести каплю этих растворов, то под ней образуются соответствующие пятна: белый — под каплей AgNO_3 и серый — под каплей HgCl_2 .

Окислительные потенциалы ионов большинства остальных металлов меньше, чем окислительный потенциал ионов меди (см. приложение, табл. 8). Следовательно, если в растворе имеются, кроме Ag^+ и Hg^{2+} , катионы других металлов (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{2+} и т. п.), то они медью не будут восстанавливаться до металлического состояния. Отсюда естественно, что если погруженная в какой-либо раствор медная пластинка через некоторое время покроется белым или серым слоем, это означает, что в данном растворе содержатся ионы серебра или ртути.

Пример 2. Окислительный потенциал ионов цинка равен $-0,76$ в. Следовательно, металлический цинк будет вытеснять все те металлы из растворов их солей, окислительные потенциалы которых больше чем $-0,76$ в. В частности, цинк легко восстанавливает ионы сурьмы, висмута и меди, окислительные потенциалы которых равны соответственно $+0,20$ в, $+0,23$ в и $+0,34$ в. Таким образом, если хорошо очищенную цинковую проволоку или пластинку внести в раствор солей сурьмы, висмута или меди, то через некоторое время можно обнаружить, что они покроются: в первых двух случаях—слоем металлической сурьмы или висмута (черного цвета), а во втором случае—слоем меди (красного цвета)



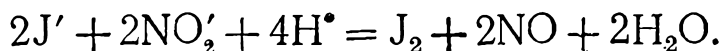
К подобному способу нередко прибегают для открытия катионов сурьмы, висмута и меди из их растворов. Аналогичным способом катионы этих металлов можно обнаружить также при помощи алюминиевой пластинки или оловянной фольги:



Пример 3. Азотистая кислота (NO_2^- -ионы), восстанавливаясь в кислой среде до NO , обладает потенциалом $+0,98$ в¹, а окислительные потенциалы йода, брома и хлора соответственно равны:

$$E_{\text{J}_2/2\text{J}'} = +0,54 \text{ в}, \quad E_{\text{Br}_2/2\text{Br}'} = +1,10 \text{ в} \quad \text{и} \quad E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}'} = +1,40 \text{ в}.$$

Таким образом, если на кислый раствор, содержащий смесь галоид-ионов (Cl' , Br' и J'), подействовать какой-либо солью азотистой кислоты, то последняя будет окислять до свободного галогена только йод-ионы (J'), так как окислительный потенциал йода ($+0,54$ в) меньше окислительного потенциала нитрит-иона:



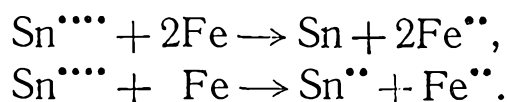
Хлор- и бром-ионы при этом окисляться не будут, так как в кислой среде окислительный потенциал последних больше, чем нитрит-ионов.

¹ Относительно нормального водородного электрода.

Однако, если к раствору смеси J'^{-} , Br'^{-} , Cl'^{-} -ионов прилить марганцовокислый калий, то при этом окислению будут подвержены все эти ионы, так как величина окислительного потенциала $MnO_4' (+1,52 \text{ в})$ значительно больше, чем указанных галоген-ионов.

Таким образом, при действии на кислый раствор галоидных солей (кроме фтористых) раствором азотистой кислоты из него будет выделяться только свободный иод, окрашивая его в бурый цвет. Если же к кислому раствору этих солей прилить раствор перманганата, то последний будет окислять все галоид-ионы до свободных галоидов. Однако вначале при этом будут окисляться только йод-ионы, так как разность окислительных потенциалов между йодом и перманганат-ионами ($1,52 - 0,54 = 0,98 \text{ в}$) значительно больше, чем эта разность для брома и хлора. После того как все йод-ионы будут окислены, MnO_4' -ионы начнут взаимодействовать с Br'^{-} , а затем — с Cl'^{-} -ионами, причем это взаимодействие с Br'^{-} -ионами будет протекать менее энергично, чем с J'^{-} -ионами, а окисление Cl'^{-} -ионов явно заметным может быть только в случае значительной их концентрации в растворе, так как разница значений нормальных окислительных потенциалов между MnO_4' и хлором очень невелика ($1,52 - 1,40 = 0,12 \text{ в}$).

Пример 4. Если в подкисленный раствор хлорного олова ($SnCl_4$) поместить металлическое железо (проволоку, порошок и т. п.), то ионы олова Sn^{++++} при этом восстановятся не до металлического олова, а только до двухвалентного Sn^{++} . Это легко объяснить, вычислив разность потенциалов того и другого окислительно-восстановительного процесса (см. приложение, табл. 8):



Разность потенциалов первого из них равна $E_1 = 0,01 - (-0,44) = +0,45 \text{ в}$, второго $= +0,15 - (-0,44) = 0,59 \text{ в}$. Следовательно, второй процесс протекает более активно, чем первый. Кроме того, если четырехвалентные ионы олова будут восстанавливаться до свободного олова, то последнее немедленно начнет вытеснять водород из кислоты и снова окисляться до Sn^{++} , так как окислительный потенциал системы $Sn^{++} + 2e = Sn$ равен $-0,136 \text{ в}$, т. е. меньше, чем у водорода (на $0,136 \text{ в}$). Если же при этом в растворе присутствуют катионы висмута, меди, ртути и серебра, то они будут восстанавливаться железом до металлического состояния, так как окислительные потенциалы их ионов значительно больше, чем ионов железа и водорода. При этом железная пластинка (или проволока) покроется или черно-бархатистым налетом висмута (при наличии в растворе Bi^{+++}), или красноватой пленкой меди (при наличии в растворе Cu^{++}), или белым налетом серебра (при наличии Ag^+), или серым налетом ртути (при наличии Hg^{++}).

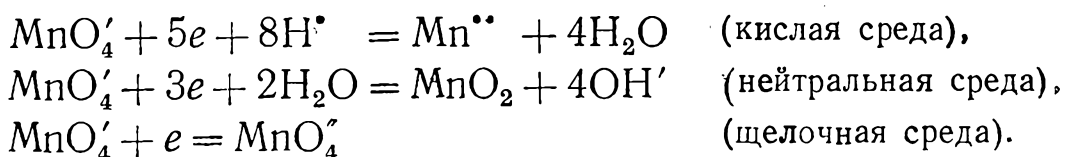
Таким образом, вышеизложенные примеры показывают, что таблицы нормальных окислительных потенциалов дают возмож-

ность судить о направленности окислительно-восстановительных реакций и ориентироваться в выборе способов открытия тех или иных катионов.

Следует, однако, иметь в виду, что направленность того или иного окислительно-восстановительного процесса зависит не только от силы окислителя или соответственно восстановителя, но и от среды, в которой протекает этот процесс. Эту зависимость проявляют прежде всего такие окислители и восстановители, атомы которых обладают свойством образовывать несколько устойчивых окисленных форм. Из наиболее распространенных и чаще всего применяемых в практике химического анализа окислителей к указанной их категории относятся: марганцово- и азотистокислый калий или натрий, азотная, сернистая, сероводородная и концентрированная серная кислоты.

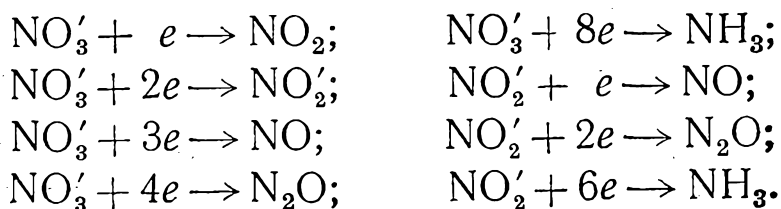
Остановимся несколько подробнее на характеристике каждого из этих окислителей.

1. Марганцовокислый калий. Направленность процесса окисления марганцовокислым калием зависит от среды, в которой протекает этот процесс, а именно: атом марганца, входящий в состав MnO_4' , восстанавливается: а) в кислой среде — до двухвалентного (Mn^{++}) и обладает при этом окислительным потенциалом $+1,52$ в; б) в нейтральной среде — до четырехвалентного (MnO_2) с окислительным потенциалом, равным $+0,57$ в, и в) в щелочной среде — до шестивалентного марганца (MnO_4'') с окислительным потенциалом $+0,54$ (см. табл. 8 приложения):

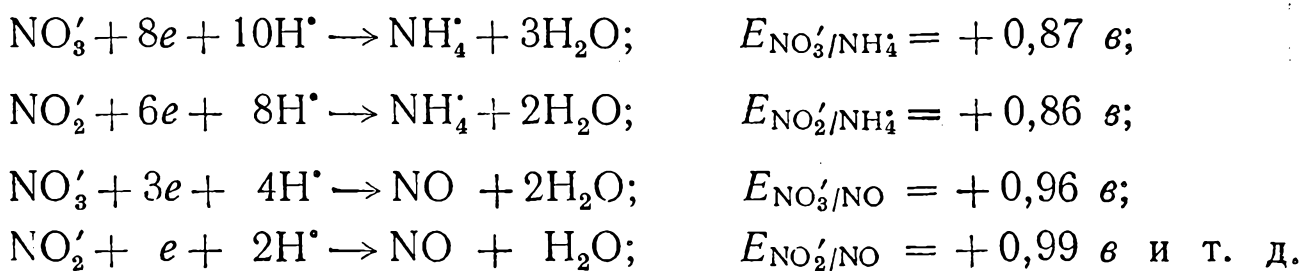


Таким образом, MnO_4' -ионы в кислой среде обладают наибольшими окислительными свойствами. Следовательно, в этой среде применение ионов MnO_4' как окислителей является наиболее эффективным, тем более, что получающиеся в процессе их восстановления двухвалентные ионы марганца не обладают никакой окраской, что дает возможность легко вести наблюдение за обесцвечиванием перманганата.

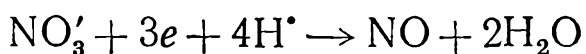
2. Азотная и азотистая кислоты. Атом азота, входящий в состав нитрат- и нитрит-ионов, при взаимодействии его с различного рода восстановителями может принимать от 1 до 8 электронов в нитрат-ионах и от 1 до 6 электронов — в нитрит-ионах:



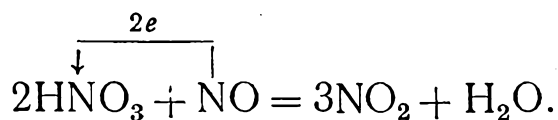
По силе своего окислительного действия нитрат- и нитрит-ионы близки друг к другу, так как при образовании одинаковых продуктов восстановления разница в величине их окислительных потенциалов очень невелика (практически одинакова), например:



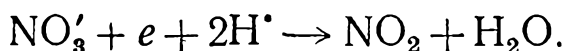
Количество принимаемых электронов атомом азота в NO_2' - и NO_3' -ионах зависит прежде всего от концентрации соответствующих кислот и от активности восстановителя. При этом, как правило, наблюдается следующая закономерность: почти все атомы и ионы, обладающие восстановительным потенциалом ниже $+0,5 \text{ в}$, восстанавливают нитрат- и нитрит-ионы в кислой среде до окиси азота NO . Однако в растворах с высокой концентрацией указанных ионов полученная окись азота вновь подвергается окислению этими ионами до двуокиси азота, например:



и далее



Таким образом, в концентрированных растворах азотной кислоты восстановление азота практически протекает до образования NO_2 :

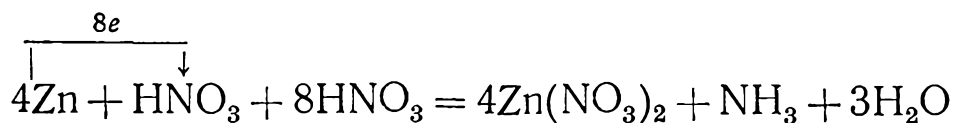


Аналогичный процесс протекает и в кислых концентрированных растворах солей азотистой кислоты.

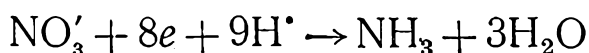
Отсюда следует, что такие металлы, как кобальт, железо, олово, медь, свинец, ртуть, сурьма и т. п., а также соли сероводородной, сернистой, тиосерной и йодистоводородной кислот, двуокись марганца и т. д. (см. приложение, табл. 8), при взаимодействии с азотной и азотистой кислотами, а также с их солями в слабо и умеренно кислой среде восстанавливают NO_3' - и NO_2' -ионы до окиси азота NO , а в концентрированных растворах—обычно до NO_2 .

Все атомы и ионы, обладающие более низким окислительным, а следовательно, и более высоким восстановительным потенциалом по сравнению с потенциалом перечисленных металлов и солей ($E_{\text{восстановит}} > 0,5 \text{ в}$) восстанавливают нитрат- и нитрит-ионы до N_2O и даже до NH_3 . Такими свойствами обладают, например, кальций, барий, цинк и алюминий. При этом, так же как и в предыдущих случаях, с увеличением концентрации NO_3' и NO_2' образующиеся

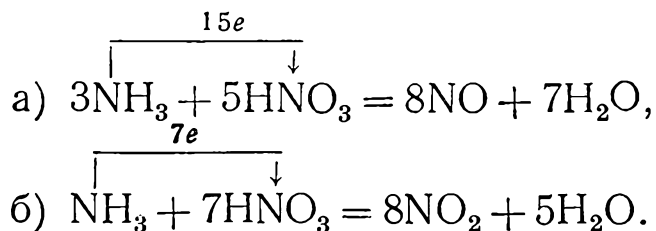
продукты восстановления последних (N_2O и NH_3) будут вновь окисляться этими ионами до NO , а при высоких концентрациях NO'_3 и NO'_2 — до NO_2 . Следовательно, при умеренной концентрации азотная и азотистая кислоты практически почти всегда будут восстанавливаться указанными веществами до окиси азота. Так, например, при любой концентрации этих кислот и их солей в кислой среде окисление цинка вначале протекает по следующему уравнению:



или:

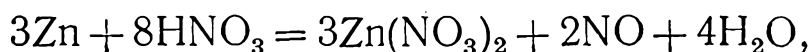


и, далее, а) в умеренных и б) в концентрированных растворах HNO_3 :

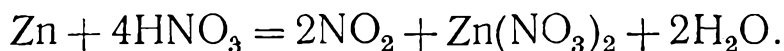


В результате получаем следующее уравнение указанного окислительно-восстановительного процесса:

при невысокой концентрации HNO_3 :



при концентрированных растворах HNO_3 :



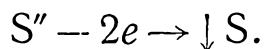
Аналогично протекает восстановление в кислых растворах и нитрит-иона.

Сульфид (S'')-, сульфит (SO_3'')- и сульфат (SO_4'')-ионы. Окислительный потенциал сульфит- и сульфат-ионов в нейтральной среде очень невелик ($-0,90$ в). Следовательно, соли сернистой и серной кислот в этой среде обладают слабыми окислительными свойствами и как окислители практического значения не имеют. Разбавленная серная кислота практически окислительными свойствами также не обладает. Концентрированная серная кислота имеет высокий окислительный потенциал, вследствие чего при взаимодействии ее с веществами сравнительно низкого окислительного потенциала восстанавливается до сернистой кислоты. Последняя в свою очередь восстанавливается до свободной серы, хотя это восстановление протекает гораздо труднее, чем восстановление SO_4'' до SO_3'' .

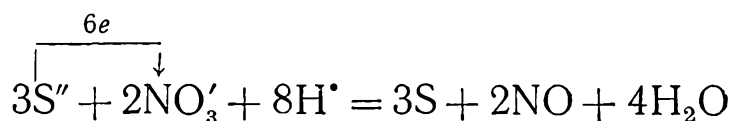
Восстанавливают SO_3'' до свободной серы очень немногие вещества: SnCl_2 , FeCl_2 , Cu_2Cl_2 и некоторые другие. Это объясняется тем, что у сульфитной серы (SO_3'') стремление к отдаче электронов ($\text{SO}_3'' - 2e \rightarrow \text{SO}_4''$) на $1,35$ в превышает стремление ее к приему

электронов ($\text{SO}_3'' + 4e \rightarrow \text{S}$). Другими словами, восстановительные свойства сульфит-ионов выражены гораздо сильнее, чем окислительные их свойства. Вследствие этого сульфит-ионы окисляют только те вещества, окисленная форма которых обладает сравнительно высокими восстановительными свойствами, соизмеримыми с этими свойствами SO_3'' -ионов при данных условиях.

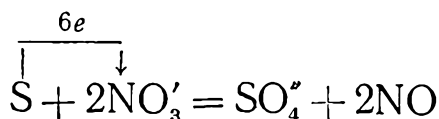
Сульфит-ионы (S'') имеют сравнительно низкий окислительный потенциал ($-0,51 \text{ в}$), вследствие чего эти ионы являются хорошими восстановителями, окисляясь при этом почти всегда до свободной серы:



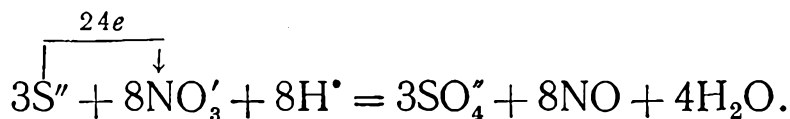
Однако в отдельных случаях при взаимодействии S'' -ионов с сильными окислителями (например, с концентрированной азотной кислотой) они окисляются также и до серной кислоты:



и, далее,



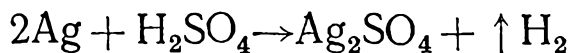
или суммарно:



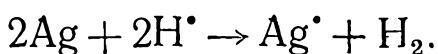
Таким образом, при составлении уравнений окислительно-восстановительных процессов и при подборе тех или иных окислителей следует иметь в виду, что при электронной перегруппировке между реагирующими компонентами принимают электроны (восстанавливаются) всегда те компоненты, которые обладают наибольшим окислительным потенциалом. При этом, чем больше разность между окислительным потенциалом окислителя и окисленной формой восстановителя, тем энергичнее и полнее протекает данный окислительно-восстановительный процесс.

Пользуясь таблицей окислительных потенциалов, рассмотрим несколько примеров направленности электронной перегруппировки у атомов или ионов взаимодействующих веществ при окислительно-восстановительных процессах.

Пример 1. Будет ли растворяться серебро в разбавленной серной кислоте?



или:

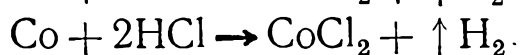
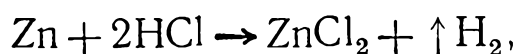


Решение. По таблице 8 (см. приложение) находим окислительные потенциалы:

$$E_{Ag^+/Ag} = +0,80 \text{ в}, E_{H/2H^+} = 0,0..$$

Таким образом, ионы серебра обладают окислительным потенциалом большим, чем водород, на 0,80 в. Следовательно, серебро вытеснять водород из растворов кислот, т. е. окисляться, а следовательно, растворяться в кислотах по типу замещения, не будет; указанная реакция невозможна.

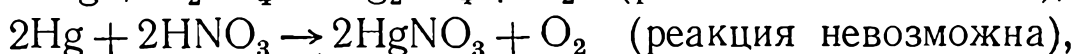
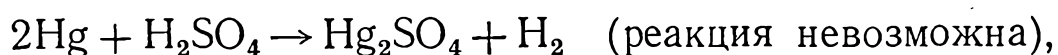
Пример 2. Какой из металлов—цинк или кобальт, будет энергичнее взаимодействовать с соляной кислотой?



Решение. По таблице 8 (см. приложение) находим, что окислительный потенциал ионов цинка равен $-0,76$ в, а кобальта $-0,28$ в. Следовательно, восстановительные свойства металлического цинка на $[-0,28 - (-0,76)] = 0,48$ в больше восстановительных свойств кобальта. Отсюда естественно, что первый из них (Zn) будет более энергично растворяться в соляной кислоте с образованием соответствующей хлористой соли, чем второй (Co).

Пример 3. Будет ли ртуть растворяться в кислотах?

Решение. Так как окислительный потенциал ионов ртути положительный ($E_{Hg^{2+}/Hg} = +0,86$, $E_{Hg_2^{2+}/2Hg} = +0,80$ и $E_{Hg^+/Hg} = +0,41$ в), т. е. больше потенциала нормального водородного электрода, то растворение металлической ртути в кислотах по типу замещения в них водорода происходить не будет:



Однако металлическая ртуть будет растворяться в азотной кислоте с восстановлением последней до окислов азота, так как окислительный потенциал нитрат-ионов ($+0,96$ в) выше окислительного потенциала ионов ртути. При этом ртуть будет окисляться главным образом до одновалентных ионов, так как разность в окислительных потенциалах NO_3^- - и Hg^+ -ионов, с одной стороны, и NO_3^- - Hg^{2+} -ионов—с другой, будет больше на 0,45 в:

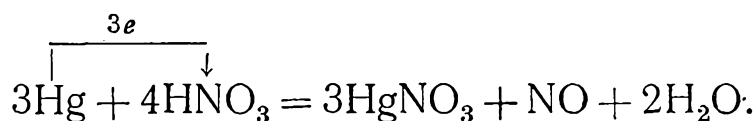
$$E_{NO_3^-/NO} - E_{Hg^{2+}/Hg} = 0,96 - 0,86 = 0,10 \text{ в},$$

$$E_{NO_3^-/NO} - E_{Hg^+/Hg} = 0,96 - 0,41 = 0,55 \text{ в},$$

откуда:

$$E_{Hg^+/Hg} - E_{Hg^{2+}/Hg} = 0,55 - 0,10 = 0,45 \text{ в}.$$

Следовательно, растворение ртути в азотной кислоте будет протекать по следующей схеме:



Пример 4. Будет ли хлористое олово (SnCl_2) окисляться перманганатом (KMnO_4) и если будет, то в какой среде это окисление будет протекать наиболее энергично?

Решение. По таблице 8 (см. приложение) находим окислительные потенциалы:

$$E_{\text{MnO}_4'/\text{Mn}^{2+}} = +1,52 \text{ в (кислая среда),}$$

$$E_{\text{MnO}_4'/\text{MnO}_2} = +0,57 \text{ в (нейтральная среда),}$$

$$E_{\text{MnO}_4'/\text{MnO}_4^{2-}} = +0,54 \text{ в (щелочная среда),}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0,15 \text{ в (кислая нейтральная среда),}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{HSnO}_2'} = -0,50 \text{ в (щелочная среда)}^1.$$

Эти значения окислительных потенциалов показывают, что хлористое олово будет окисляться перманганатом в любой среде.

Подсчитаем разность окислительных потенциалов реагирующих компонентов в каждой среде, а следовательно, и их взаимную химическую активность:

в кислой среде. $E_1 = 1,52 - 0,15 = 1,37 \text{ в;}$

в нейтральной среде $E_2 = 0,57 - 0,15 = 0,42 \text{ в;}$

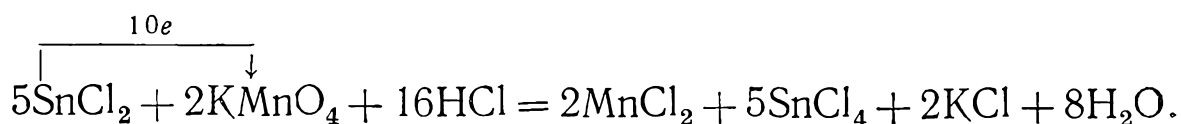
в щелочной среде. $E_3 = 0,54 - (-0,50) = 1,04 \text{ в.}$

Таким образом, наиболее энергично, а также и более полно (до конца) окисление Sn^{2+} перманганатом будет протекать в кислой среде и менее энергично—в нейтральной.

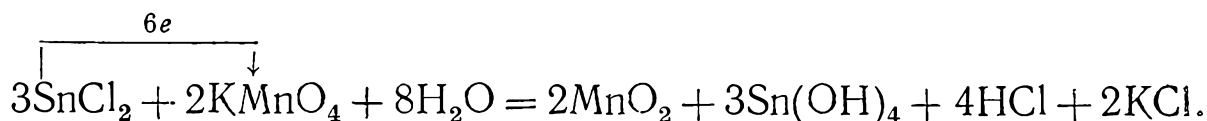
¹ Вычислено по разности потенциалов двухвалентного олова в кислой и щелочной среде: окислительный потенциал $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$ в кислой среде равен $-0,14 \text{ в}$ (точнее, $-0,136 \text{ в}$), а в щелочной среде ($E_{\text{HSnO}_2'/\text{Sn}^{2+}}$) он равен $-0,79 \text{ в}$. Следовательно, восстановительные свойства HSnO_2' , или, что то же, хлористого олова в щелочной среде ($\text{SnCl}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SnO}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$) на $0,79 - 0,14 = 0,65 \text{ в}$ выше, чем в кислой среде, т. е. окислительный потенциал ионов четырехвалентного олова в щелочной среде равен:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{HSnO}_2'} = +0,15 + (-0,65) = -0,50 \text{ в.}$$

1. Окисление Sn^{++} в кислой среде:



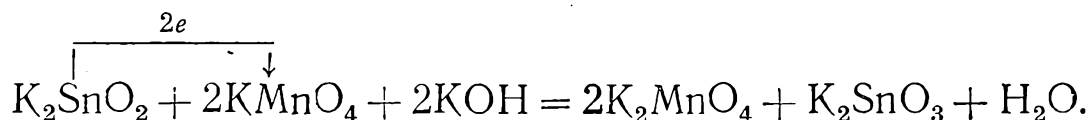
2. Окисление Sn^{++} в нейтральной среде:



3. Окисление Sn^{++} в щелочной среде:

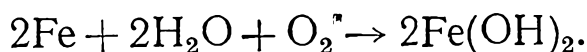


и далее:



Пример 5. Имеется раствор хлористого олова. Рассмотреть условия, при которых можно восстановить ионы олова из раствора до металлического олова.

Решение. Окислительный потенциал двухвалентных ионов олова равен $-0,14$ в¹. Следовательно, восстановление Sn^{++} до Sn возможно лишь теми металлами, которые обладают восстановительным потенциалом больше $+0,14$ в, или, что то же, окислительный потенциал их ионов должен быть меньше $-0,14$ в. В качестве таковых могут служить металлы: Na, Mg, Al, Zn, Fe и др. (см. приложение, табл. 8). При этом восстановление должно осуществляться в нейтральной среде, где такие металлы, как Na, Mg, Al, и др., будут взаимодействовать также и с водой, так как потенциал разложения воды на H_2 и OH' (например, $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$) равен $-0,83$ в. В присутствии кислорода потенциал разложения воды ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2' + \text{OH}'$) равен $-0,076$ в (см. табл. 8), т. е. он несколько выше окислительного потенциала ионов Sn^{++} . Следовательно, все вышеуказанные металлы в нейтральных растворах, которые в своем составе практически всегда содержат растворенный кислород воздуха, будут сравнительно легко окисляться до соответствующих гидроокисей, создавая тем самым щелочную среду в растворе, например:



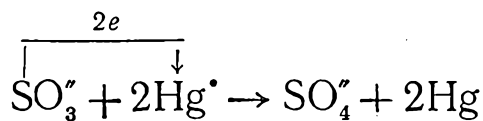
В щелочной же среде направленность этого процесса будет несколько иная, так как при взаимодействии катионов двухвалентного олова с OH' -ионами образуются ионы HSnO_2' ($\text{Sn}^{++} + 2\text{OH}' = \text{Sn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{HSnO}_2'$), окислительный потенциал которых равен $-0,79$ в, т. е. значительно меньше потенциала катионов

¹ Точнее $-0,136$ в.

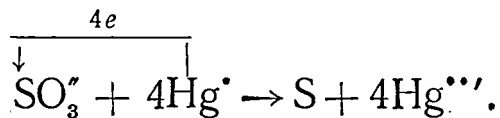
двухвалентного олова и приближается по своему значению к потенциалу разложения воды. Следовательно, в этой среде все металлы, ионы которых обладают окислительным потенциалом больше чем $-0,79$ в (Zn, Al, Fe), восстанавливать олово из состава HSnO_2' не будут, а те металлы, у которых этот потенциал меньше $-0,79$ в (Na, Mg и т. п.), почти в равной мере будут как восстанавливать олово, так и разлагать воду, а в присутствии кислорода процесс разложения воды будет преимущественным.

Следовательно, в нейтральной, а тем более в щелочной среде процесс восстановления ионов двухвалентного олова до металлического олова другими металлами практически осуществить чрезвычайно трудно. В кислой же среде этот процесс осуществить вообще невозможно, так как любой из указанных выше металлов при своем окислении ($\text{Mg} - 2e \rightarrow \text{Mg}^{++}$) будет взаимодействовать прежде всего не с ионами олова, а с водородными ионами кислоты вследствие того, что окислительный потенциал последних ($E_{\text{H}^+/\text{H}} = 0,0\text{в}$) несколько выше окислительного потенциала ионов двухвалентного олова ($E_{\text{Sn}^{++}/\text{Sn}} = -0,136$ в).

Пример 6. В каком направлении будет протекать химическое взаимодействие сульфит-ионов с ионами одновалентной ртути — в сторону восстановления последних до свободной ртути или в сторону дальнейшего их окисления до Hg^{++} ?



или:

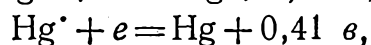
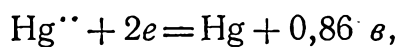


Решение. По таблице 8 (см. приложение) находим потенциалы окислительно-восстановительных пар, участвующих в этих реакциях:

$$E_{\text{Hg}^{\cdot}/\text{Hg}} = +0,41 \text{ в} \text{ и } E_{\text{SO}_4''/\text{SO}_3''} = +0,20 \text{ в};$$

$$E_{\text{Hg}^{++}/\text{Hg}^{\cdot}} = +0,45 \text{ в}^1 \text{ и } E_{\text{SO}_3''/\text{S}} = +0,45 \text{ в}.$$

¹ Вычислено на основании значений окислительных потенциалов ионов одно- двухвалентной ртути при их восстановлении до металлического состояния (см. приложения, табл. 8.):



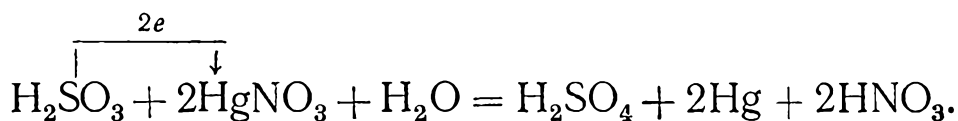
откуда:

$$\text{Hg}^{++}e + = \text{Hg}^{\cdot} + (0,86 - 0,41)$$

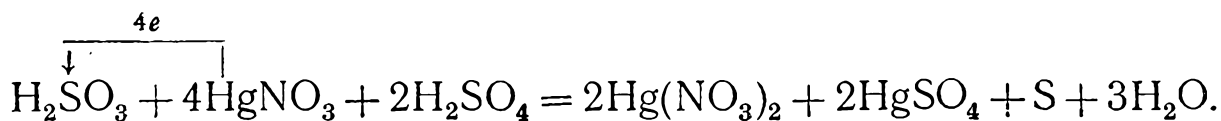
или:

$$E_{\text{Hg}^{++}/\text{Hg}^{\cdot}} = +0,45 \text{ в}.$$

Таким образом, при взаимодействии сернистой кислоты с азотнокислой одновалентной ртутью процесс будет протекать преимущественно в направлении окисления SO_3'' и восстановления ионов ртути:



Как следует из уравнения этой реакции, данный процесс будет протекать в нейтральной и слабокислой среде (в процессе реакции образуются кислоты). Однако одновременно с этим, хотя и в ничтожно малой степени, может протекать и процесс восстановления SO_3'' до свободной серы, так как окислительные потенциалы пар второй реакции одинаковы ($+0,45$ в). Уравнение этого процесса будет иметь следующий вид:



Из уравнения этой реакции следует, что в данном случае процесс восстановления SO_3'' до свободной серы заметно может протекать только в кислой среде, а именно: когда в растворе на одну частицу SO_3'' приходится 6 ионов водорода (2H^+ —от H_2SO_3 и 4H^+ —от серной кислоты). При этом очевидно, что если указанный процесс будет протекать в очень кислых растворах, то химическая активность иона SO_3'' как окислителя повысится и восстановление его до свободной серы будет протекать более энергично. В особенности это восстановление усилится в азотнокислой среде, так как здесь нитрат-ионы (NO_3') будут выступать также в роли окислителя с более высоким окислительным потенциалом, чем одновалентная ртуть. При этом процесс окисления SO_3'' до SO_4'' в значительной мере будет подавлен и фактически ионы одновалентной ртути до свободной ртути восстанавливаться не будут.

Таким образом, при взаимодействии сернистой кислоты с HgNO_3 в нейтральной и слабокислой среде реакция пойдет главным образом в сторону восстановления ртути и окисления SO_3'' до SO_4'' . С увеличением кислотности среды, одновременно с этим процессом, будет уже заметно идти восстановление SO_3'' до свободной серы, и в сильнокислой (в особенности в азотнокислой) среде взаимодействие HgNO_3 с H_2SO_3 пойдет преимущественно по пути окисления одновалентной ртути, а не восстановления ее.

Примечание. Если действовать сернистой кислотой на хлористую ртуть, молекула которой имеет удвоенную формулу Hg_2Cl_2 , то в этом случае процесс взаимодействия Hg_2Cl_2 будет протекать только по пути окисления SO_3'' до SO_4'' (восстановление Hg_2^{2+} до Hg), так как окислительный потенциал пары $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = +0,80$ в значительно выше окислительного потенциала $E_{\text{SO}_3''/\text{S}}$, который равен $+0,45$ в.

§ 30. Методика составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций приходится встречаться с самыми разнообразными случаями. Однако по характеру исходных данных (составу взаимодействующих компонентов, условий протекания реакции и т. п.) все эти случаи можно разбить на две группы, а именно:

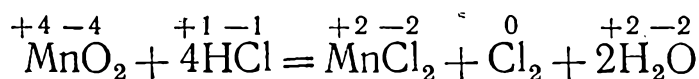
1) известен состав исходных веществ и конечных продуктов реакции, т. е. известны окислитель, восстановитель и их окисленная и восстановленная формы;

2) известен состав только окислителя и восстановителя или одного из них, без указания в отдельных случаях той среды, в которой протекает данный окислительно-восстановительный процесс.

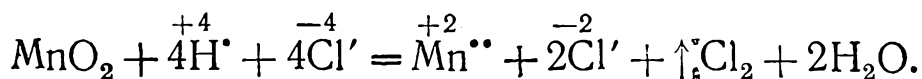
При этом следует помнить, что в окончательном уравнении любого окислительно-восстановительного процесса должны быть соблюдены следующие два условия:

1) количество каждого вида атомов в левой части уравнения реакции должно быть равным количеству их в правой части этого уравнения;

2) алгебраическая сумма положительных и отрицательных валентностей (вернее, зарядностей) всех атомов или ионов левой и правой частей уравнения реакции должна равняться нулю¹, например:



или:



Рассмотрим подробнее методику составления уравнений окислительно-восстановительных реакций упомянутых выше случаев.

1. Первый случай: *известен состав исходных веществ и конечных продуктов реакции.*

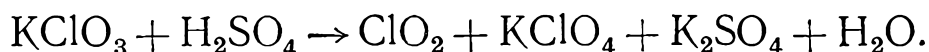
В этом случае задача при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций сводится только к подбору коэффициентов и методика составления уравнений значительно упрощается. Для этого по заданным исходным веществам и продуктам реакции прежде всего составляется схема реакции и определяется зарядность окислителя и восстановителя (в начальных веществах), а также их восстановленной и соответственно окисленной формы (в конечных продуктах). Затем на основе этой схемы составляется схема отдачи и приема электронов реагирующими компонентами и по количеству электронов, отдаваемых одним атомом или ионом восстановителя, и количеству электронов, принимаемых одним атомом или ионом окислителя, определяются коэффициенты для окислителя и восстанови-

¹ Определение валентности (зарядности) атомов, входящих в состав того или иного химического соединения, см. выше (§ 25, стр. 116).

теля, а следовательно, и их окисленных и восстановленных форм. Если при этом в реакции участвует среда (молекулы воды, кислоты или щелочи), то после этого следует сравнить количество атомов кислорода или отдельных атомных групп среды в левой и правой частях составленной схемы уравнения и подобрать для нее соответствующие коэффициенты.

Рассмотрим несколько примеров по составлению уравнения реакций для указанного случая.

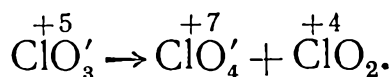
Пример 1. При смачивании кристаллов бертолетовой соли KClO_3 концентрированной серной кислотой образуется двуокись хлора ClO_2 , хлорнокислый калий KClO_4 , сернокислый калий K_2SO_4 и вода H_2O :



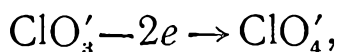
Составить уравнение этой реакции.

Решение. Из приведенной схемы реакции следует, что окислителем и восстановителем здесь служит одно и то же вещество KClO_3 (вернее, ClO_3'), т. е. эта реакция относится к типу реакций самоокисления-самовосстановления.

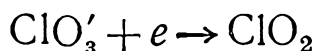
а) Определяем валентности (зарядность) атомов окислителя и восстановителя, а также их окисленной и восстановленной форм



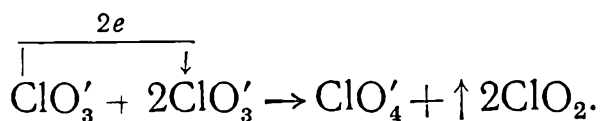
б) Составляем схему перегруппировки электронов:
окисление:



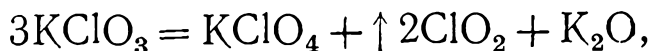
восстановление:



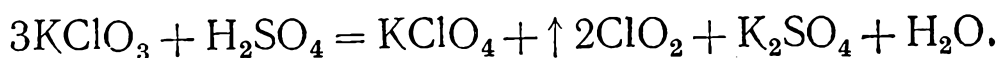
или:



Отсюда получаем:



или в окончательном виде (с участием среды):

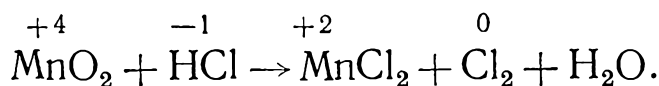


Пример 2. В результате химического взаимодействия двуокиси марганца MnO_2 с соляной кислотой HCl образуются MnCl_2 , свободный хлор и H_2O :

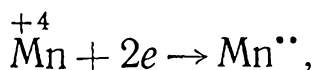


Составить уравнение реакции.

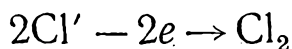
Решение. а) Определяем валентность (зарядность) окислителя и восстановителя до и после реакции:



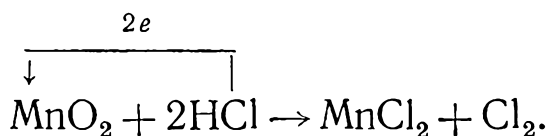
б) Составляем схему перемещения электронов:
восстановление:



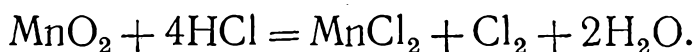
окисление:



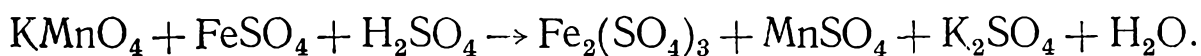
или:



в) Из схемы реакции следует, что 2 атома хлора соединяются с одним атомом марганца, или, что то же, 2 иона хлора остаются в продуктах реакции. Следовательно, всего в реакции принимает участие 4 иона хлора, а следовательно, 4 молекулы HCl, из которых 2 молекулы являются восстановителями и 2—как реакционная среда. Отсюда получаем:

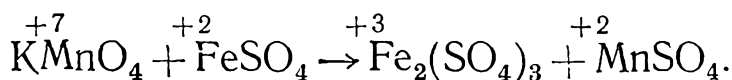


Пример 3. Взаимодействие перманганата калия с сернокислым железом в кислой среде протекает по следующей схеме:

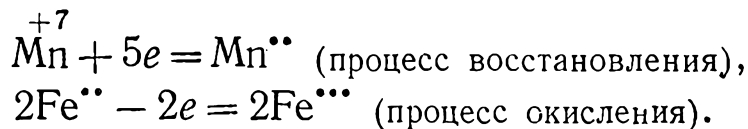


Составить уравнение реакции.

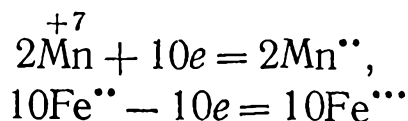
Решение. а) Определяем валентность (зарядность) окислителя, восстановителя и их окисленно-восстановленной формы:



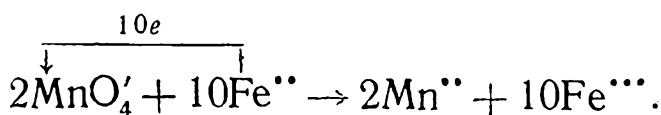
б) Составляем схему перемещения электронов:



в) Уравнивая количество электронов обоих процессов, находим коэффициенты для окислителя, восстановителя и их окисленно-восстановленной формы:

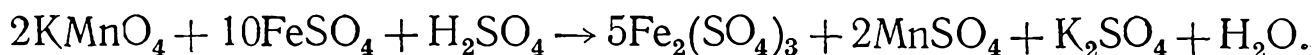


или:

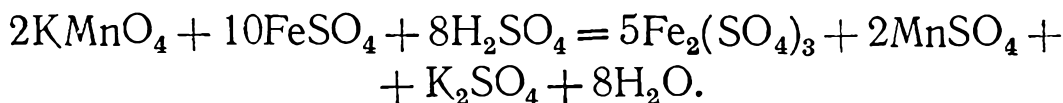


Следовательно, в реакции участвуют 2 молекулы KMnO_4 и 10 молекул FeSO_4 . Эти коэффициенты будут и в правой части уравнения для соответствующих окисленной и восстановленной форм.

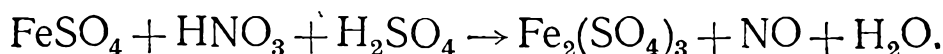
Таким образом, записываем:



г) Сравнивая количество атомных групп SO_4 и атомов кислорода в левой и правой частях реакции, получим:

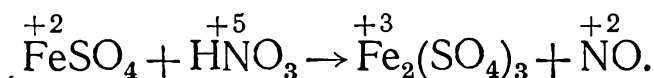


Пример 4. Окисление двухвалентного железа азотной кислотой в сернокислой среде протекает по следующей схеме:

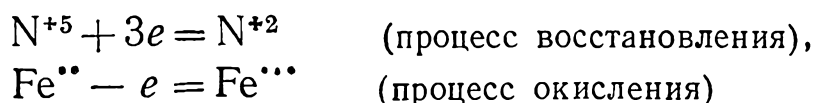


Составить уравнение реакции.

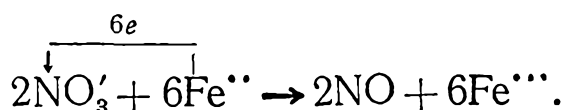
Решение. а) Определяем валентность (зарядность) окислителя, восстановителя и продуктов их взаимодействия:



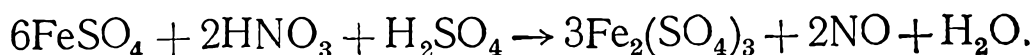
б) Составляем схему перемещения электронов:



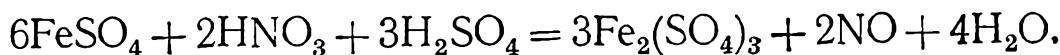
или:



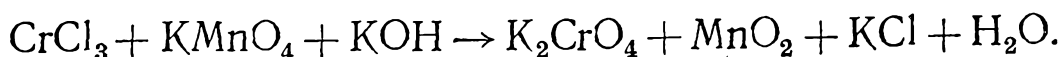
Отсюда получим схему уравнения с коэффициентами для окислителя и восстановителя:



в) Сравнивая число атомов кислорода и SO_4 -групп в правой и левой частях реакции, получим окончательное уравнение реакции:

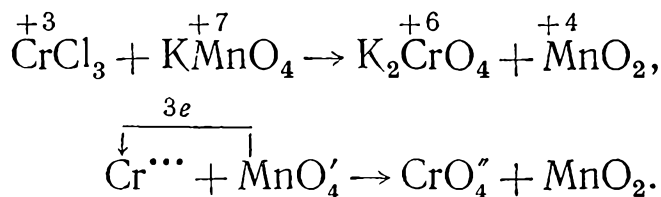


Пример 5. Химическое взаимодействие перманганата калия с солями хлора в слабощелочной среде протекает по следующей схеме:



Составить уравнение реакции.

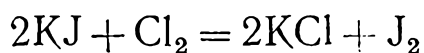
Решение. Определяем валентность окислителей и восстановителей, после чего составляем схему перемещения электронов:



Из этой схемы видно, что один атом хрома при окислении отдает 3 электрона, а один атом марганца, восстанавливаясь, принимает 3 электрона. Следовательно, в этой реакции одна молекула CrCl_3 взаимодействует с одной молекулой KMnO_4 . Подсчитывая количество атомов хлора и кислорода в вышеуказанной схеме, находим остальные коэффициенты реагирующих веществ:



Пример 6. При действии избытка хлорной воды на йодиды выделившийся вначале свободный йод

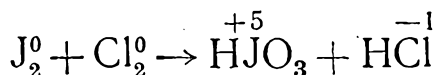


реагирует с избытком хлора по схеме:

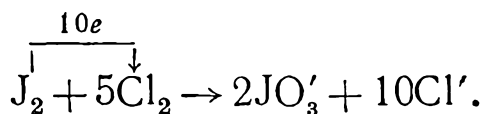


Составить уравнение реакции.

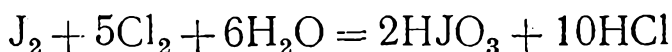
Решение. Определяем валентность окислителей и восстановителей до и после реакции и составляем схему перемещения электронов:



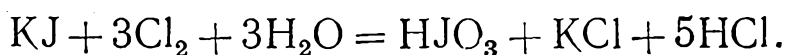
или:



Следовательно, с 5 молекулами хлора должна реагировать одна молекула йода, или, что то же, 2 молекулы KJ (см. реакцию окисления J' -ионов свободным хлором). Отсюда имеем:



или в окончательном виде:



2. Второй случай: известен состав только окислителя и восстановителя или одного из них.

В подобных случаях методика составления уравнений окислительно-восстановительных реакций несколько иная по сравнению с методикой для тех случаев, когда известен состав всех начальных веществ и конечных продуктов реакции. Здесь прежде всего

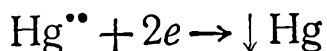
подбираются недостающие компоненты данного окислительно-восстановительного процесса, для чего пользуются значениями окислительно-восстановительных потенциалов атомов и ионов и некоторыми свойствами этих атомов и ионов. Так, например, если для данного процесса известны только окислитель и восстановитель, то здесь следует вначале установить соответствующие им восстановленную и окисленную формы; если же известны окислитель и его восстановленная форма, то в этом случае необходимо подобрать соответствующий для данного окислителя восстановитель и окисленную форму этого восстановителя и т. д. При этом одновременно с подбором недостающих компонентов процесса устанавливается схема перегруппировки в нем электронов и та среда, которая благоприятствует протеканию данного процесса. Затем на основании полученной схемы отдачи и приема электронов определяются соответствующие коэффициенты для окислителя и восстановителя, а следовательно, и для соответствующих им восстановленной и окисленной форм. В результате этого получается уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионной форме, которое довольно легко уже преобразуется в его молекулярную форму.

Таким образом, если для данного окислительно-восстановительного процесса известны только окислитель и восстановитель или только один из них, то в этом случае при составлении уравнения реакции основная задача сводится к тому, чтобы правильно подобрать соответствующие, недостающие компоненты и составить схему сдачи-приема электронов. В дальнейшем же вывод окончательного уравнения реакции в молекулярной форме будет по сути дела представлять собой химически осмысленные арифметические действия.

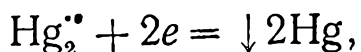
Приведем несколько примеров по методике составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, когда в качестве исходных данных имеются или только окислитель и восстановитель, или только один из них, даже без указания в отдельных случаях той среды, в которой должен протекать рассматриваемый окислительно-восстановительный процесс.

Пример 1. Из раствора солей ртути необходимо осадить металлическую ртуть, т. е. восстановить ионы ртути до свободной ртути. Требуется установить, каким металлом следует для этого пользоваться, и составить уравнение процесса в молекулярной форме.

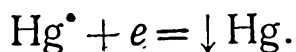
Решение. По условиям задачи известны восстановитель (Hg^{2+} , Hg_2^{2+} или Hg^+) и его восстановленная форма ($\downarrow \text{Hg}$), т. е. мы имеем:



или:



или, наконец:



Соответствующие указанным ионам окислительные потенциалы равны: $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = +0,86 \text{ в}$, $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = +0,80 \text{ в}$ и $E_{\text{Hg}^+/\text{Hg}} = +0,41 \text{ в}$ (см. приложение, табл. 8).

Таким образом, для того чтобы восстановить двухвалентные и двухатомно-одновалентные ионы ртути до металлической ртути, следует пользоваться таким металлом, ионы которого обладают окислительным потенциалом меньше чем $+0,86 \text{ в}$ или соответственно $+0,80 \text{ в}$. Аналогично этому для осаждения ртути из одноатомно-одновалентного ее иона (Hg^+) следует пользоваться любым другим металлом, окислительный потенциал ионов которого меньше $+0,41 \text{ в}$. В качестве таких восстановителей, как это следует из таблицы потенциалов, могут служить медь, железо, олово и другие металлы.

Однако для восстановления ртути из ее солей можно пользоваться не только металлами, но также и ионами некоторых из них (например, Sn^{2+} , а для двухвалентной ртути и ионом Fe^{2+}).

При подборе того или иного восстановителя для ионов ртути следует также руководствоваться и следующими практическими соображениями:

1) разность потенциалов между металлом-восстановителем и ионами ртути должна быть возможно наибольшей;

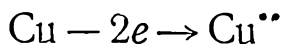
2) в связи с тем, что процесс восстановления ионов ртути протекает в водной среде, восстановитель не должен разлагать воду;

3) если в качестве восстановителя пользоваться металлом, то на поверхности его должна быть отчетливо заметна восстановленная ртуть.

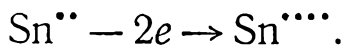
Как известно, ртуть восстанавливается обычно в виде мелко раздробленного порошка и в этом состоянии имеет серый, а иногда почти черный цвет. Следовательно, пользоваться железом, кобальтом и другими металлами, обладающими черной или серой поверхностью, для восстановления ртути не рекомендуется, так как восстановленную ртуть на их поверхности заметить бывает очень трудно, хотя по своему окислительному потенциалу они являются наиболее подходящими для этого процесса. Поэтому практически наиболее эффективным восстановителем здесь является медь, так как последняя с ртутью образует амальгаму, которая на поверхности Cu выступает очень рельефно, в виде блестящего налета, хотя восстановительная способность меди сравнительно и невелика ($-0,34 \text{ в}$). Более или менее эффективными с этой точки зрения восстановителями являются также олово, цинк и алюминий¹, на белой поверхности которых восстановленная ртуть так же хорошо заметна в виде серого или темного налета.

¹ Поверхность этих металлов должна быть очень хорошо очищена, так как она всегда покрыта довольно прочными окисными пленками. Алюминий довольно часто в водных растворах также покрывается окисной пленкой, вследствие чего он мало пригоден как восстановитель.

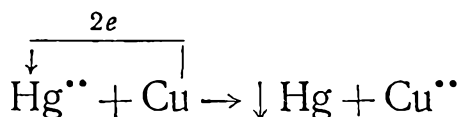
Допустим, что в качестве восстановителя выбрана медь или ионы двухвалентного олова:



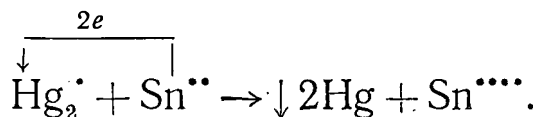
или:



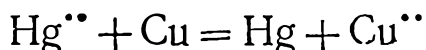
Составляем соответствующие схемы электронных переходов, например:



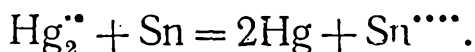
или:



Эти схемы можно написать и в виде ионных уравнений, так как коэффициенты в них в точности соответствуют количеству электронов, сданных окислителю восстановителем. Таким образом, получаем уравнение данной окислительно-восстановительной реакции в ионной форме:

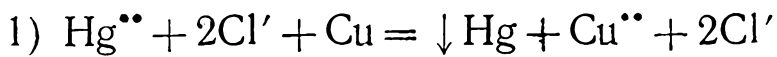


или:

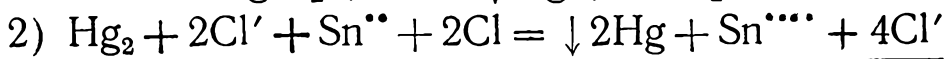
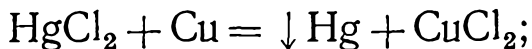


Переходим к составлению уравнения в молекулярной форме, для чего включаем в ионные уравнения и те ионы, с которыми связаны ионы окислителя и соответственно восстановителя. Эти ионы должны быть включены и в левую, и в правую часть уравнения, так как они в реакции окисления-восстановления участия не принимают. Допустим, что в качестве окислителя взяты: в одном случае—хлористая и хлорная ртуть, в другом—сернокислые ее соли, а в качестве восстановителя—медь и хлористое олово. Тогда вышеуказанные уравнения в молекулярной форме примут следующий вид:

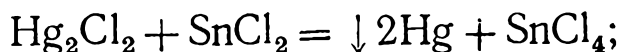
в первом случае:



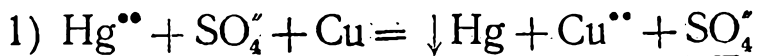
или:



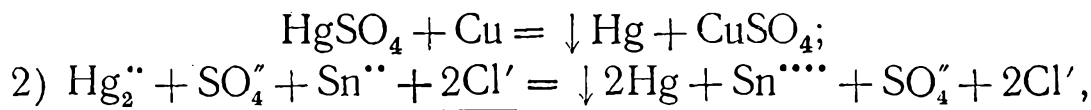
или:



во втором случае:



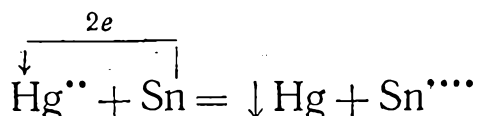
или:



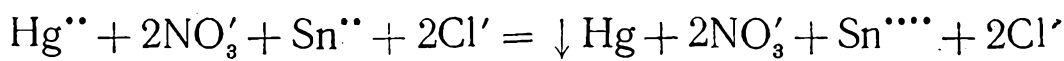
или с учетом гидролиза смешанной соли четырехвалентного олова (SnSO_4Cl_2):



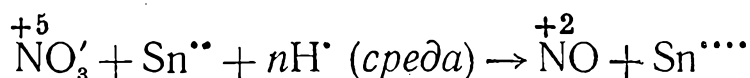
Если ртуть для этой реакции взять в виде ее азотнокислых солей и процесс вести в кислой среде, то, как это следует из таблицы окислительных потенциалов, нитрат-ионы при восстановлении их до NO в кислой среде обладают более высоким окислительным потенциалом, чем ионы Sn^{++++} , и даже больше, чем ионы ртути. Следовательно, хлористое олово будет восстанавливать как те, так и другие ионы, причем NO_3^- -ионы будут восстанавливаться энергичнее, чем ионы ртути. В таком случае процесс окисления-восстановления будет протекать по следующей схеме:



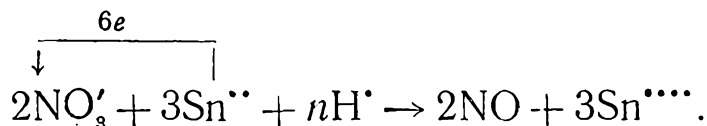
или:



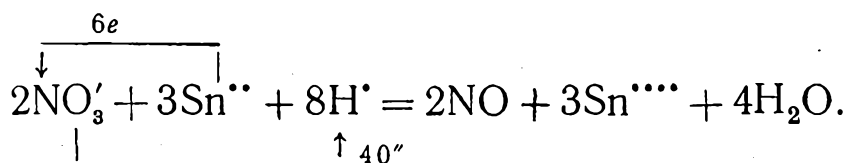
и одновременно с этим (в присутствии кислоты, вернее водородных ионов, которые в данном случае являются средой) протекает процесс восстановления нитрат-ионов до NO:



или:



Из приведенной схемы следует, что при протекании этого процесса в направлении стрелки от двух восстановленных частиц NO_3' освобождается 4 атома кислорода, которые взаимодействуют при этом с ионами водорода (среды) с образованием воды. Всего для связывания указанного количества атомов кислорода требуется 8 ионов водорода ($n=8$). Отсюда указанная схема приобретает форму ионного уравнения в следующем виде:



Примечание. Ионное уравнение любого окислительно-восстановительного процесса должно обязательно удовлетворять следующему условию: алге-

браическая сумма всех зарядов ионов левой части уравнения должна равняться алгебраической сумме всех зарядов ионов правой его части. Например, в данном случае имеем:

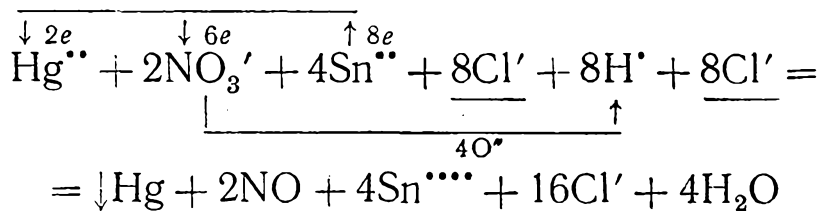
левая часть уравнения:

$$\Sigma e = (2 \cdot -1) + (3 \cdot +2) + (8 \cdot +1) = +12,$$

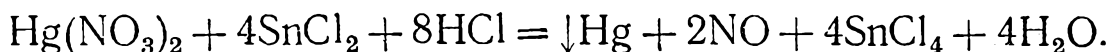
правая часть уравнения:

$$\Sigma e = (3 \cdot +4) = +12.$$

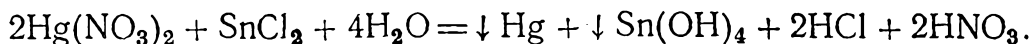
Таким образом, общее, или полное (развернутое), уравнение указанного окислительно-восстановительного процесса примет следующий вид¹:



или в молекулярной форме:



Примечание. Восстановление $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ хлористым оловом по данному уравнению может протекать только в кислой среде. В нейтральной среде восстановление NO_3' -ионов не происходит, так как окислительный потенциал их в этих условиях равен $-0,14$ в, т. е. меньше, чем потенциал пары $\text{Sn}^{\cdot\cdot\cdot}/\text{Sn}^{\cdot\cdot}$. В этом случае окислительно-восстановительный процесс будет аналогичен процессу взаимодействия Hg_2SO_4 с SnCl_2 (см. стр. 163):



Пример 2. Составить уравнение химического взаимодействия йод-ионов с MnO_4' -ионами.

Решение. Окислительный потенциал ионов MnO_4' равен (см. приложение, табл. 8): в кислой среде $+1,52$ в, в щелочной $+0,54$ в и в нейтральной $+0,57$ в; потенциал J' -ионов при окислении их до J_2 равен $+0,53$ в, а при окислении до $\text{JO}_3' + 0,22$ в.

¹ Правильность составленного развернутого уравнения в ионной форме должна обязательно удовлетворять следующему условию: алгебраическая сумма всех зарядов левой и правой частей уравнения реакции должна быть равна нулю, или, что то же, в каждой части уравнения реакции сумма отрицательных зарядов частиц должна равняться сумме положительных зарядов частиц. Например, в указанном уравнении имеем: в левой части:

$$\Sigma e^+ = +2 - 2 + 8 - 8 + 8 + 8 = 0,$$

в правой части:

$$\Sigma e^- = +16 - 16 = 0$$

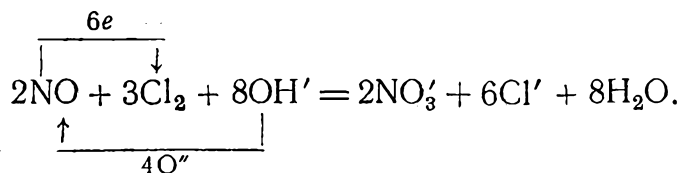
или, что то же, сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных зарядов:

$$\Sigma e^+ = +(1 \cdot 2 + 4 \cdot 2 + 8 \cdot 1 + 4 \cdot 4) = 34,$$

$$\Sigma e^- = -(2 \cdot 1 + 8 \cdot 1 + 8 \cdot 1 + 16 \cdot 1) = -34.$$

Казалось бы, что в любой среде J' -ионы должны окисляться до JO_3' -ионов, так как при этом разность окислительных потенциалов между MnO_4' и JO_3' будет больше, чем между MnO_4' и J_2 . Однако окисление этих ионов до JO_3' может быть осуществлено только в нейтральной и щелочной среде, в то время как в кислой среде окисление их идет только до J_2 . Это объясняется тем, что йодноватая кислота HJO_3 , т. е. JO_3' -ионы, в кислой среде J' -ионами довольно легко вновь восстанавливается до J_2 .

Примечание. Окисление простых ионов в соответствующие сложные кислородсодержащие ионы ($J' \rightarrow JO_3'$, $Cr^{III} \rightarrow CrO_4''$, $Mn^{II} \rightarrow MnO_4'$ и т. д.) всегда сопровождается потреблением того или иного количества атомов кислорода. При этом, если частица окислителя не содержит в своем составе кислорода, т. е. когда окислителем является простой ион или атом, то источником кислорода для окисления всегда служат OH' -ионы щелочи или воды, например:

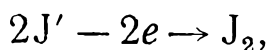


Если же для указанного процесса окисления простого иона в сложный ион окислитель содержит достаточное количество кислородных атомов, то избыток в растворе OH' -ионов, т. е. щелочная среда, всегда является для него наиболее благоприятной по сравнению с кислой средой, так как OH' -ионы в значительной мере всегда повышают восстановительный потенциал восстановителя, или, что то же, снижают окислительный потенциал его окисленной формы.

Рассмотрим процесс окисления J' -иона перманганатом в кислой, щелочной и нейтральной среде.

В кислой среде:

процесс окисления:



процесс восстановления:

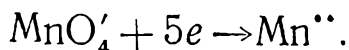
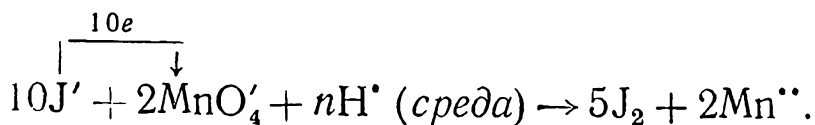
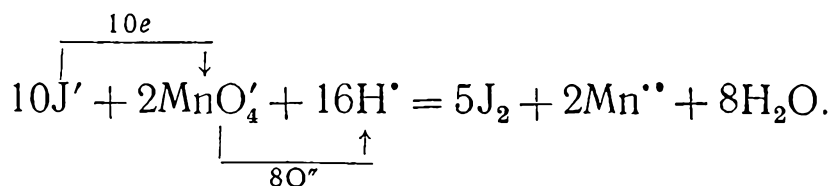


Схема окислительно-восстановительного процесса с участием среды (коэффициенты у частиц йода в левой части уравнения должны быть равны десяти, а в правой — пяти; у частиц марганца — двум):

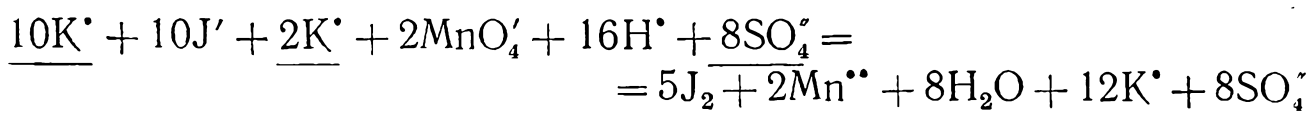


Из этой схемы следует, что один атом марганца, входящий в состав иона MnO_4' , при восстановлении до двухвалентного иона Mn^{II} освобождает 4 атома кислорода, которые взаимодействуют с ионами водорода с образованием 4 молекул воды. Следовательно, для этого на каждый ион MnO_4' требуется 8 водородных ионов, а на 2 частицы MnO_4' , принимающих участие в данном окислительно-восстановительном процессе, необходимо 16 ионов водорода

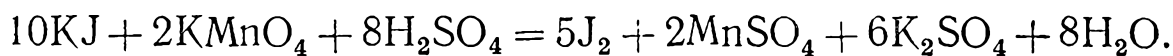
($n = 16$), которые образуют $8\text{H}_2\text{O}$. Вышеуказанная схема примет вид следующего уравнения:



Полученное уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионной форме преобразовываем в молекулярную его форму, взяв, допустим, в качестве исходных веществ KJ , KMnO_4 и H_2SO_4 . При этом ионы K' и SO_4'' , не принимающие участия в процессе, в одинаковом количестве должны находиться как в левой, так и в правой части уравнения реакции:

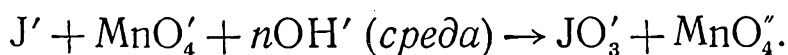


или в окончательном виде:

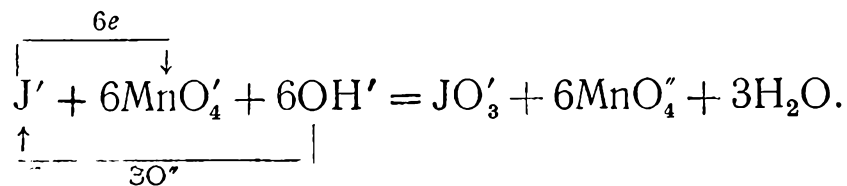


В щелочной среде:

По предыдущему составляем схему окислительно-восстановительного процесса с участием среды (OH' -ионов); при этом MnO_4' в этой среде восстанавливается до MnO_4'' :



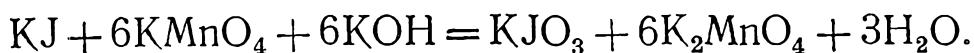
Из этой схемы следует, что для образования иона JO_3' один J' -ион должен присоединить к себе (стянуть) 3 атома кислорода; при переходе же иона MnO_4' в ион MnO_4'' ни одного атома кислорода не освобождается. Следовательно, указанные 3 атома кислорода стягиваются от OH' -ионов среды. При этом из двух OH' -частиц выделяется один атом кислорода (для стяжения) и образуется одна частица воды ($2\text{OH}' \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}''$). Другими словами, при стяжении кислорода от OH' -ионов всегда следует брать две частицы этих ионов. Таким образом, в данном случае требуется для реакции 6 частиц OH' -ионов ($n = 6$), из которых 3 атома кислорода стягиваются к J' -иону и 3—идут на образование воды ($6\text{OH}' = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}''$). При этом указанная схема окислительно-восстановительного процесса примет вид следующего ионного уравнения:



Напишем это уравнение в развернутых ионной и молекулярной формах, взяв в качестве исходных веществ KJ , KMnO_4 и KOH :

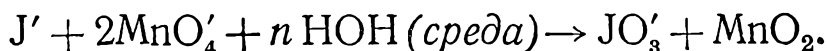


или:



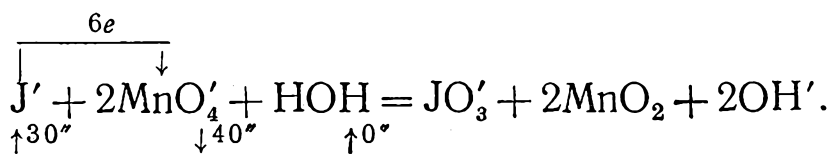
В нейтральной среде:

По предыдущему имеем (MnO'_4 восстанавливается до MnO_2):

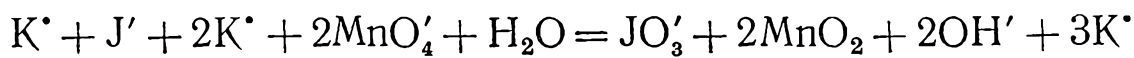


Для образования JO'_3 необходимо 3 атома кислорода, а две частицы MnO'_4 при своем восстановлении до MnO_2 освобождают 4 атома кислорода ($2MnO'_4 \rightarrow 2MnO_2 + 4O''$). Следовательно, один «лишний» атом кислорода от частицы MnO'_4 переходит на среду (HOH) с образованием OH' -ионов ($O'' + HOH \rightarrow 2OH'$).

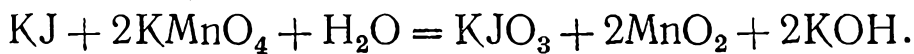
Отсюда имеем ($n = 1$):



В развернутых ионной и молекулярной формах это уравнение примет следующий вид:



или:



Полученное уравнение реакции показывает, что рассмотренный процесс фактически протекает не в нейтральной, а в слабощелочной среде, так как при этом в процессе реакции образуется щелочь.

Пример 3. Определить среду, подобрать окислитель и составить уравнение реакции окисления ионов двухвалентного марганца Mn^{**} в ионы марганцевой кислоты MnO'_4 .

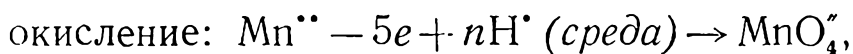
Решение. Как следует из таблицы окислительно-восстановительных потенциалов (см. приложение, табл. 8), восстановление MnO'_4 до Mn^{**} протекает в кислой среде. Следовательно, для проведения обратного процесса, т. е. окисления Mn^{**} в MnO'_4 , также необходима кислая среда.

Окислительный потенциал MnO'_4 в этой среде равен $+1,52в$. Следовательно, чтобы окислить Mn^{**} до MnO'_4 , окислитель должен обладать потенциалом, большим, чем $+1,52в$. Окислителей, обладающих таким высоким потенциалом, немного: двуокись свинца PbO_2 , надсернокислые соли [например, $(NH_4)_2S_2O_8$], фтор F_2 и некоторые другие (см. приложение, табл. 8). В практике лабораторных работ обычно применяется два первых окислителя при открытии ионов марганца путем окисления их в ионы MnO'_4 . Эти ионы, как известно, имеют малиновую окраску, в отличие от бесцветных ионов Mn^{**} .

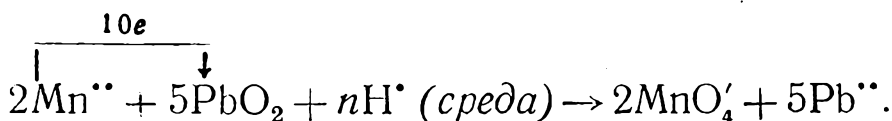
Примечание. Перекись водорода H_2O_2 тоже обладает довольно высоким окислительным потенциалом ($+1,77в$). Однако это значение потенциала

у перекиси водорода проявляется в щелочной среде ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}' \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). В кислой же среде окислительный потенциал H_2O_2 равен +0,68в (см. табл. 8), т. е. ниже, чем ионов MnO_4' . Следовательно, перекись водорода окислять Mn^{++} до MnO_4' не будет, так как этот процесс требует кислой среды.

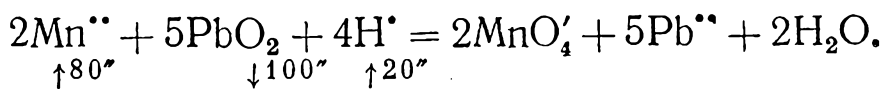
а) Составим уравнение окислительно-восстановительного процесса с применением двуокиси свинца (в кислой среде):



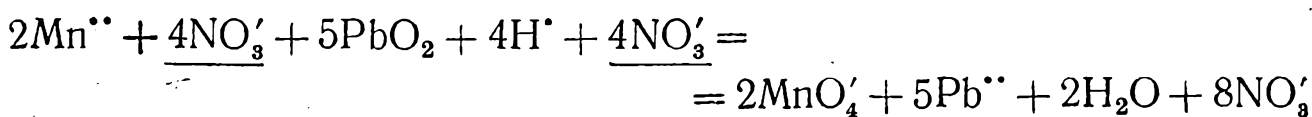
Составляем схему перехода электронов, на основании которой определяем коэффициенты для окислителя, восстановителя и их окисленно-восстановленных форм:



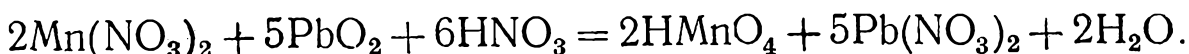
Составляем баланс перераспределения атомов кислорода, откуда находим коэффициент для среды (H' -ионов): 5 молекул PbO_2 освобождают 10 атомов кислорода, из которых 8 атомов кислорода стягиваются Mn^{++} -ионами, а остальные два атома его должны стягиваться водородными ионами с образованием воды. Следовательно, коэффициент при H' должен быть равен ($n = 4$):



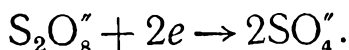
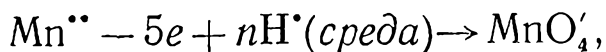
Пишем полное уравнение окислительно-восстановительного процесса в ионной форме (берем марганец в виде его азотнокислой соли, а водородные ионы вводим с азотной кислотой)¹:



или в молекулярной форме (при избытке HNO_3):



б) Составим уравнение реакции, если в качестве окислителя служит надсернокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:



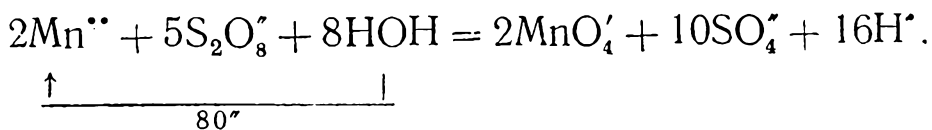
Составляем схему электронных переходов:



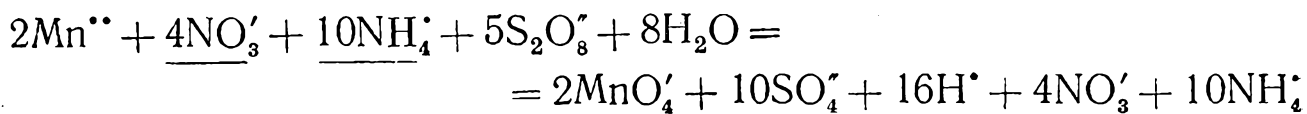
¹ Можно брать марганец в виде сернокислой или другой его соли, а H' -ионы вводить с любой кислотой. От этого дальнейший ход вывода уравнений окислительно-восстановительного процесса не изменится.

Из этой схемы следует, что ион-окислитель ($S_2O_8^{''}$) не может быть источником кислорода для образования сложного иона MnO_4' из простого иона $Mn^{''}$, так как количество атомов кислорода у окислителя и восстановленной его формы остается неизменным. Следовательно, здесь в реакции должны принимать участие OH' -ионы воды, которые и служат источником кислорода при образовании ионов MnO_4' .

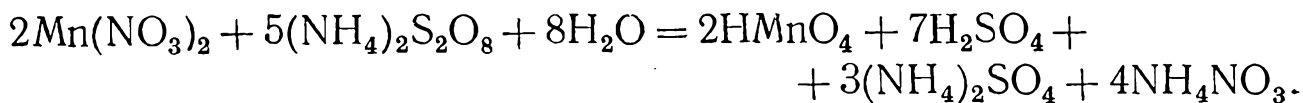
Так же, как и в предыдущем случае, на основании баланса по кислороду в указанной схеме составляем уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионной форме:



Переходим к развернутому уравнению в ионной, а отсюда и в молекулярной форме:



или:

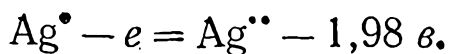


Таким образом, из вывода этого уравнения реакции следует:

1. Водородные ионы среды в реакции никакого участия не принимают; наличие же их, т. е. поддержание кислой среды, здесь требуется лишь для того, чтобы окислительный процесс протекал в направлении $Mn^{''} \rightarrow MnO_4'$, так как в щелочной и нейтральной среде марганец будет образовывать осадок MnO_2 , $Mn(OH)_2$ или H_2MnO_3 .

2. В результате рассмотренной окислительно-восстановительной реакции образуется новый очень сильный окислитель (MnO_4'), который при больших количествах ионов в растворе будет в свою очередь их тоже окислять, восстанавливаясь при этом до H_2MnO_3 ; следовательно, реакцию эту необходимо проводить с очень малыми концентрациями ионов $Mn^{''}$, но с большим избытком окислителя. Это относится также и к реакции с двуокисью свинца.

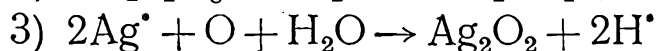
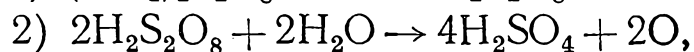
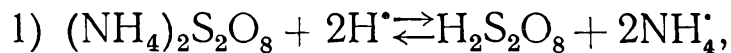
3. В связи с тем, что источником кислорода при этой реакции являются OH' -ионы воды, количество которых в кислой среде бесконечно мало, скорость окисления $Mn^{''}$ до MnO_4' надсернокислым аммонием также чрезвычайно мала и без катализатора эта реакция практически почти не идет. В качестве катализатора здесь служит азотнокислое серебро, Ag^{\cdot} -ионы которого под влиянием сильных окислителей, например, $S_2O_8^{''}$, могут отдавать один электрон с потенциалом, равным 1,98 в:



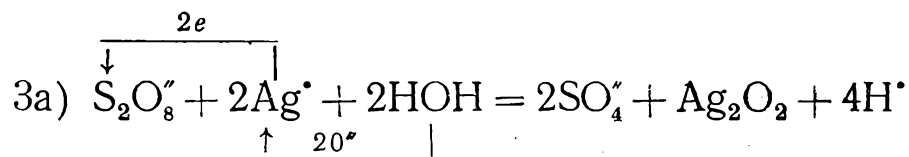
Хотя окислительный потенциал системы $Ag^{''}/Ag^{\cdot}$ значительно больше, чем системы $MnO_4'/Mn^{''}$, однако одновалентное серебро в кислой

среде $S_2O_8^{2-}$ -ионами будет окисляться с образованием очень неустойчивого окисного соединения Ag_2O_2 , которое в свою очередь легко восстанавливается до одновалентного серебра, являясь, таким образом, переносчиком кислорода при образовании иона MnO_4' .

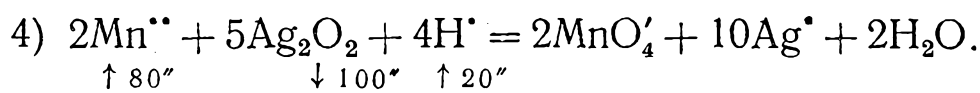
Этот процесс можно представить в виде следующих реакций:



или:



и, далее,



Пример 4. В какой среде будет протекать окисление трехвалентного хрома в шестивалентный при взаимодействии его: а) с перекисью водорода и б) с марганцовокислым калием; составить уравнение процесса с тем и другим окислителем.

Решение. Окисление трехвалентного хрома в шестивалентный в кислой среде ($2Cr^{3+} - 6e \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$) протекает с окислительным потенциалом $+1,36$ в, а в щелочной среде ($CrO_2' - 3e \rightarrow CrO_4'$) с потенциалом $-0,12$ в (см. приложение, табл. 8).

Окислительные потенциалы:

MnO_4' в кислой среде... $+1,52$ в,

MnO_4' в щелочной среде... $+1,57$ в,

H_2O_2 в кислой среде... $+0,68$ в,

H_2O_2 в щелочной среде... $+1,77$ в.

Приведенные значения окислительных потенциалов показывают, что в щелочной среде трехвалентные ионы хрома будут окисляться как перекисью водорода, так и марганцовокислым калием, а в кислой среде—только марганцовокислым калием. При этом наиболее энергично окисление будет протекать в щелочной среде с перекисью водорода, так как разность окислительных потенциалов при этом будет максимальной [$1,77 - (-0,12) = 1,89$ в].

Составим схемы указанных окислительно-восстановительных процессов.

1. Схема электронного перехода при окислении Cr^{3+} перекисью водорода в щелочной среде:

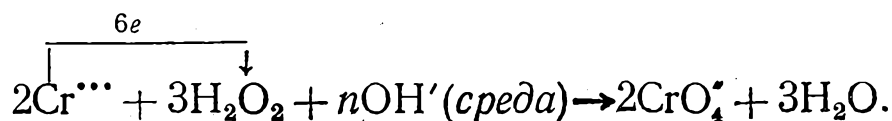
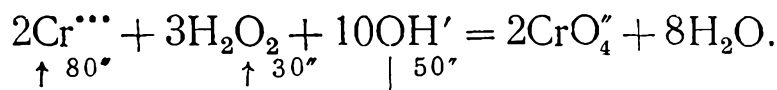


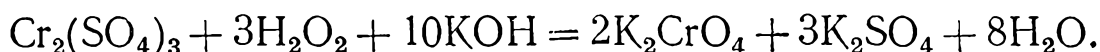
Схема перераспределения кислорода ($n = 10$):



Развернутые уравнения в ионной и молекулярной форме:



или:



2. Схема электронного перехода при окислении $\text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot}$ перманганатом в кислой среде:

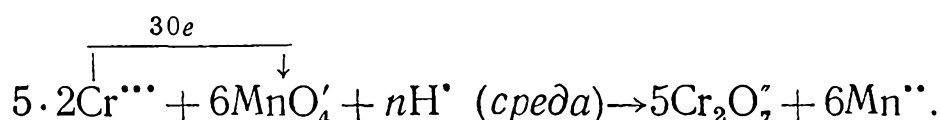
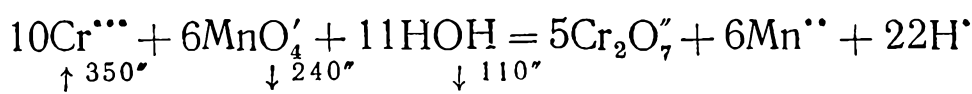
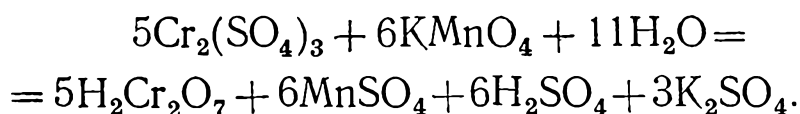


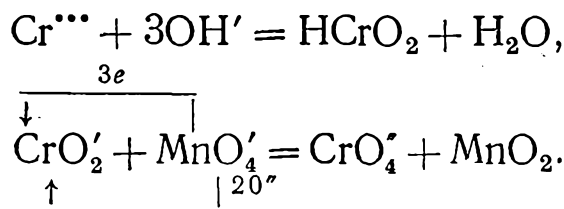
Схема перераспределения кислорода ($n = 11$):



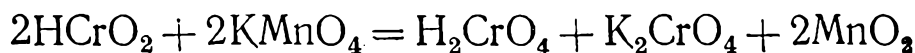
или:



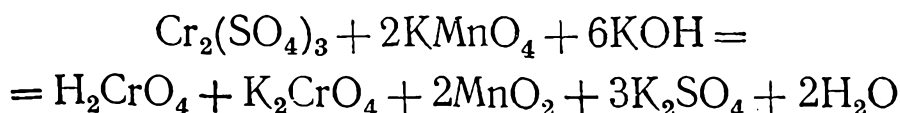
3. Схема электронного перехода и перераспределения кислорода при окислении $\text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot}$ перманганатом в щелочной среде¹:



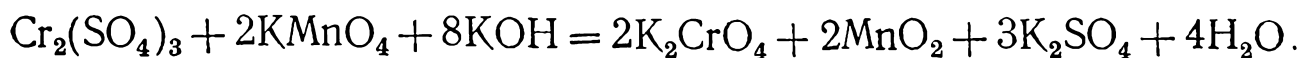
Отсюда имеем:



или в окончательном виде:



или (при избытке щелочи):



¹ В связи с тем, что при данном процессе разность окислительных потенциалов между реагирующими компонентами велика, восстановление марганца протекает до MnO_2 или H_2MnO_3 .

Таким образом, рассмотренные выше примеры показывают, что при составлении любой окислительно-восстановительной реакции прежде всего устанавливается природа окислителя и восстановителя, а затем в зависимости от той среды, в которой протекает процесс, находятся восстановленная и окисленная их формы или наоборот, — по окисленной или восстановленной форме устанавливается среда, благоприятствующая данному процессу. После этого составляется схема электронного перехода и, если процесс протекает с участием или с образованием сложных ионов, — схема (баланс) перераспределения атомов кислорода. На основе этих схем довольно легко уже составляются полные уравнения окислительно-восстановительного процесса в ионной и молекулярной форме.

Задачи и упражнения

Пользуясь значениями окислительно-восстановительных потенциалов (см. приложение, табл. 8), закончить схемы и составить уравнения в молекулярной форме следующих окислительно-восстановительных процессов:

- | | |
|---|---|
| 1) $J_2 + SO_3'' \rightarrow J' + SO_4''$ | 19) $J' + Fe''' \rightarrow$ |
| 2) $S'' + Br_2 \rightarrow \downarrow S + Br'$ | 20) $SO_3'' + MnO_2 \rightarrow S_2O_6''$ |
| 3) $As + HNO_3$ (концентр.) \rightarrow | 21) $Bi + NO_3' \rightarrow Bi'''$ |
| 4) $MnO_4' + H_2O_2 \rightarrow Mn^{''}$ | 22) $NO_2' + ClO_3' \rightarrow Cl'$ |
| 5) $MnO_4' + H_2O_2 \rightarrow MnO_2$ | 23) $S_2O_3'' + ClO' \rightarrow Cl' + SO_4''$ |
| 6) $Cr_2O_7'' + H_2O_2 + n H'(среда) \rightarrow$ | 24) $NH_3 + BrO_3' \rightarrow N_2 + Br'$ |
| 7) $J_2 + OH' \rightarrow JO' + J'$ | 25) $H_2O_2 + Cr_2O_7'' \rightarrow CrO_5$ |
| 8) $Sb_2S_3 + NO_3' \rightarrow SbO_4'''$ | 26) $H_2O_2 + Cr_2O_7'' \rightarrow CrO_8'''$ |
| 9) $As_2O_3 + ClO_3' \rightarrow AsO_4'''$ | 27) $Fe^{''} + ClO' \rightarrow Cl'$ |
| 10) $As_2O_3 + HNO_3$ (концентр.) \rightarrow
$\rightarrow AsO_4'''$ | 28) $J' + MoO_3 \rightarrow Mo_2O_5$ |
| 11) $S'' + ClO' \rightarrow SO_4''$ | 29) $J' + JO_3' \rightarrow J_2$ |
| 12) $Zn + MnO_4' + n H'(среда) \rightarrow$ | 30) $C_2O_4'' + MnO_4' + n H'(среда) \rightarrow$
$\rightarrow CO_2$ |
| 13) $Cr''' + Br_2 + n OH'(среда) \rightarrow$ | 31) $Br' + Cr_2O_7'' \rightarrow Cr'''$ |
| 14) $S'' + Cr_2O_7'' \rightarrow \downarrow S$ | 32) $Al + Cr_2O_7'' \rightarrow Cr'''$ |
| 15) $FeS_2 + HNO_3 \rightarrow Fe^{''}$ | 33) $CaOCl_2 + Br' \rightarrow Cl'$ |
| 16) $J' + (NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow$ | 34) $Fe''' + S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ |
| 17) $As_2S_3 + H_2O_2 \rightarrow AsO_4'''$ | 35) $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$ |
| 18) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3$ | 36) $CuFeS_2 + NO_3' \rightarrow$
$\rightarrow Fe''' + Cu^{''} + SO_4''$ |

37) Покажите, что Cr''' нельзя окислить в Cr_2O_7'' нитрат-ионами при условии восстановления последних до NO.

38) Вычислить электродвижущую силу гальванических элементов:

- а) $Zn/Zn^{''} (0,1 \text{ г-ион/л}) \parallel Ag^+ (0,005 \text{ г-ион/л})/Ag$,
 б) $Zn/Zn^{''} (0,001 \text{ г-ион/л}) \parallel Cu^{''} (0,1 \text{ г-ион/л})/Cu$,
 в) $Cu/Cu^{''} (0,1 \text{ г-ион/л}) \parallel Cu^{''} (0,001 \text{ г-ион/л})/Cu$.

Ответ: а) 1,46в; б) 1,16в; в) 0,06в.

39) Вычислить окислительный потенциал перманганат-ионов при концентрации $[MnO_4'] = 0,1 \text{ г-ион/л}$, $[Mn^{''}] = 0,01 \text{ г-ион/л}$ и pH раствора = 7.

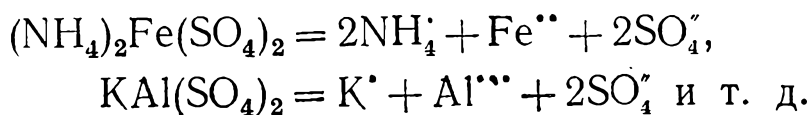
Ответ: +0,86в.

ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К КОМПЛЕКСНЫМ ИОНАМ

§ 31. Двойные и комплексные соли

Как известно из курса неорганической химии, кроме простых (средних, кислых и основных) солей, значительное количество металлов обладает свойством образовывать двойные и так называемые комплексные соли.

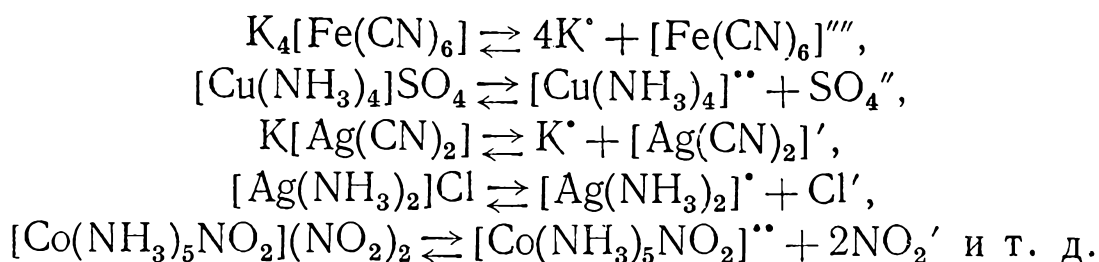
Двойные соли при растворении их в воде диссоциируют на те же ионы, что и соответствующие им простые соли, и никаких других ионов при этом практически не образуют, например:



Поэтому двойные соли дают все реакции своих ионов так же, как смесь соответствующих им простых солей. Так, например, из раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ионы NH_4^+ , Fe^{++} и SO_4^{--} обнаруживаются так же, как и из раствора смеси сернокислых солей железа и аммония $[\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$; аналогичным образом ведут себя и алюминиевые квасцы, раствор которых показывает характерные реакции на ионы K^+ , Al^{+++} и SO_4^{--} , подобно смеси простых солей $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и т. д.

Свойства водных растворов комплексных солей значительно отличаются от свойств раствора двойных солей, а именно: входящие в их состав ионы не все обнаруживаются при помощи обычных реакций, применяемых для открытия этих ионов из смеси простых солей. Так, например, в железистосинеродистом калии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ катионы калия обнаруживаются так же, как и из раствора любой калиевой соли (K_2SO_4 , KCl , KNO_3 и т. д.). Если же мы сделаем попытку обнаружить в этой соли ионы железа Fe^{++} и циана CN' , то при помощи обычных для этих ионов реакций подобная попытка успеха не даст.

Однако опыт показывает, что $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает целый ряд других реакций, не свойственных ионам Fe^{++} и CN' , но присущих только их комплексу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Так, например, все соли, содержащие четырехвалентный комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$, дают с ионами трехвалентного железа интенсивно синий осадок состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, а с ионами меди — красно-бурый $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т. д. Отсюда следует, что комплексные соли в отличие от простых и двойных солей диссоциируют с образованием так называемых комплексных ионов, или ионов высшего порядка, которые представляют собой соединение ионов (атомов) какого-либо металла с определенным количеством частиц или кислотного остатка, или нейтральных молекул, или тех и других вместе, например:



Получающиеся при этом комплексные ионы имеют свои собственные реакции, совершенно отличные от тех, которые дают ионы, входящие в состав комплекса. Так, например, комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ и т. д. обладают своими характерными реакциями, не свойственными для ионов Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , CN^{-} и т. д.

Примечание. Ближайшее рассмотрение вопроса о комплексных солях показывает, что с точки зрения электролитической диссоциации между этими и двойными солями резкой границы и принципиального различия не имеется (см. ниже, § 33).

Положительный ион, присоединяющий к себе анионы и нейтральные молекулы при образовании комплексного иона, называется *центральной ионом* или *центральным атомом*, или *комплексообразователем*; анионы или нейтральные молекулы, связанные с комплексообразователем, носят название *аддендов*, или *координированных групп*. В качестве аддендов в комплексных солях служат *только* или *анионы*, или *полярные молекулы* (Cl^{-} , NO_2^{-} , H_2O , NH_3 и т. п.), или те и другие вместе. Число, показывающее, какое количество частиц адденда способен присоединять (координировать) данный комплексообразователь, называется его *координационным числом*.

Так, например, в комплексных ионах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ атомы железа, серебра и кобальта являются комплексообразователями, а группы CN^{-} , NH_3 и NO_2^{-} — аддендами; формулы указанных комплексных ионов показывают также, что координационное число серебра равно 2, а железа и кобальта — 6. Это означает, что ион серебра присоединяет две частицы адденда, железо — шесть и кобальт — тоже шесть (пять молекул NH_3 и одну частицу нитрит-иона NO_2^{-}).

Координационное число является характерным для различного рода комплексообразователей и катионов, подлежащих изучению в курсе аналитической химии. При образовании ими наиболее устойчивых комплексных солей значение этих чисел в большинстве случаев равно четырем или шести, за исключением серебра, у которого оно равно двум:

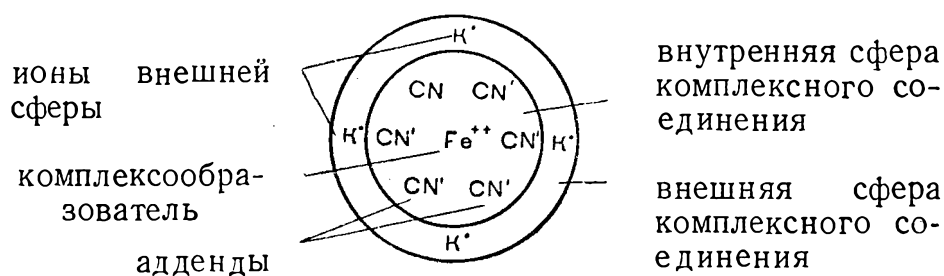
Таблица 5

Комплексообразователи	Ag^+	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$
Координационное число	2	4	6

Примечание. При взаимодействии ионов цинка, кадмия и двухвалентного кобальта с более или менее концентрированными растворами NH_3 в образующихся при этом аммиакатах указанные ионы проявляют координационное число, равное шести: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и т. д.

Хром и в особенности железо и висмут с аммиаком дают очень неустойчивые комплексные ионы.

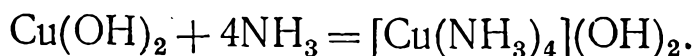
Комплексный ион, т. е. комплексообразователь вместе с аддендами, носит название *внутренней координационной сферы* комплексного соединения, а связанные с этой сферой отрицательные или положительные ионы составляют *внешнюю его сферу*. Так, например, в соединении $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ составляет внутреннюю координационную сферу, а ионы калия (4K^+) — внешнюю сферу этого соединения:



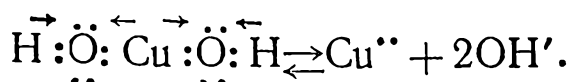
§ 32. Образование и заряд комплексных ионов

Как известно из курса неорганической химии, образование различного рода комплексных соединений (кристаллогидратов, аммонийных солей и т. п.), в том числе и комплексных солей, связано с возникновением между ионами, атомами или молекулами так называемой *координативной* (координационной) или *донорно-акцепторной* связи. Этот тип связи возникает не за счет образования новых электронных пар, т. е. не за счет перехода электронов от одного атома к другому, как это имеет место при ионной связи, а эта связь осуществляется за счет «свободной» пары электронов, принадлежащих только какой-либо из соединяющихся частиц. При образовании комплексных солей эта «свободная» пара электронов всегда принадлежит одному из атомов адденда.

Рассмотрим с этой точки зрения наиболее упрощенный механизм взаимодействия гидрата окиси меди с аммиаком, с образованием аммиаката меди:

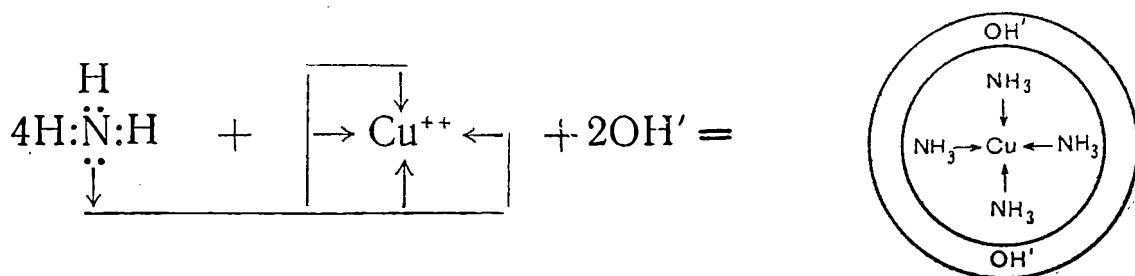


Строение и диссоциацию молекулы гидрата окиси меди можно представить в следующем виде¹:



¹ Стрелками показано направление смещения связующих электронных пар.

Отсюда следует, что у иона меди во внешнем электронном слое имеется 8 незанятых электронных мест. Следовательно, он может координировать 4 новые частицы, если в каждой из них один из атомов имеет одну свободную электронную пару. У атома азота в молекуле аммиака имеется одна пара «свободных» (т. е. принадлежащих только этому атому) электронов, за счет которых эта молекула и будет координирована ионом меди (эти координированные молекулы обозначим стрелками):



Как правило, возникновение координативной связи, а следовательно, и образование комплексных солей свойственно таким ионам (комплексобразователям), которые обладают большим радиусом. В зависимости от энергии связи и структуры электронной оболочки элемента-комплексобразователя ион его может координировать 2, 4, 6 и более аддендов.

В зависимости от своего состава комплексные ионы могут быть электроположительными или электроотрицательными. Если в этих ионах аддендом будут служить только нейтральные молекулы, то заряд их будет иметь положительное значение, равное заряду комплексобразователя. Если же в комплексный ион в качестве адденда входят анионы, то заряд комплекса будет равен алгебраической сумме зарядов комплексобразователя и адденда. Исходя из этого, довольно легко можно написать химическую формулу любого комплексного соединения, зная только координационное число центрального иона (комплексобразователя).

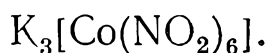
Напишем, например, химическую формулу молекулы кобальтинитрита калия $\text{K}_n[\text{Co}(\text{NO}_2)_m]$, если кобальт в этом соединении трехвалентный.

Координационное число кобальта равно шести; это означает, что кобальт как комплексобразователь способен координировать 6 частиц NO_2' (нитрит-групп). Таким образом, формула кобальтинитритного комплекса будет: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Заряд его равен минус трем, так как ион кобальта несет с собой три положительных, а шесть частиц нитрит-группы—шесть отрицательных зарядов; отсюда заряд указанного комплекса равен: $(+3 - 6) = -3$, т. е. комплекс $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ является трехвалентным отрицательным ионом (анионом), а именно:

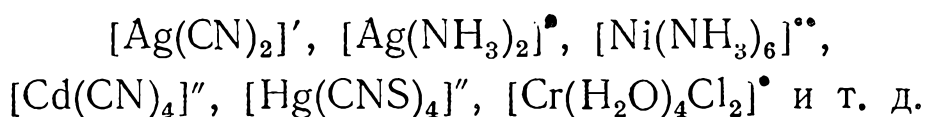


Но всякая молекула, как мы знаем, электронейтральна. Следовательно, комплексный кобальтинитрит-ион должен присоединить

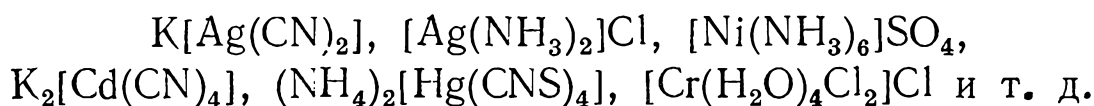
три положительных иона, в данном случае—три иона калия. Отсюда формула молекулы кобальтинитрита калия будет:



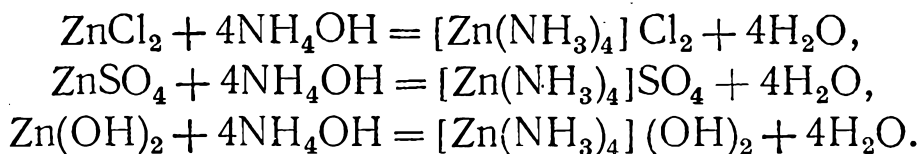
Пользуясь подобным методом подсчета, приведем формулы отдельных комплексных ионов с указанием их заряда¹:



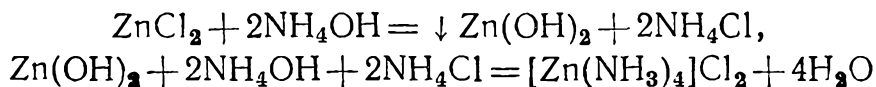
Отсюда нетрудно написать и соответствующие формулы комплексных соединений, в состав которых входят указанные ионы, например:



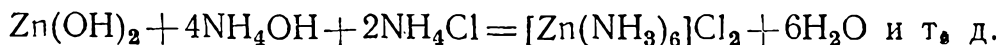
Зная координационное число и заряд комплексообразователя, нетрудно написать и химические равенства при образовании тех или иных его комплексных соединений. Возьмем, например, в отдельные пробирки: 1) раствор хлористого цинка $ZnCl_2$, 2) раствор сернокислого цинка $ZnSO_4$ и 3) свежеприготовленный промытый осадок гидрата окиси цинка $Zn(OH)_2$. Обрабатываем содержимое каждой пробирки избытком раствора аммиака, с которым ионы цинка легко образуют комплексный ион $[Zn(NH_3)_4]^{++}$. В качестве второго иона получающихся при этом комплексных солей (аммиакатов цинка) будут служить ионы исходных соединений цинка, т. е. Cl' , SO_4' , OH' . Отсюда равенства химических реакций при образовании аммиакатов цинка представятся в следующем виде:



Примечание. Фактически образование аммиакатов цинка из растворов его солей протекает в две стадии: 1) осаждение гидрата окиси цинка и 2) растворение последнего в избытке аммиака (образование аммиаката):



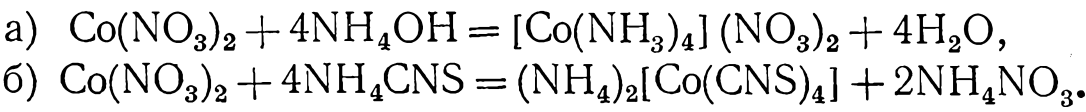
или в концентрированном растворе аммиака:



В качестве второго примера по методике составления химических уравнений с образованием комплексных солей рассмотрим взаимодействие азотнокислого кобальта $Co(NO_3)_2$: а) с раствором аммиака NH_4OH и б) с роданистым аммонием NH_4CNS . Координационное число двухвалентного кобальта равно 4. Следовательно, состав комплексных его ионов определится: а) кобальтоаммиачного—

¹ Не следует забывать, что молекулы NH_3 и H_2O электронейтральны.

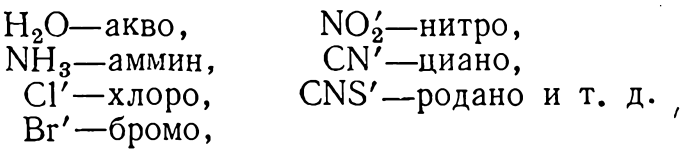
[Co(NH₃)₄]²⁺ и б) кобальтороданового—[Co(CNS)₄]²⁻. Отсюда составляем равенства реакций:



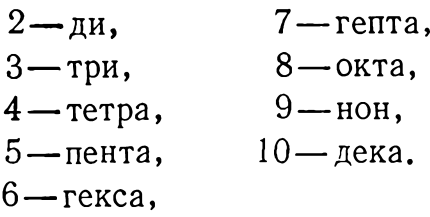
Таким образом, зная только значение координационного числа данного иона, можно сравнительно легко ориентироваться в химическом составе комплексных солей, образующихся в результате той или иной химической реакции.

Номенклатура комплексных солей. Следует иметь в виду, что наряду с практически установившимся названием многих комплексных солей, для всех солей этого типа имеется так называемая рациональная номенклатура (международное наименование).

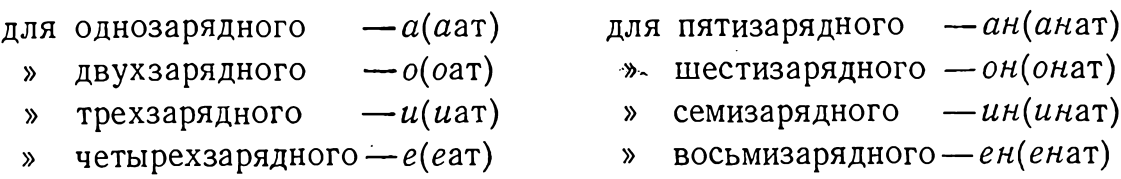
Согласно этой номенклатуре при наименовании комплексного иона вначале называют (с указанием их количества): адденды-анионы, затем адденды-нейтральные молекулы, входящие в состав комплексного иона, после чего называют комплексообразователь. При этом адденды именуют следующим образом:



Указывая количество аддендов, входящих в состав того или иного комплексного иона, произносят греческое числительное, а именно:



Называя комплексообразователь, дают ему следующее окончание (в зависимости от его зарядности):



Приведем несколько примеров наименования комплексных солей (см. табл. 6).

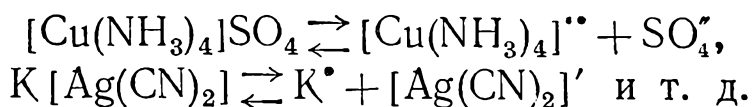
Т а б л и ц а 6

Формула комплексной соли	Рациональное наименование	Обычное (практически установившееся) название
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Гексациано-ферроат калия	Железистосинеродистый калий
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Гексациано-ферриат калия	Железосинеродистый калий
K ₂ [PtCl ₆]	Гексахлоро-платеат калия	Хлороплатинат калия

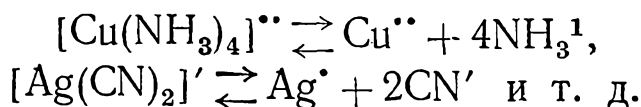
Формула комплексной соли	Рациональное наименование	Обычное практически установившееся название
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Гексаммин-кобальтихлорид или хлористый гексаммин-кобальтиат	Хлористый аммиакат кобальта
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	Тетраммин-кобальтохлорид или хлористый тетрамин-кобальтоат	Хлористый аммиакат кобальта
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Диаммин-аргентахлорид или хлористый диаммин-аргентаат	Хлористый аммиакат серебра
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	Тетраммин-купросульфат или серноокислый тетрамин-купроат	Серноокислый аммиакат меди
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$	Пентанитро-аммин-кобальтиат калия	—
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	Диакво-тетрамминхромхлорид или хлористый диакво-тетрамминхромат	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	Хлористый дихлоро-тетраммин-платеат	—

§ 33. Устойчивость комплексных ионов

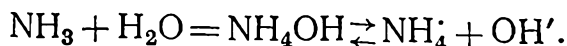
Все комплексные соли, представляя собой электролиты, диссоциируют в водных растворах на простой и комплексный ионы:



Подобная ионизация комплексных солей равна почти 100%, вследствие чего в водных растворах они подчиняются всем закономерностям, которые присущи сильным электролитам. Однако, как показывает опыт, образующиеся в результате указанной ионизации комплексные ионы в свою очередь также подвергаются электролитической диссоциации на простые ионы, а именно:



¹ При диссоциации в водных растворах молекулы NH_3 фактически образуют ионы NH_4^+ и OH^- :



Степень диссоциации комплексных ионов ничтожно мала, вследствие чего распад указанных ионов в водных растворах, как и диссоциация любых слабых электролитов, характеризуется соответствующей константой ионизации, которая носит название *константы распада* или *константы неустойчивости комплексного иона* ($K_{\text{расп}}$).

Так, например, константа распада медно-аммиачного комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ будет иметь следующее выражение:

$$K_{\text{расп}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}},$$

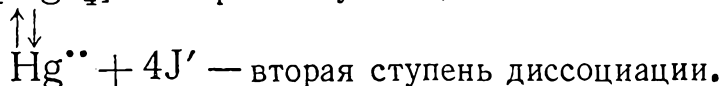
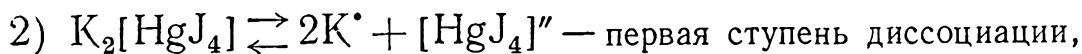
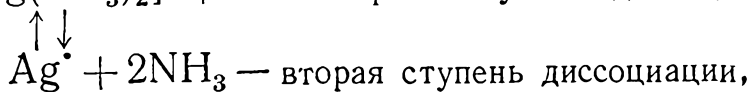
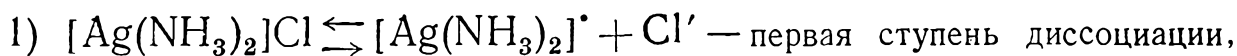
а константа распада серебряно-цианистого:

$$K_{\text{расп}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}']^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]'} \text{ и т. д.}$$

Из уравнения константы распада комплексного иона следует, что чем больше ее значение, тем больше степень диссоциации комплекса, т. е. тем больше он распадается на ионы или, что то же, тем меньше его устойчивость. Наоборот, чем меньше значение $K_{\text{расп}}$, тем более устойчив данный комплекс. Величина константы распада некоторых комплексных ионов приведена в таблице 9 (см. приложение).

Пользуясь значениями константы распада, подсчитаем, на сколько процентов диссоциируют, например, комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ в 0,1-молярных растворах их солей: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.

Напишем уравнения ионизации последних:



Считая, что указанные соли по первой ступени всегда диссоциируют почти на 100%, из уравнений ионизации находим, что 1 г-мол каждой из них дает при диссоциации 1 г-ион комплексного иона.

Константы распада указанных комплексных ионов равны (см. приложение, табл. 9): аммиачно-серебряного $6,8 \cdot 10^{-8}$ и йодно-ртутного $5,0 \cdot 10^{-31}$. Следовательно:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{0,1} = 6,8 \cdot 10^{-8},$$

$$\frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}']^4}{0,1} = 5,0 \cdot 10^{-31}.$$

В связи с тем, что 1 г-ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дает при ионизации 1 г-ион Ag^+ и 2 г-мол NH_3 , а 1 г-ион $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ — 1 г-ион Hg^{2+} и

4 *г-ион* J', указанные уравнения примут следующий вид:

$$\frac{x^3}{0,1} = 6,8 \cdot 10^{-8},$$

$$\frac{x_1^5}{0,1} = 5,0 \cdot 10^{-31}.$$

Отсюда получим:

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{6,8 \cdot 10^{-9}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

и

$$x_1 = [\text{Hg}^{2+}] = \sqrt[5]{5,0 \cdot 10^{-32}} = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}.$$

Следовательно, аммиачно-серебряный комплекс диссоциирован на $\frac{0,0019 \cdot 100}{0,1} = 1,9\%$, а йодно-ртутный —

$$\text{на } \frac{0,00000054 \cdot 100}{0,1} = 0,00054\%.$$

Приведенные примеры показывают, что степень ионизации комплексных ионов колеблется в самых широких пределах. Среди них имеется ряд таких комплексов, которые диссоциируют настолько, что они приближаются по своим свойствам к двойным солям, т. е. их простые ионы при этом могут без особого труда открываться обычными для них реакциями. Так, например, известна комплексная соль хром-оксалата (диоксалато-хромат) калия $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в водном растворе которой при помощи обычных реакций сравнительно легко обнаруживаются как хром, так и оксалат-ионы. Последнее обстоятельство указывает на то, что щавелево-хромовый комплексный ион $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]'$ подвержен значительной ионизации, т. е. обладает недостаточно большой устойчивостью. Поэтому довольно часто указанное комплексное соединение $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ рассматривают как двойную соль $\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, подобно хромовым квасцам $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Еще менее устойчив комплекс $[\text{MgCl}_3]'$ в карналлите $\text{K}[\text{MgCl}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, водные растворы которого без особого труда дают реакции как на Mg^{2+} -, так и на Cl' -ионы. Это дает основание считать карналлит двойной солью, приписывая ему формулу $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Приведенные примеры показывают, что комплексные соли так же, как и двойные соли, распадаются в растворе на простые ионы с той лишь разницей, что количество этих ионов у них ничтожно мало.

Следовательно, по природе между комплексными и двойными солями принципиального различия нет, а по типу химической связи строгую границу между ними провести довольно трудно. Поэтому все двойные соли обычно также относят к категории комплексных солей с очень высокой константой распада, т. е. обладающих большой степенью диссоциации комплексного иона.

Однако в практике проведения химического анализа разница между этими двумя типами солей довольно существенная, а именно:

1) двойные соли диссоциируют на все простые ионы в таком количестве, что каждый из них может быть обнаружен своими обычными реакциями так, как если бы он был получен в результате диссоциации любой его простой соли; при этом в растворах указанных солей комплексного иона обнаружить уже не удастся;

2) наоборот, в комплексных солях из простых ионов комплексообразователя и адденда образуются в растворах новые комплексные ионы, которые, имея собственные реакции, диссоциируют на составляющие их простые ионы в таком ничтожном количестве, что обнаружить их обычными реакциями не удастся.

Между этими двумя типами солей имеется значительное количество таких, которые по степени их диссоциации на простые ионы можно с одинаковым успехом отнести и к комплексным, и к двойным солям.

§ 34. Разрушение комплексных ионов

Пользуясь значениями константы распада комплексного иона, с одной стороны, и произведением растворимости или свойствами отдельных солей его комплексообразователя или адденда — с другой, нетрудно подобрать такую реакцию, которая вызовет полное разрушение комплекса. В самом деле, всякий комплексный ион в водном растворе распадается на простые ионы (комплексообразователя и адденда), концентрация которых в этом растворе будет тем больше, чем больше величина константы распада комплексного иона. Введем в этот раствор такой реактив, который с одним из указанных простых ионов, полученных в результате ионизации комплексного иона, вступит в химическое взаимодействие с образованием труднорастворимого соединения. Если произведение растворимости последнего окажется меньше константы распада комплексного иона, т. е. если концентрация посылаемых в раствор простых ионов у комплекса больше, чем у труднорастворимого соединения, то часть этих ионов вступит в химическое взаимодействие с данным реактивом и образует осадок. При этом равновесие диссоциации комплексного иона будет нарушено в сторону его распада, т. е. в сторону уменьшения его количества. Таким образом, вводя в раствор достаточное количество подобного реактива, все простые ионы, на которые распадается комплекс, можно перевести в осадок и полностью разрушить комплексный ион.

Рассмотрим, например, отношение аммиаката серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ к йодистому калию KI и сернистому аммонiu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

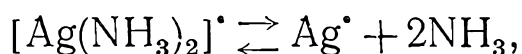
Несмотря на то что комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дает в растворе очень небольшое количество ионов серебра Ag^+ ¹, тем не

¹ Около 2% по отношению к количеству аммиаката серебра (см. предыдущий параграф).

менее в том и другом случае из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ будут выпадать осадки: желтый AgJ — при действии йодистого калия и черный Ag_2S — при действии сернистого аммония. Это объясняется тем, что значения произведений растворимости AgJ ($L_{\text{AgJ}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$) и тем более Ag_2S ($L_{\text{Ag}_2\text{S}} = 1,6 \cdot 10^{-49}$) гораздо меньше, чем константа распада серебряно-аммиачного комплекса ($K_{\text{расп}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$).

Остановимся на другом примере, который обычно используется в качественном анализе при открытии катионов серебра. При взаимодействии аммиаката серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ с азотной кислотой образуется осадок. При этом на первый взгляд кажется, что в этом процессе азотная кислота из раствора осаждает ионы серебра, в то время как известно, что азотнокислое серебро хорошо растворимо в воде. Однако ближайшее рассмотрение этого вопроса показывает, что азотная кислота здесь не осаждает Ag^+ -ионы, а разрушает серебряно-аммиачный комплекс.

В самом деле, комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диссоциируют на катионы Ag^+ и молекулы NH_3 . Введенная в раствор азотная кислота практически необратимо связывает молекулы NH_3 в катионы NH_4^+ и, тем самым, нарушая равновесие диссоциации комплексного иона

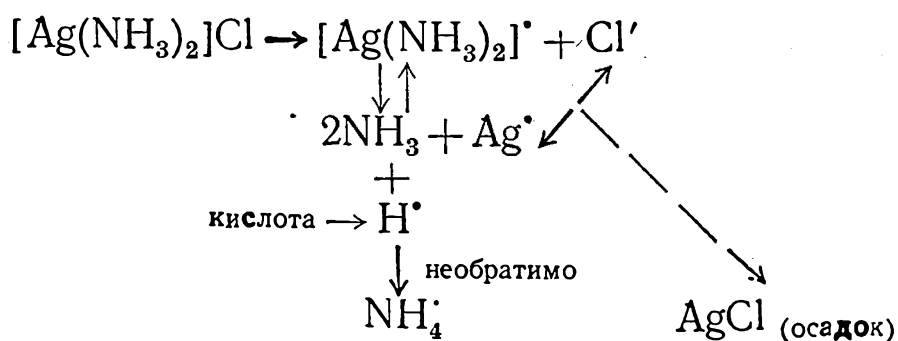


сдвигает его в правую сторону. При этом концентрация Ag^+ -ионов в растворе возрастает. Но так как раствор содержит также значительное количество Cl^- -ионов (за счет диссоциации $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$), то увеличение концентрации серебряных ионов влечет за собой выпадения осадка AgCl . Таким образом, в данном случае азотная кислота, связывая адденды комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в виде катионов NH_4^+ , разрушает его и освобождает катионы серебра, которые, встречаясь с анионами хлора, осаждаются в виде AgCl .

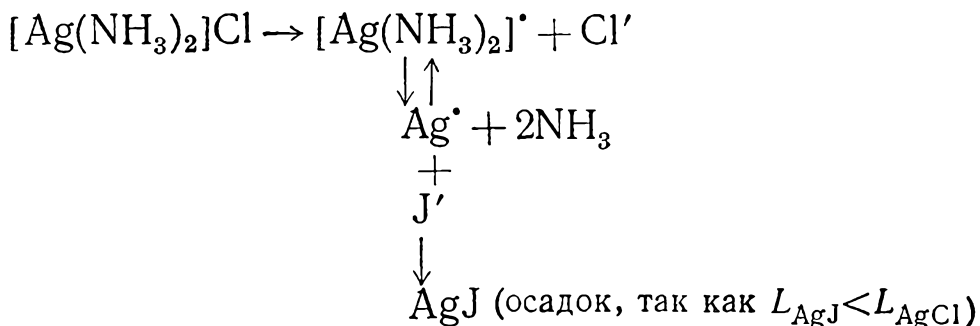
Аналогичное действие на аммиакат серебра будут производить и другие кислоты (лучше — сильные).

Отсюда следует, что растворы кислот будут разрушать любой аммиачный комплекс, так как H^+ -ионы кислоты связывают при этом аммиак в NH_4^+ -ионы практически *необратимо*.

Схематически процесс разрушения комплексных ионов можно изобразить следующим образом (на примере серебряно-аммиачного иона):



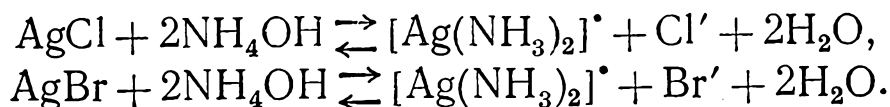
или:



Рассмотрим пример открытия Cl^- -ионов в присутствии Br^- и J^- -ионов. Из данных таблицы 8 (см. приложение) следует, что окислительный потенциал хлора больше, чем брома и йода, или, что то же, способность к восстановлению у хлор-ионов ниже, чем у бром- и, в особенности, у йод-ионов. Следовательно, открыть Cl^- -ионы в присутствии Br^- - и J^- -ионов окислением их до Cl_2 -газа невозможно, так как любой окислитель при этом будет восстанавливаться в первую очередь J^- - и Br^- -ионами. Если же делать попытку осаждения Cl^- -ионов, то любой реактив при этом будет осаждать также Br^- - и J^- -ионы. Таким образом, обнаружить хлор-ионы обычными методами отделения их от Br^- - и J^- -ионов чрезвычайно сложно и трудно. Однако, используя способность хлористого серебра легко образовывать с аммиаком серебряно-аммиачный комплекс и сравнительно высокое значение константы распада последнего, в практике качественного анализа анионов применяют следующий прием для открытия Cl^- -ионов в присутствии Br^- - и J^- -ионов.

При взаимодействии избытка раствора аммиака с хлористым серебром (AgCl) образуется легко растворимая комплексная соль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Если же прилить избыток раствора аммиака к бромистому серебру AgBr , то последнее при этом растворяется очень незначительно; йодистое же серебро в аммиаке практически не растворимо. Следовательно, если действовать на осадок, состоящий из смеси галоидных солей серебра ($\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgJ}$), раствором аммиака NH_4OH , то хлорид серебра при этом полностью перейдет в раствор, AgBr растворится частично, а AgJ практически весь останется в осадке.

Однако, если раствор NH_4OH будет содержать некоторое количество комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, то растворимость AgCl и AgBr в нем несколько понизится. В самом деле, указанный ион можно представить себе как продукт взаимодействия AgCl или AgBr с гидратом окиси аммония:



Следовательно, если раствор NH_4OH до взаимодействия его с AgCl и AgBr будет содержать некоторое количество комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, то указанное равновесие будет сдвинуто

в левую сторону и тем больше, чем больше этих ионов будет содержаться в растворе NH_4OH . Отсюда ясно, что можно подобрать такую концентрацию ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в растворе NH_4OH , при которой AgBr в нем растворяться совершенно не будет. Растворимость AgCl при этом, естественно, также понизится. Однако произведение растворимости AgCl ($L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$) в 320 раз больше, чем произведение растворимости AgBr ($L_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$). Таким образом, если концентрацию $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в растворе аммиака довести только до того предела, чтобы в нем AgBr не переходил в раствор, то хлористое серебро при этом будет растворяться еще достаточно хорошо. При действии подобного растворителя на смесь осадков $\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgJ}$ бромистое и йодистое серебро практически не растворяются, а хлористое серебро перейдет в раствор аммиаката серебра в таком количестве, что концентрация последнего будет вполне достаточна для открытия из него Cl' -ионов. Опытным путем установлено, что оптимальное соотношение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ : \text{NH}_4\text{OH}$ в таком растворителе должно быть приблизительно равно 1 : 24. Получается он растворением в одном литре воды: 0,25 г-мол NH_4OH , 0,01 г-мол AgNO_3 и 0,25 г-мол KNO_3 ¹.

Вышеприведенные примеры показывают, что, используя значения константы распада комплексного иона и произведение растворимости некоторых солей его комплексообразователя, можно подобрать такие реакции, которые разрушают комплексный ион и тем самым дают возможность обнаруживать составляющие его простые ионы при помощи обычных для них реакций.

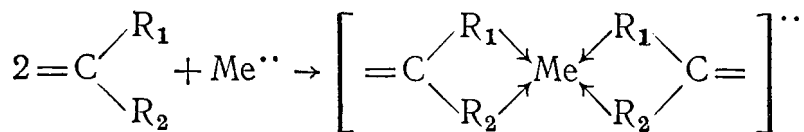
§ 35. Внутрикмплексные соединения

Кроме комплексных, по преимуществу аммиачных солей (аммиакатов), в настоящее время большое значение для аналитической химии приобретают так называемые внутрикмплексные, или «клешневидные», соединения, которые часто называют также *внутренними комплексными солями*.

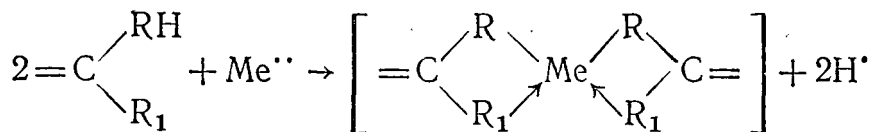
Внутрикмплексные соединения отличаются от нормальных комплексных солей тем, что в состав их внутренней сферы входят молекулы органического соединения, отдельные радикалы которых взаимодействуют с ионом-комплексообразователем или за счет только координативной связи, или же двояко: с одними радикалами — путем вытеснения из них водорода, с другими радикалами той же молекулы — координативно. Это означает, что если, например, молекула органического соединения содержит два радикала (R_1 и R_2 или RN и R_1), то в зависимости от характера этих радикалов комплексообразователь может вступать в химическое взаимодействие координативной связью или с обоими из них, или

¹ KNO_3 добавляется к раствору для увеличения в нем концентрации NO_3^- и тем самым более полного перехода ионов серебра в форму комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Этот раствор носит название *реактива Фаургольта*.

же только с одним, а с другим радикалом взаимодействует своей главной валентностью, т. е. путем вытеснения из него атомов водорода¹:

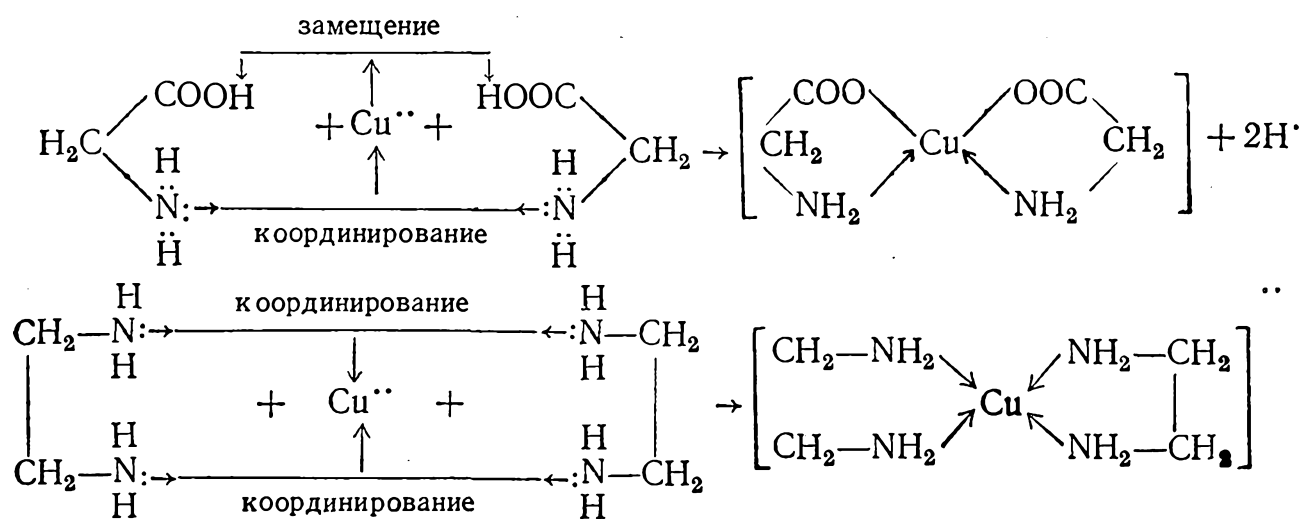


или:

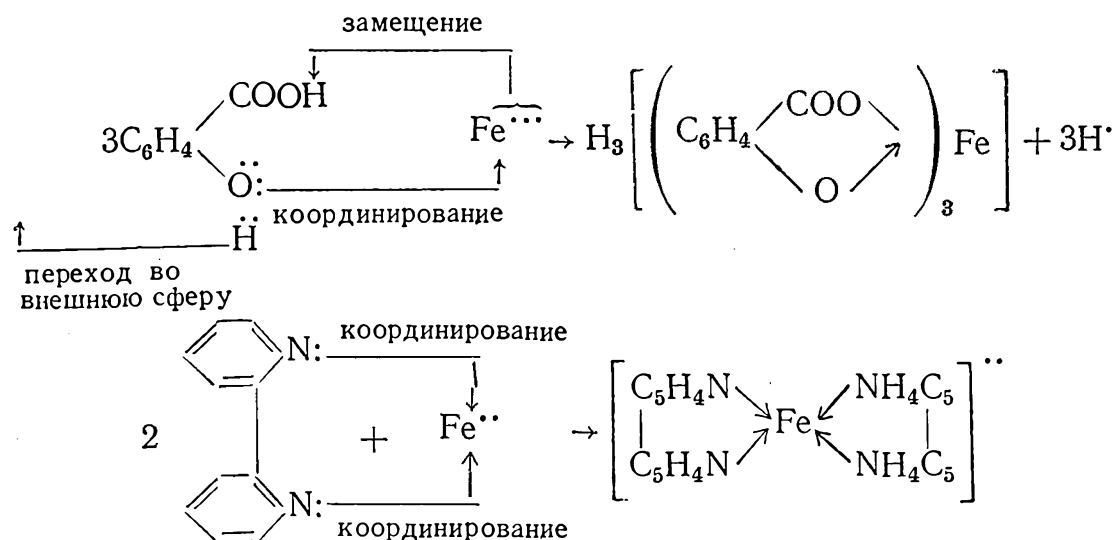


Радикалами органических соединений, которые химически взаимодействуют с ионом-комплексобразователем, являются группы атомов, в состав которых входит водород, как-то: карбоксильная группа $\left(-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} \right)$, гидроксильные группы спиртов $(-\text{CH}_2-\text{OH})$ и оксимов $(=\text{N}-\text{OH})$, имидогруппа $(=\text{NH})$, аминогруппа $(-\text{NH}_2)$ и т. п.

Механизм образования внутрикомплексных соединений аналогичен механизму образования простых комплексных солей. Любой ион металла (комплексобразователя) всегда имеет на своей внешней оболочке незанятые электронные места. Если при этом один из атомов какого-либо незамещенного металлом радикала органического соединения содержит «свободные» электронные пары, то за счет этих пар и произойдет координирование комплексобразователя с данным радикалом. Так, например, механизм взаимодействия ионов меди с аминокислотой (гликолом) $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ и этилендиамином $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, или ионов железа с салициловой кислотой $(\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH})$ и с α, α' -дипиридилем $(\text{NH}_4\text{C}_5-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ можно представить в следующем виде:



¹ Главную валентность комплексобразователя будем обозначать в дальнейшем черточками, а побочную (координативную связь) — стрелками.

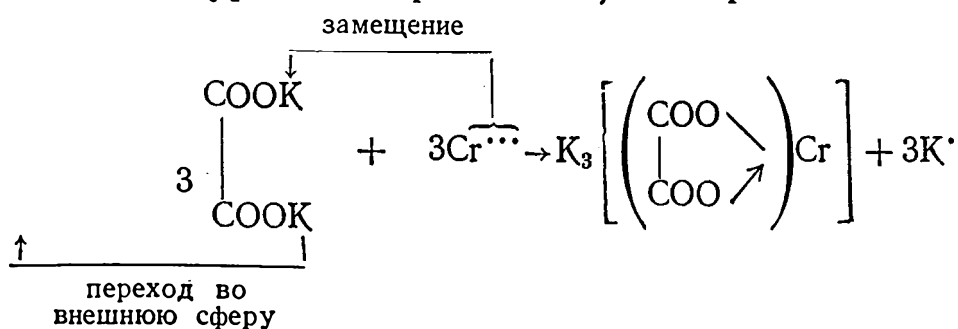


и т. д.

В зависимости от состава внутрикомплексных соединений и характера связи его атомных групп (радикалов) с комплексообразователями различают три типа этих соединений:

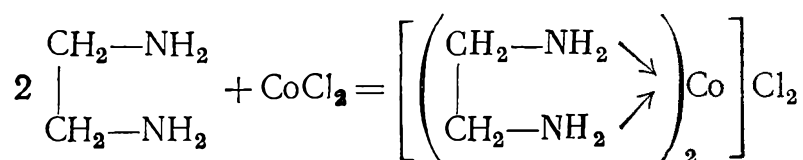
1. *Внутрикомплексные соединения — неэлектролиты*, или собственно внутрикомплексные соли. Этот тип соединений образуется в результате замещения ионом комплексообразователя атомов водорода в том или ином радикале органического соединения, главным образом в кислотном остатке или OH' -группе и одновременно с этим — координирование соответствующих атомов (со «свободными» электронными парами) другого радикала той же молекулы данного соединения. Примером подобного рода соединений служит, например, гликоколят меди — продукт взаимодействия ионов меди с гликоколом (см. выше, первое уравнение реакции). Характерной особенностью внутрикомплексных соединений-неэлектролитов является отсутствие в них внешней сферы, а следовательно, и отсутствие заряда их внутренней сферы. Эти соединения, как правило, обладают бесконечно малой растворимостью в воде, вследствие чего для химического анализа они представляют наибольший интерес.

2. *Внутрикомплексные соединения — электролиты*, в которых комплексная группа является *анионом*. Механизм образования этих соединений аналогичен первому типу (неэлектролитов), с той лишь разницей, что здесь один из атомов координированного радикала (обычно H-атом, или атом щелочного металла) переходит во внешнюю сферу внутрикомплексного соединения. Примером такого рода соединений могут служить: салициловокислое железо (см. выше, уравнение реакции 3) или хромооксалат калия:



Характерной особенностью этого типа соединений является то, что комплексный ион у них всегда несет отрицательный заряд, компенсированный, как правило, водородными ионами или ионами щелочного металла внешней сферы.

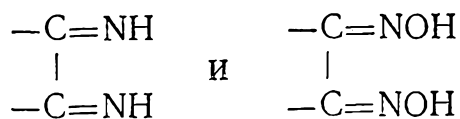
3. *Внутрикомплексные соединения — электролиты*, в которых комплексная группа является *катионом*. Эти соединения образуются в результате только координативного взаимодействия комплексообразователя с радикалами молекул органического соединения (см. выше, уравнения реакций 2 и 4). При этом в подобного рода соединениях все атомы координируемых радикалов остаются во внутренней сфере, а внешнюю сферу составляют анионы комплексообразователя. Так же, как и второй тип, эти соединения относятся к электролитам, с той лишь разницей, что в них комплексный ион всегда несет положительный заряд, компенсированный анионами первичной соли комплексообразователя, например:



Большинство внутрикомплексных соединений в воде практически нерастворимы и многие из них, в зависимости от природы комплексообразователя и адденда, обладают самой разнообразной окраской. Благодаря этим свойствам указанных солей органические реактивы нашли очень широкое применение в химическом анализе.

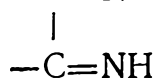
В настоящее время установлено, что свойства органических соединений образовывать те или иные внутренние комплексные соли зависят от структуры их молекул. Другими словами, для различного рода катионов имеются определенные атомные группы в органических соединениях, с которыми эти катионы вступают в химическое взаимодействие, образуя при этом характерные для них внутрикомплексные соединения. Так, например:

1. Атомные группы

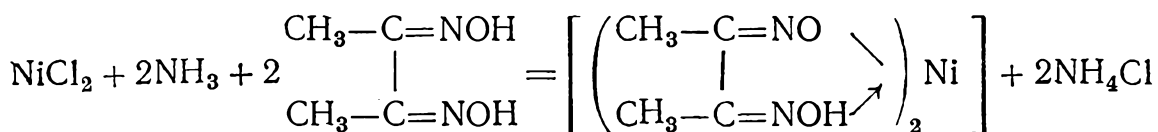


являются специфичными для катионов никеля, которые с этими группами образуют окрашенные осадки, имеющие в большинстве своем красный цвет¹.

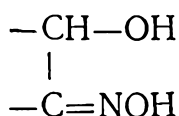
¹ Согласно исследованиям последнего времени (И. Коренман и Л. Кульберг) для Ni⁺⁺ специфической атомной группой, носящей название характерной функционально-аналитической группировки, является группировка атомов



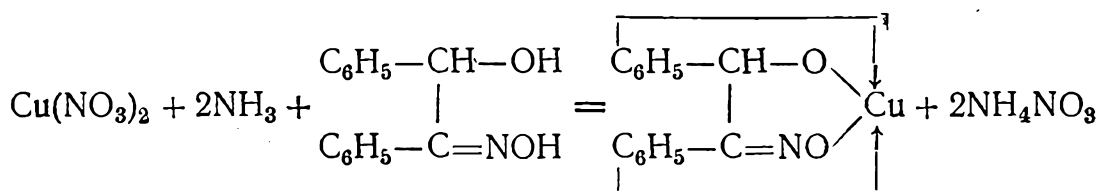
Примером органического соединения с подобной группировкой атомов служит диметилглиоксим, который с катионами никеля образует нерастворимую внутреннюю комплексную соль (диметилглиоксимин никеля) красного цвета (неэлектролит):



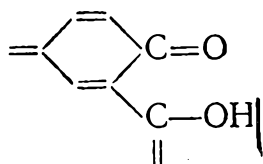
2. Для катионов меди характерной (специфической) атомной группировкой в органических соединениях является группа



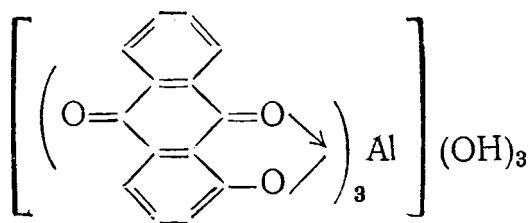
Представителем подобного рода соединений является альфа-бензоиноксим (купрон), с которым катионы меди дают осадок бензоиноксимины меди зеленого цвета (неэлектролит):



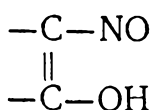
3. Для Al^{+++} характерным сочетанием является группа атомов



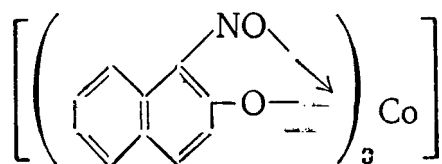
Подобную группировку содержат ализарин, пурпурин, ауринтрикарбоновая кислота (алюминон), морин и другие циклические органические соединения, которые, взаимодействуя с Al^{+++} , дают нерастворимые, так называемые «алюминиевые лаки», обладающие ярко-красной окраской, например (с ализарином):



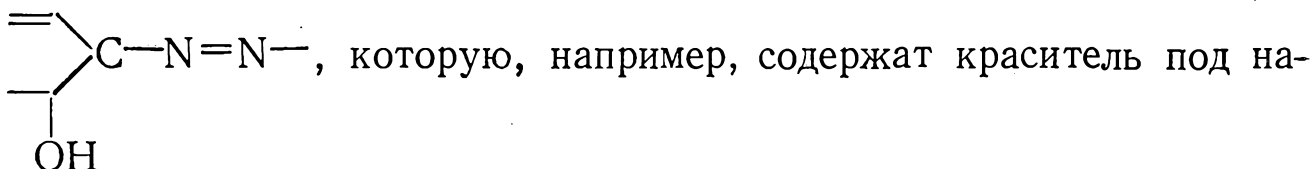
4. Для образования внутренней комплексной соли кобальта необходимой атомной группировкой служит сочетание нитрозо (NO) и гидроксильной (OH) групп:



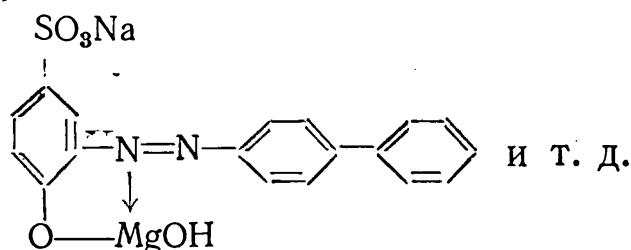
Представителем органического соединения, содержащего подобную группировку атомов, является α -нитрозо- β -нафтол, с которым Co^{++} дает характерный пурпурно-красный осадок (неэлектролит) состава:



5. Для катиона магния специфической атомной группой является:



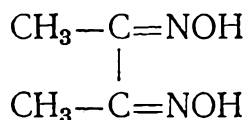
званием титановая желтая А, паранитро-бензол-азо-резорцин, паранитробензол-азо- α -нафтол и др. Строение внутренних комплексных солей магния представляется в следующем виде:



Реакции по получению внутрикомплексных солей обладают во многих случаях очень высокой чувствительностью и специфичностью, что обусловливается или малой растворимостью образующихся внутрикомплексных солей, или их окраской, или, чаще всего, тем и другим вместе. Это дало возможность широко использовать органические реактивы в аналитической химии, особенно в практике его микрохимического анализа.

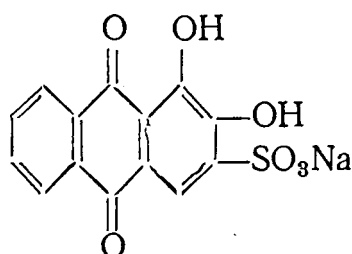
За последнее время для целей неорганического анализа наиболее широкое распространение приобрели следующие органические соединения:

1. Диметилглиоксим (реактив Чугаева)

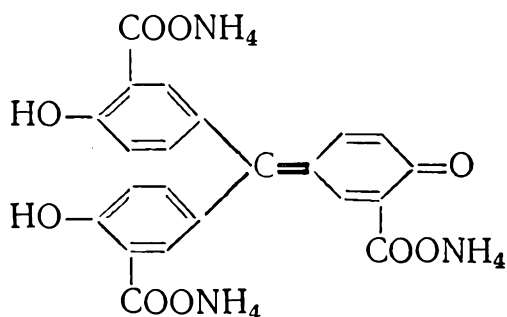


для открытия катионов никеля.

2. Ализарин S

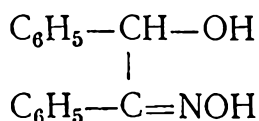


и аммиачная соль алюминона



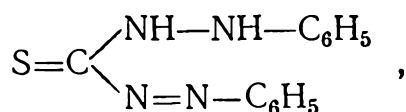
для открытия катионов алюминия.

3. Купрон (альфа-бензоиноксим)

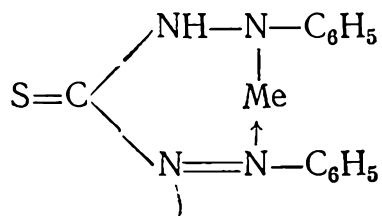


для открытия катионов меди.

4. Дитизон

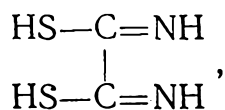


который с катионами многих тяжелых металлов дает нерастворимые внутрикомплексные соли следующего строения:

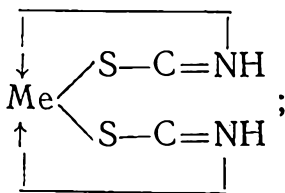


Окраска этих солей зависит от природы металла (Me), входящего в их состав, а именно: с катионом серебра Ag^+ образующаяся внутрикомплексная соль фиолетового цвета, с Pb^{2+} — кирпично-красного, с Hg^{2+} — оранжевого, с Cu^{2+} — желтовато-бурого, с Co^{2+} — пурпурно-красного цвета.

5. Рубеановодородная кислота

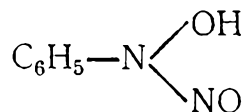


которая с ионами меди, никеля и кобальта дает окрашенные внутрикомплексные соли (рубеанаты меди, никеля и кобальта) состава

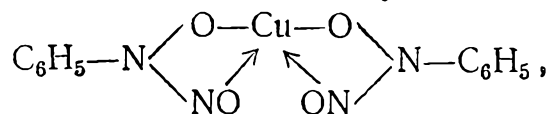


окраска полученных при этом осадков: с ионами меди — черная, никеля — сине-фиолетовая и кобальта — желтовато-бурая;

6. Купферрон (фенил-нитрозо-гидроксиламин)

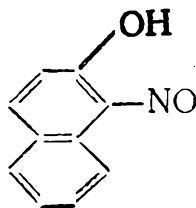


для открытия катионов меди и трехвалентного железа; с первыми из них (Cu^{++}) он образует растворяющуюся в аммиаке, с синим окрашиванием, внутреннюю комплексную соль состава:



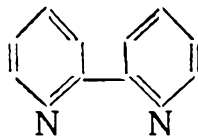
со вторым (Fe^{+++}) — осадок красного цвета.

7. α -нитрозо- β -нафтол (реактив Ильинского)



для открытия катионов кобальта, с которым этот реактив дает пурпурно-красный осадок, нерастворимый в кислотах.

8. α, α' -дипиридил



для открытия ионов двухвалентного железа, с которым этот реактив образует нерастворимую соль красного цвета.

За последнее время исследовано и рекомендовано значительное количество органических соединений для открытия других катионов и анионов.

Задачи и упражнения¹

1. Чему равны заряды комплексных ионов и комплексообразователей в следующих комплексных солях: а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, б) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, в) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, г) $\text{K}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$, д) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и е) $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.

Ответ: а) $+2, -2$; б) $-2, +4$; в) $-3, +3$; г) $-1, +1$; д) $-1, +1$; е) $-2, +2$.

2. Определить: а) концентрацию ионов цинка и б) процент распада комплексного иона в растворе аммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ при концентрации его 1 мол/л.

Ответ: а) $4 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; б) 0,4%.

3. Вычислить концентрацию каждого продукта диссоциации и распада комплексных ионов в 0,1-молярных растворах следующих комплексных солей: а) $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$, б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ и в) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Ответ: а) 0,1 г-ион/л K^+ , 0,03 г-ион/л Ag^+ , 0,06 г-ион/л NO_2^- и 0,07 г-ион/л $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$; б) 0,1 г-ион/л NO_3^- , $1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Ag^+ , $2,4 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л NH_3

¹ При решении задач константы распада соответствующих комплексных ионов необходимо взять из таблицы 9 приложения.

и $9,88 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; в) 0,1 г-ион/л K^+ , $2,9 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л, Ag^+ $5,8 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л CN^- и 0,1 г-ион/л $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

4. Через 0,1-молярный раствор $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ пропущен сероводород. Определить, будет ли образовываться осадок ZnS при концентрации S^{2-} -ионов в растворе 10^{-10} г-ион/л?

Ответ: Осадок ZnS выпадет, так как при этом произведение $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ будет значительно превышать произведения растворимости ZnS (см. табл. 6).

5. Произойдет ли разрушение комплексного иона, если к 0,01-молярному раствору $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ прилить равный объем 0,005-нормального раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$? Расчет произвести без учета гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Ответ: Разрушение $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ произойдет (выпадет осадок Ag_2S , так как при этом $[\text{Ag}^+][\text{S}^{2-}] \gg L_{\text{Ag}_2\text{S}}$).

6. В 200 мл 6-молярного раствора NH_3 растворено 1,063 г хлористого серебра AgCl . Подсчитать концентрацию различных ионов в полученном растворе.

Ответ: $7,17 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л Ag^+ , $3,71 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Cl^- , 3,71 г-ион/л $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и 5,93 г-мол/л NH_3 .

7. В каком минимальном количестве 5-нормального раствора NH_4OH растворится 0,1 г Ag_2CrO_4 ? ($\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Ответ: в 0,25 мл NH_4OH .

8. Сколько граммов бромистого серебра перейдет в раствор, если 50 г его обработать 10 миллилитрами 4-молярного раствора NH_3 ? ($\text{AgBr} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}]$).

Ответ: 25,4 г.

9. Определить концентрацию комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, если к 1 л 0,1-нормального раствора его прибавлено 0,1 моль кристаллического KJ .

Ответ: 10^{-5} г-ион/л.

Часть II

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА I

ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА КАТИОНОВ

§ 1. Методы качественного анализа катионов

Аналитические реакции, протекающие в растворах, являются реакциями между ионами. Следовательно, при качественном анализе практически определяются (обнаруживаются) не элементы вообще, а ионы. Поэтому качественный анализ разделяется на анализ (открытие, обнаружение) катионов и анализ анионов, на основании чего определяется состав вещества или смеси веществ в целом.

В качестве аналитических реакций при открытии ионов служат любые реакции, протекающие или с образованием осадка, или с изменением окраски раствора, или, наконец, с выделением какого-либо газа.

При качественном анализе катионов по технике выполнения аналитических реакций используются почти в равной мере и макро- (пробирочный) и микро- (главным образом капельный) и полумикро-аналитический методы. Выбор метода зависит от характера открываемых ионов, от количества анализируемого вещества и от наличия соответствующего оборудования в лаборатории. Принципиальная научная основа всех этих методов остается по существу одной и той же. Поэтому в данном пособии при изучении аналитических реакций на те или иные ионы рассматриваются как макро-, так и микрореакции. При практическом осуществлении открытия ионов нами будут рекомендоваться те из них, которые по своему выполнению являются наиболее простыми и по результатам анализа—наиболее надежными.

По характеру осуществления аналитических реакций при открытии того или иного вида ионов из смеси разноименных ионов различают *систематический* и *дробный ход анализа*.

Систематический или *последовательный* ход качественного анализа основан на том, что здесь производится предварительное разделение смеси ионов на отдельные группы, а затем уже из этих групп выделяется и индивидуально открывается каждый отдельный вид ионов. Другими словами, при этом ходе анализа прежде чем

производить открытие того или иного вида ионов, его вначале выделяют из смеси ионов, а затем уже обнаруживают характерной для него аналитической реакцией.

Метод дробного анализа или *дробных реакций*, или просто *дробный метод* заключается в том, что открытие каждого вида ионов производится из отдельной порции исследуемого раствора (или твердого тела), без предварительного разделения ионов на группы. Если же при открытии того или иного вида ионов раствор подвергается предварительной обработке, в виде одной-двух несложных операций для удаления из него ионов, мешающих этому открытию, — такой прием иногда называют полудробным ходом анализа или же, чаще всего, его относят тоже к дробному методу анализа.

В связи с тем, что и систематический, и дробный (совместно с полудробным) ход анализа имеют свои преимущества, мы в данном пособии будем излагать тот и другой, параллельно друг другу.

§ 2. Аналитические реакции и их чувствительность

Все методы качественного химического анализа основаны на применении так называемых аналитических реакций, в результате которых искомый элемент анализируемого вещества переходит в состав нового вещества, обладающего определенными, различными на глаз или под микроскопом внешними признаками (образование осадка и определенной формы кристаллов, окрашивание раствора и т. д.).

Однако для обнаружения того или иного вида ионов пользуются не всякой аналитической реакцией, а только той, которая является характерной или специфической для данного вида ионов.

Характерными реакциями называются такие реакции, которые с данным видом ионов образуют продукты с особо характерными внешними признаками: 1) ярко выраженной кристаллической структурой или цветом осадка, 2) совершенно отчетливым изменением окраски раствора, 3) выделением какого-либо газа и т. д.; реактивы, вызывающие подобного рода реакции, называются *характерными*.

Специфическими реакциями называются такие реакции, которые свойственны только одному виду ионов, входящему в состав данного раствора из смеси веществ. Другими словами, этот тип реакций вызывает легко наблюдаемый внешний эффект только с одним видом ионов, независимо от присутствия других ионов в анализируемом растворе. Реактивы, вызывающие эти реакции, называются *специфическими*.

Из определения указанных двух типов аналитических реакций следует, что любая специфическая реакция является в то же время и характерной для данного вида ионов, хотя количество этих реакций значительно меньше по сравнению с количеством характерных реакций.

В практике качественного анализа мокрым путем различают, кроме того, *общие* и *групповые аналитические реакции*.

Общеаналитическими реакциями называются такие реакции, в результате которых все, или большинство различного вида ионов, находящихся в данном растворе, образуют осадки или газообразные продукты реакции, или же, наоборот, в результате которых осадки, состоящие из различных веществ, по большинству своих компонентов полностью переходят в раствор или разлагаются с выделением газа. Реактивы, вызывающие подобного рода реакции, называются общими или *общеганалитическими*.

Так, например, если к раствору азотнокислых солей свинца, бария, меди, железа и других тяжелых и легких металлов прилить раствора Na_2CO_3 или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то подавляющее большинство из них образует при этом осадки карбонатов или, соответственно, железистосинеродистых солей. Следовательно, Na_2CO_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ являются *общеганалитическими* реактивами на катионы указанных металлов. *Общеганалитической* реакцией является также взаимодействие азотной или соляной кислоты с различного рода малорастворимыми гидроокисями, так как подавляющее большинство их под действием указанных кислот переходит в раствор. К *общеганалитической* реакции можно отнести и взаимодействие концентрированной серной кислоты с солями некоторых слабых и средних кислот [Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, K_2SO_3 , NaNO_2 и т. п.], так как подобные соли при этом разлагаются с выделением соответствующих газов (CO_2 , SO_2 , H_2S и т. п.).

Групповыми аналитическими реакциями называются такие реакции, в результате которых из смеси ионов небольшая их группа (3—5 видов) образует осадки или газообразные продукты или же, наоборот, в результате которых многокомпонентные осадки переходят в раствор по 3—5 своим составным частям. Реактивы, вызывающие этот тип реакций, называются *групповыми*.

Из приведенной характеристики аналитических реакций следует:

1) при определенных условиях любая общая реакция может стать групповой, а характерная—специфической;

2) почти любую общую и групповую реакцию, если она для данного вида ионов является характерной, с помощью создания определенных условий можно сделать специфической;

3) при систематическом ходе анализа обнаружение (открытие) каждого вида ионов можно производить любой характерной для них реакцией;

4) при детальном ходе анализа обнаружение каждого вида ионов производится только специфическими реакциями, в том числе и любой характерной реакцией, если она при данных условиях становится специфической.

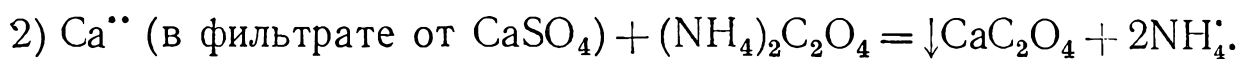
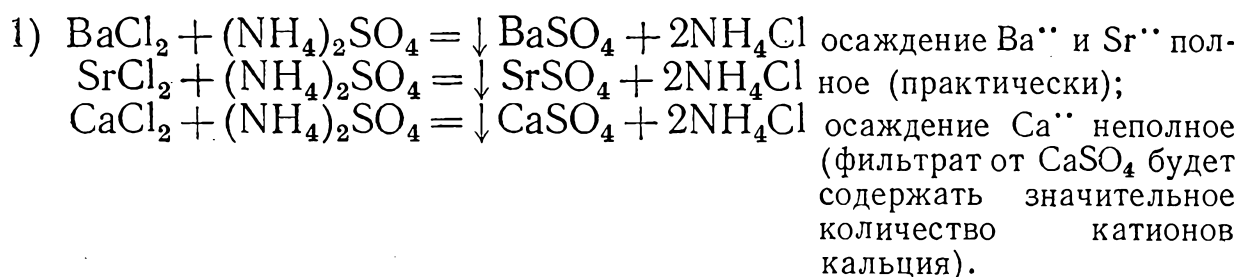
Проиллюстрируем указанное выше деление аналитических реакций и переход их из одной категории в другую несколькими примерами.

Пример 1. При взаимодействии сульфат-ионов (растворов серной кислоты и ее солей) с катионами бария, стронция и кальция образуются кристаллические осадки BaSO_4 , SrSO_4 и CaSO_4 , которые

совершенно одинаковы по цвету, а на глаз (визуально) почти не различимы друг от друга. Аналогичный внешний эффект с указанными катионами дают также карбонат- и оксалат-ионы (CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Следовательно, наблюдаемые простым глазом результаты химического взаимодействия растворов серной кислоты и ее солей, а также углекислых и щавелевокислых солей являются одинаковыми как для ионов бария, так и для ионов стронция и кальция. Эти аналитические реакции анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ на катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} и будут носить название общих реакций, а реактивы, вызывающие их,—общими реактивами; в данных условиях, т. е. когда в растворе присутствуют только ионы бария, стронция и кальция, эти реактивы будут являться и групповыми. Если же мы имеем раствор, который содержит в своем составе не только ионы бария, стронция и кальция, но и другие ионы, например катионы свинца, одновалентной ртути, железа, магния, цинка и меди, то при действии на этот раствор указанными реактивами [H_2SO_4 , Na_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$] получим несколько иной внешний эффект, а именно: а) серная кислота образует белые, почти одинаковые по виду осадки только с катионами бария, стронция, кальция и свинца; б) углекислый натрий дает белый осадок со всеми указанными катионами; в) щавелевокислый аммоний образует аналогичный по внешнему виду осадок с большинством из них. Следовательно, углекислый натрий и щавелевокислый аммоний при этих условиях следует рассматривать уже как общие реактивы, так как они вызывают одинаковую аналитическую реакцию (выпадение осадка) или со всеми, или с большинством катионов данного раствора. Серная же кислота (вернее, сульфат-ион SO_4^{2-}) и при этих условиях остается групповым реактивом для ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Pb^{2+} , а в отсутствии ионов свинца—только для Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} , так как она осаждает из смеси различного рода ионов только небольшую их группу.

Пример 2. Рассмотрим взаимодействие сернокислого и щавелевокислого аммония только с катионами бария, стронция и кальция. Как уже было отмечено, эти реактивы являются общими для указанной группы катионов. Однако отличительной особенностью их является то, что сернокислый аммоний (ионы SO_4^{2-}) осаждает катионы бария и стронция из раствора практически полностью, а катионы кальция—не полностью¹. Наоборот, при взаимодействии щавелевокислого аммония с этими катионами наиболее полно (практически полностью) переходят в осадок только катионы кальция, а катионы бария и стронция, хотя и в малом количестве, но остаются не осажденными. Таким образом, если на раствор, содержащий катионы бария, стронция и кальция, подействовать вначале сернокислым аммонием и полученный при этом осадок отфильтровать, то в фильтрате будет содержаться некоторое количество ионов кальция, которые из него могут быть обнаружены щавелевокислым аммонием.

¹ После взаимодействия $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с раствором, содержащим ионы кальция, последние всегда остаются в растворе в количестве не менее 0,01 г-ион/л.



Таким образом, щавелевокислый аммоний при этих условиях становится характерным реактивом для ионов кальция. Характерная особенность этого реактива по отношению к ионам кальция заключается прежде всего в том, что при помощи его можно открывать ничтожно малые концентрации этих ионов; образующийся при этом осадок CaC_2O_4 имеет кристаллическое строение. Кроме того, щавелевокислый аммоний в присутствии целого ряда и других катионов (калия, натрия, цинка, алюминия, железа, никеля, кобальта) образует осадок только с катионами кальция. Отсюда следует вторая характерная особенность щавелевокислого аммония по отношению к ионам кальция, которая состоит в том, что последние обнаруживаются при помощи этого реактива в присутствии многих других ионов. В этом случае щавелевокислый аммоний становится по отношению к Ca^{++} специфическим реактивом.

Пример 3. Кислый фосфорнокислый натрий образует аморфные (по внешнему виду) осадки соответствующих фосфорнокислых солей почти со всеми катионами. Следовательно, Na_2HPO_4 является общим реактивом для большинства катионов. Однако в присутствии NH_4OH и NH_4Cl ионы магния с PO_4^{3-} образуют мелкокристаллический осадок NH_4MgPO_4 , в то время как форма и состав осадков, образуемых при этом другими катионами, остается такой же, как и в отсутствии $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Следовательно, кислый фосфорнокислый натрий в присутствии аммиака и хлористого аммония является реактивом, характерным на катионы магния и, если из данного раствора удалить все катионы (за исключением магния), образующие осадок с Na_2HPO_4 , то в этом растворе ионы магния легко (визуально) обнаруживаются при помощи указанной характерной реакции.

Пример 4. Железистосинеродистый калий дает осадок с большинством катионов. Однако эти осадки имеют различные окраски: с трехвалентными катионами железа — темно-синего цвета, с ионами меди — красно-коричневого, с никелем и кобальтом — зеленого, с катионами остальных элементов — белого цвета. Следовательно, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ является общим реактивом для многих катионов, а для катионов железа и меди он является характерным, так как с ионами этих металлов он образует осадки такого цвета, каждый из которых является особо отличным от окраски всех остальных осадков. Если на раствор, содержащий в очень небольших концентрациях смесь различных ионов (особенно в присутствии Cu^{++}), действовать железистосинеродистым калием в присутствии соляной кислоты, то осадка при этом не образуется, а трехвалентное железо дает темно-синюю окра-

ску раствора. Следовательно, в этих условиях взаимодействие $K_4[Fe(CN)_6]$ с Fe^{+++} является уже не только характерным, но и специфическим.

Все аналитические реакции, в том числе характерные и специфические, обладают определенной чувствительностью. Чувствительность реакции характеризуется двумя взаимно связанными показателями: открываемым минимумом и предельным разбавлением или предельной концентрацией анализируемого раствора.

Открываемым минимумом (C_{min}) называется наименьшее количество данного вещества, или иона, которое может быть обнаружено при помощи данного реактива в минимальном количестве его раствора. Выражается открываемый минимум через величину γ (гамма), которая равна одной тысячной миллиграмма, или одной миллионной грамма:

$$\gamma = 10^{-3} \text{ мг} = 10^{-6} \text{ г.}$$

В связи с тем, что минимальное количество раствора, из которого обнаруживается тот или иной ион, зависит от аналитического приема, величина открываемого минимума также будет зависеть от того, каким методом производится это определение с точки зрения техники выполнения анализа. Так, например, для наблюдения результатов анализа под микроскопом минимальный объем раствора равен около 0,01 мл, при капельной реакции — 0,03 — 0,05 мл, при полумикро-реакции 0,5 — 1,0 мл, а при макрореакции (пробирочный анализ) 3 — 5 мл.

Предельным разбавлением или *предельной концентрацией* называется та наименьшая концентрация данного вещества или иона в растворе, при которой еще возможно наблюдать результаты внешнего эффекта данной реакции. Определяется предельное разбавление ($C_{разб}$) отношением единицы веса (1 вес. части) открываемого иона к весу или практически к объему растворителя, а предельная концентрация ($C_{пред}$) — концентрацией его (в мг) в 1 л раствора.

Так, например, открываемый минимум (C_{min}) катионов меди Cu^{++} при помощи аммиака¹ при капельном методе равен 0,2 γ . Это означает, что если взять одну каплю раствора какой-либо соли меди ($CuSO_4$ и т. д.) и подействовать на нее аммиаком, то лазурно-синее окрашивание этой капли можно наблюдать только в том случае, если в ней содержится не менее 0,2 γ ($0,2 \cdot 10^{-3}$ мг) ионов меди.

Если принять объем капли раствора, равный 0,05 мл, то отсюда предельная концентрация ($C_{пред}$), или, что то же, минимальная открываемая концентрация ионов меди в растворе, определится:

$$C_{пред} = \frac{0,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{0,05} = 4 \text{ мг/л } Cu^{++}$$

¹ Катионы двухвалентной меди с избытком аммиака образуют растворимую медно-аммиачную комплексную соль $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, обладающую интенсивной окраской лазурно-синего цвета.

или предельное разбавление:

$$C_{\text{разб}} = \left(\frac{4}{1000} \right) \text{ г Cu}^{++} : 1000 \text{ мл H}_2\text{O}$$

или

$$C_{\text{разб}} = 1:250\,000.$$

Из этого примера следует, что между значениями открываемого минимума, предельной концентрацией и пределом разбавления имеется следующая зависимость:

$$C_{\text{пред}} = \frac{C_{\text{min}}}{v} \text{ мг/л} \quad (26)$$

и

$$C_{\text{разб}} = 1 : \frac{10^6}{C_{\text{пред}}} \quad (26a)$$

или

$$C_{\text{разб}} = 1 : \frac{10^6 v}{C_{\text{min}}}, \quad (26b)$$

где C_{min} — открываемый минимум данного вещества или иона, выраженный в γ ; и v — минимальный объем раствора, в котором обнаруживается этот ион данным реактивом.

Если данный вид ионов обнаруживается тем или иным реактивом в виде осадка, то предельная концентрация его, а следовательно, и открываемый минимум будут соответствовать произведению растворимости этого осадка. Так, например, произведение растворимости AgJ равно $1,5 \cdot 10^{-16}$ (см. приложение, табл. 6). Отсюда концентрация ионов серебра в насыщенном растворе AgJ составит $1,2 \cdot 10^{-8}$ г-ионов, или $1,2 \cdot 10^{-8} \cdot 107,9 = 1,3 \cdot 10^{-6}$ г в литре. Следовательно, твердая фаза йодистого серебра AgJ начнет формироваться в том случае, когда концентрация ионов серебра Ag^+ в растворе будет превышать указанную их концентрацию. Однако заметное на глаз образование осадка AgJ можно наблюдать лишь при условии, если концентрация Ag^+ будет по крайней мере в 2—4 раза выше, чем $1,3 \cdot 10^{-6}$ г/л. Примем ее равной $5 \cdot 10^{-6}$ г/л. Отсюда предельная концентрация и предел разбавления ионов серебра при открытии их йодистым калием определяется:

$$C_{\text{пред}} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3 = 0,005 \text{ мг/л},$$

$$C_{\text{разб}} = 1 : \frac{10^6}{0,005}, \text{ или } 1 : 200\,000\,000.$$

Открываемый же минимум Ag^+ в капле раствора равен ($v = 0,05 \text{ мл}$):

$$C_{\text{min}} = 0,05 \cdot 0,005 = 0,00025 \gamma \text{ (или } 0,25 \text{ мг)},$$

а при пробирочном методе анализа ($v = 5 \text{ мл}$):

$$C_{\text{min}} = 5 \cdot 0,005 = 0,025 \gamma.$$

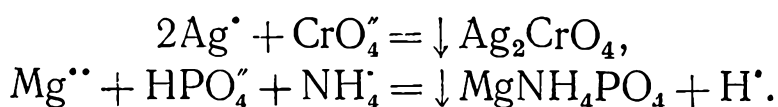
Таким образом, предельная концентрация открываемого иона и величина произведения растворимости (L) образующегося осадка при взаимодействии этого иона с данным реактивом будут взаимосвязаны следующим уравнением:

$$C_{\text{пред}} = (\alpha \cdot 10^3 \cdot A \sqrt[n]{L}) \text{ мг/л}, \quad (27)$$

где n — количество положительных и отрицательных ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы данного труднорастворимого соединения (осадка),

A — атомный вес элемента, образующего открываемые ионы,
 α — коэффициент повышения концентрации насыщенного раствора данного труднорастворимого соединения, который зависит от природы реактива и среды, из которой производится осаждение; практически α = от 2 до 4 и выше.

Пользуясь этим уравнением, подсчитаем предельную концентрацию, предел разбавления и открываемый минимум для катионов серебра при осаждении их хромовокислым калием K_2CrO_4 и для катионов магния — при осаждении их кислым фосфорнокислым натрием Na_2HPO_4 в присутствии аммиака и хлористого аммония:



Произведения растворимости образующихся при этих реакциях осадков соответственно равны:

$$L_{Ag_2CrO_4} = 9 \cdot 10^{-12}$$

и

$$L_{MgNH_4PO_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}.$$

n для Ag_2CrO_4 и для $MgNH_4PO_4$ равно трем ($Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$; $MgNH_4PO_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$; $A_{Ag} = 107,9$, $A_{Mg} = 24,3$).

Подставляя эти значения α , n и A в уравнение (27), получим:

1) для катионов серебра (примем $\alpha = 2,2$):

$$C_{\text{пред}} = 2,2 \cdot 10^3 \cdot 107,9 \sqrt[3]{9 \cdot 10^{-12}} = 50 \text{ мг/л};$$

$$C_{\text{разб}} = 1 : \frac{10^6}{50}, \text{ или } 1 : 20\,000;$$

$$C_{\text{min}} = 0,05 \cdot 50 = 2,5 \text{ } \gamma \text{ (для капельного метода);}$$

2) для катионов магния (примем $\alpha = 2,0$):

$$C_{\text{пред}} = 2,0 \cdot 10^3 \cdot 24,3 \sqrt[3]{250 \cdot 10^{-15}} = 3 \text{ мг/л};$$

$$C_{\text{разб}} = 1 : \frac{10^6}{3}, \text{ или } 1 : 330\,000;$$

$$C_{\text{min}} = 0,05 \cdot 3 = 0,15 \text{ } \gamma \text{ (для капельного метода).}$$

Чувствительность некоторых реактивов на изучаемые в данном курсе катионы даны при рассмотрении их характерных реакций.

§ 3. Деление катионов на аналитические группы

В предыдущем параграфе упоминалось о том, что те общие реактивы, которые с определенной, небольшой группой ионов из их общей смеси образуют осадки, называются групповыми реактивами. Следовательно, если у нас имеется раствор, содержащий в своем составе большое количество катионов, то при помощи последовательного действия на эту смесь групповыми реактивами все катионы могут быть выделены из нее в виде отдельных групп. По этому признаку, т. е. по признаку тождественного отношения катионов к групповым реактивам, все они в практике качественного анализа делятся на аналитические группы.

Таким образом, *аналитической группой* катионов при химическом анализе называется такая их группа, которая с определенным реактивом при определенных условиях дает тождественные аналитические реакции. Следовательно, при помощи этих реакций имеется возможность выделить определенную группу катионов из общей их смеси. Отсюда вполне естественно, что деление катионов на аналитические группы зависит от тех веществ, которые применяются в качестве групповых реактивов. Наиболее распространенным делением катионов на аналитические группы является отношение их к сульфид- и карбонат-ионам (табл. 7). Подобная классификация носит название *сульфидной* (сероводородной) *систематикой* катионов, а систематический метод анализа по этой классификации называется *сероводородным методом*. Эта классификация и метод были предложены в конце XVIII в. Бергманом, усовершенствовались в начале XIX в. Берцелиусом, Фрезениусом, Розе и другими химиками и получили окончательное научное обоснование и завершение в работах Н. А. Меншуткина (1871). Хотя эта систематика и метод анализа катионов существуют свыше 100 лет и являются общепринятыми в большинстве учебных заведений, однако они имеют ряд недостатков как методического, так и практического порядка¹.

Предлагались и другие принципы деления катионов на аналитические группы, например: отношение их к фосфат- и карбонат-ионам, отношение к хлор-иону, карбонат-иону и едким щелочам и т. д. Однако классификация катионов по признаку аналитических реакций с этими групповыми реактивами и ход их анализа по этой систематике для учебных целей оказались неприемлемыми и практически себя не оправдали.

В настоящем пособии все катионы, изучаемые по программе педвузов, классифицируются по признаку их аналитических реакций с важнейшими минеральными кислотами и щелочами (см. табл. 8).

Подобное деление катионов на аналитические группы называется *кисотно-щелочной* классификацией или *кисотно-щелочной систематикой*, а метод анализа — *кисотно-щелочным*. Эта систематика

¹ Более подробно об этих недостатках классического метода см. «Учебные записки» МГПИ имени В. И. Ленина, вып. 44 и 51, 1947.

Деление катионов на аналитические группы
при сульфидной классификации (*n* означает подгруппу)

Характеристика группы	Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды нерастворимы в воде		
	Углекислые соли растворимы в воде ¹	Углекислые соли нерастворимы в воде	Сульфиды (или гидроокиси), образующиеся действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	
				Сульфиды нерастворимы в многосернистом аммонии	Сульфиды растворимы в многосернистом аммонии
Группа и наименование катионов	Первая группа $1n: \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ $2n: \text{Mg}^{++}$	Вторая группа $\text{Ba}^{++}, \text{Sr}^{++}, \text{Ca}^{++}$	Третья группа $1n: \text{Al}^{+++}, \text{Cr}^{+++}, \text{Fe}^{+++}$ $2n: \text{Fe}^{++}, \text{Mn}^{++}, \text{Zn}^{++}$ $3n: \text{Co}^{++}, \text{Ni}^{++}$	Четвертая группа $1n: \text{Ag}^+, \text{Pb}^{++}, \text{Hg}_2^{++}$ $2n: \text{Hg}^{++}, \text{Cd}^{++}, \text{Cu}^{++}, \text{Bi}^{+++}$	Пятая группа $\text{As}^{+++}, \text{As}^{+}, \text{Sb}^{+++}, \text{Sb}^{+}, \text{Sn}^{++}, \text{Sn}^{+}$
Групповой реактив	Не имеется	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в аммиачной среде	HCl —для осаждения первой подгруппы и H_2S —в соляно-кислой среде—для второй подгруппы и пятой группы	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$
Характер получаемых соединений при действии группового реактива	—	Осадок $\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3$	Осадок $1n: \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Fe}_2\text{S}_3;$ $2n: \text{FeS}, \text{MnS}, \text{ZnS};$ $3n: \text{CoS}, \text{NiS}$	Осадок $1n: \text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2;$ $2n: \text{HgS}, \text{CdS}, \text{CuS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$	Раствор (фильтрат) $(\text{NH}_4)_2 \text{SnS}_3$ $(\text{NH}_4)_3 \text{SbS}_4$ $(\text{NH}_4)_3 \text{AsS}_4$

¹ Некоторые авторы относят катионы магния ко второй группе катионов в виде отдельной подгруппы, так как углекислый магний растворим только в присутствии хлористого аммония.

Деление катионов на аналогичные группы при кислотно-щелочной классификации

Характеристика группы	Хлориды, сульфаты и гидроокиси растворимы в воде	Хлориды нерастворимы в воде	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах	Амфотерные: гидроокиси растворимы в избытке едкой щелочи	Гидроокиси нерастворимы в избытке едкой щелочи	Аммиакаты: гидроокиси растворимы в избытке аммиака
Группа и наименование катионов	Первая группа K^+, Na^+, NH_4^+	Вторая группа Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	Третья группа $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, (Pb^{2+})$	Четвертая группа $Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, (Sb^{3+}, Sb^{5+})$	Пятая группа $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	Шестая группа $Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$
Групповой реактив	Не имеется	Разбавленная HCl	Разбавленная H_2SO_4	Избыток едкой щелочи	Избыток раствора аммиака	
Характер получаемых соединений	—	Осадок $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Осадок $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4, (PbSO_4)$	Фильтрат $AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}$	Осадок $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Bi(OH)_3, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Sb(OH)_3, H_3SbO_4$	Фильтрат $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_4]^{2+}, [Ni(NH_3)_4]^{2+}$

и метод анализа катионов приняты учебной программой по аналитической химии для педвузов, так как в методическом и практическом отношении они имеют значительные преимущества перед сульфидной классификацией и сероводородным методом анализа.

Как следует из наименования этой систематики катионов, в основу деления их на аналитические группы положены главнейшие свойства элементов, находящихся в форме катионов, как-то: отношение их к основным минеральным кислотам (соляной и серной), т. е. свойства их вступать в обменное разложение с важнейшими кислотными остатками, и отношение их к едким щелочам и аммиаку, т. е. свойства их образовывать типичные гидроокиси, или свойства амфотерности этих гидроокисей, или же свойства их образовывать с аммиаком комплексные ионы. В соответствии с этим при указанной систематике все катионы делятся на 6 аналитических групп, а именно:

1) *катионы, не имеющие группового реактива* (первая группа—калий, натрий и аммоний), характеризуются тем, что с минеральными кислотами и щелочами они осадка не образуют, т. е. их хлористые и сернокислые соли, а также гидраты окисей растворимы в воде;

Катионы
группы
кислот

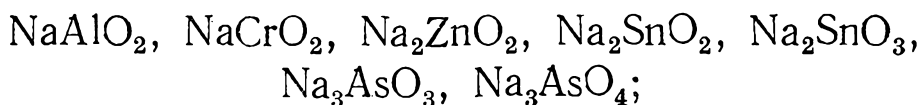
2) *катионы группы соляной кислоты* (вторая группа—серебро, свинец и одновалентная ртуть), которые характеризуются тем, что с разбавленной HCl они образуют осадок хлоридов:



3) *катионы группы серной кислоты* (третья группа—барий, стронций и кальций) характеризуются тем, что с разбавленной серной кислотой они образуют осадок сульфатов:



4) *катионы амфотерных гидроокисей* (четвертая группа—алюминий, хром, цинк, олово, мышьяк), которые характеризуются тем, что с избытком едкой щелочи они образуют растворимые щелочные соли:



Катионы
группы
щелочей

5) *катионы типичных гидроокисей* (пятая группа—железо, магний, марганец, висмут, сурьма), которые характеризуются нерастворимостью их гидроокисей ни в сильных, ни в слабых щелочах;

6) *катионы—комплексобразователи аммиакатов* (шестая группа—никель, кобальт, медь, кадмий и двухвалентная ртуть) характеризуются растворимостью их гидроокисей в растворе аммиака, с образованием комплексных солей—аммиакатов (см. табл. 8)¹

Примечания. 1. При данной классификации катионы сурьмы принципиально должны быть отнесены не к пятой, а к четвертой группе, так как гидроокись сурьмы также обладает амфотерными свойствами. Однако вследствие того, что в практических условиях ведения качественного анализа гидроокись сурьмы в щелочах растворяется с большим трудом, мы катионы сурьмы относим к пятой группе.

2. При этой классификации катионы свинца также могут быть отнесены к третьей и четвертой группам, так как с H_2SO_4 они образуют осадок PbSO_4 , а с избытком едкой щелочи—растворимые плюмбиты. Кроме того, катионы

¹ Растворимая комплексная соль ртути образуется только с концентрированным раствором аммиака или с разбавленным при нагревании; точный состав этой соли не установлен.

серебра и цинка здесь могут быть отнесены к шестой группе, так как с избытком аммиака они также образуют растворимые комплексные соли, аналогично катионам меди, никеля и другим катионам этой группы. Однако исходя из установленной последовательности обработки анализируемых растворов кислотами и щелочами ($\text{HCl}—\text{H}_2\text{SO}_4—\text{NaOH}—\text{NH}_4\text{OH}$), указанные катионы переходят в соответствующие этим реактивам аналитические группы. При этом все катионы распределяются по группам более или менее равномерно, что облегчает практическое выполнение химического анализа и дает возможность более углубленно изучить важнейшие химические свойства элементов.

§ 4. Общие методические указания при открытии катионов

В § 2 было указано, что каждый вид катионов открывается из раствора, содержащего смесь разноименных катионов, при помощи таких аналитических реакций, а следовательно, и реактивов, которые для данного вида катионов являются характерными, а для тех условий, которые соблюдаются при их обнаружении, кроме того, и специфическими.

При открытии каждого катиона используются или систематический, или дробный ход анализа, или тот и другой вместе. Как это следует из характеристики того и другого хода анализа (см. § 1 настоящей главы), при систематическом ходе анализа все катионы вначале при помощи обработки их в определенной последовательности групповыми реактивами разделяются на группы, а затем уже из состава этих групп каждый вид катионов выделяется и открывается характерными реакциями в индивидуальном порядке. Другими словами, при этом ходе анализа характерные реакции для открытия данного вида катионов используются в отсутствии всех или почти всех других катионов. При дробном же анализе характерные реакции на каждый вид катионов используются в отсутствии не всех, а только мешающих этому открытию катионов. Следовательно, при дробном анализе открытие катионов производится специфическими реакциями, в качестве которых при определенных условиях может служить и любая характерная реакция. Поэтому любой вид катионов можно открыть дробными реакциями из какой угодно смеси разноименных катионов. Для этого лишь требуется:

- 1) знать, какие катионы в этой смеси мешают открытию интересующих нас катионов при использовании данной характерной на них реакции;

- 2) найти наиболее рациональный способ удаления этих катионов из раствора.

Практика показывает, что открытие каждого вида катионов из их смеси систематическим ходом анализа и дробными реакциями имеет свои или методические, или практические преимущества.

Поэтому наряду с систематическим ходом анализа нами в данном учебнике излагается также методика открытия катионов при помощи дробных реакций.

Перед решением контрольных задач учащийся должен:

- 1) научиться четко производить общеподобные и харак-

терные реакции на каждый катион с соблюдением всех необходимых условий при проведении этих реакций;

2) производить характерные реакции на каждые одноименные катионы в том случае, если они находятся в растворе: а) только одни, б) в присутствии не мешающих их открытию других катионов и в) после удаления из раствора катионов, мешающих открытию данного катиона;

3) из растворов, содержащих катионы, мешающие открытию данных катионов уметь: а) добиваться полноты их осаждения и б) производить проверку этой полноты осаждения;

4) вести в рабочей тетради четкую и ясную запись в молекулярной и ионной форме уравнения каждой производимой аналитической реакции с подробным описанием получаемого при этом внешнего эффекта (цвет и форма осадка, изменение цвета раствора, быстрое или медленное появление осадка и т. д.).

Для правильного выбора и осуществления дробных реакций при открытии катионов этим путем очень важным и совершенно необходимым условием является умение «читать» таблицы реакций на изучаемые катионы, т. е. умение обоснованно выбирать те реакции для открытия каждого вида катионов, которые с учетом их чувствительности не требуют удаления других катионов из раствора; если же при данных условиях подобных аналитических реакций не имеется, то необходимо научиться по этим таблицам выбирать такой реактив, который практически удаляет из раствора все мешающие ионы с наименьшей затратой времени и с наименьшим количеством производимых при этом операций.

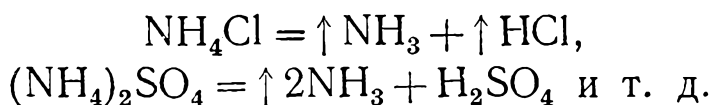
Так, например, из смеси катионов K^+ , Na^+ , Ba^{++} и Sr^{++} требуется открыть ионы калия. Для открытия пользуемся кислым виннокислым натрием, с которым ионы калия в нейтральной среде дают белый, мелкокристаллический осадок $KHC_4H_4O_6$.

При этом известно (а это следует из таблицы реакций—см. табл. 14, стр. 245), что ионы натрия с этим реактивом осадка не дают, а ионы Ba^{++} и Sr^{++} аналогично ионам K^+ образуют белые осадки. Отсюда делаем вывод, что для открытия K^+ из этой смеси необходимо Ba^{++} и Sr^{++} удалить. Это удаление можно производить при помощи Na_2CO_3 или Na_2SO_4 (см. ту же таблицу), так как тем и другим реактивом ионы Ba^{++} и Sr^{++} осаждаются в такой степени, что после этого они в растворе уже не мешают открытию ионов калия. Наиболее выгодно производить удаление этих ионов при помощи сернокислого натрия, так как при этом сохраняется нейтральная среда раствора, что является одним из постоянных условий при открытии ионов калия (см. реакции катионов калия, стр. 208). Если же осаждение Ba^{++} и Sr^{++} производить раствором Na_2CO_3 , то этим мы будем создавать щелочную среду раствора, которую затем перед открытием калия следует нейтрализовать, т. е. производить дополнительную операцию; при этом раствор становится более разбавленным, что может вызвать трудности при открытии ионов калия.

ГРУППА КАТИОНОВ, НЕ ИМЕЮЩИХ ГРУППОВОГО РЕАКТИВА (первая аналитическая группа: K^+ , Na^+ и NH_4^+)

§ 5. Общая характеристика группы

Почти все соли калия, натрия и аммония, а также их гидраты окисей растворимы в воде. При этом растворимость гидратов окисей, а также всех средних солей и в особенности солей минеральных кислот калия, натрия и аммония очень велика. Поэтому K^+ , Na^+ и NH_4^+ в кислых и щелочных растворах осадков не образуют и открытие их в виде осадков должно производиться только в нейтральных средах. Кроме того, эти свойства катионов калия, натрия и аммония указывают на то, что аналитических реакций, вызывающих выпадение их в осадок, очень немного. Хорошая растворимость указанных солей калия, натрия и аммония обуславливает также отсутствие для них общепаналитических и групповых реактивов. Следовательно, каждый из этих катионов можно обнаружить или в присутствии двух остальных, или же при удалении только одного из них. Все соли аммония, в отличие от солей остальных металлов, в том числе калия и натрия, при сильном нагревании в сухом виде разлагаются с выделением газообразного аммиака¹.

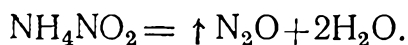


Этим свойством солей аммония пользуются для удаления NH_4^+ -ионов из растворов аммонийных солей, а именно: если раствор, содержащий NH_4^+ , выпарить и полученный при этом сухой остаток подвергнуть слабому прокаливанию, то находящиеся в этом остатке соли аммония будут разлагаться с выделением NH_3 .

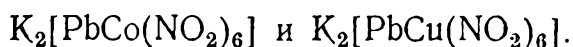
§ 6. Реакции катионов калия

Наиболее употребительными и общедоступными аналитическими реакциями для обнаружения катионов калия являются: 1) образование сравнительно малорастворимого в воде кислого виннокислого (гидротартрата) калия $KHC_4H_4O_6$; 2) образование труднорастворимых двойных комплексных солей: а) кобальтинитрита (гексанитрокобальтиата) калия-натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, б) кобальтонитрита калия-свинца $K_2Pb[Co(NO_2)_6]^2$ и в) купронитрита калия-свинца $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]^2$; 3) образование труднорастворимой внутрикомп-

¹ За исключением нитрита аммония, который при этом разлагается с выделением закиси азота:



² Отдельные авторы полагают, что эти соли являются тройными $K_2PbCo(NO_2)_6$ и $K_2PbCu(NO_2)_6$; другие авторы считают, что состав их отвечает формулам сложных комплексов:



лексной соли с дипикриламином (гексанитродифениламином), состава $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ и 4) окрашивание пламени горелки в фиолетовый цвет.

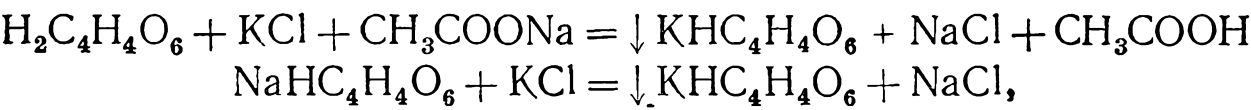
Предельная концентрация и открываемый минимум для обнаружения катионов калия в виде указанных осадков показаны в таблице 9, из которой следует, что первая реакция (образование $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) является наименее чувствительной на ионы калия.

Т а б л и ц а 9

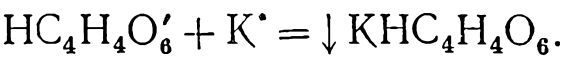
Предельные концентрации и открываемый минимум
для катионов калия

Реакция	Предельная открываемая концентрация ионов калия в мг/л	Открываемый минимум		Предельное разбавление
		капельным методом	пробирочным методом	
1. Образование осадка $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	500	25γ	2500γ	1 : 2000
2. Образование осадков комплексных и внутрикомплексных солей калия	от 6,5 до 13,5 (в среднем 10 мг/л)	0,5γ	50γ	1 : 100 000
3. Окрашивание пламени	0,01	—	—	1 : 10 ⁸

1. Винная (виннокаменная) кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ¹ и кислый виннокислый натрий $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ осаждают ионы калия из нейтральных растворов в виде очень мелких кристаллов гидротартрата калия:



или в ионной форме:

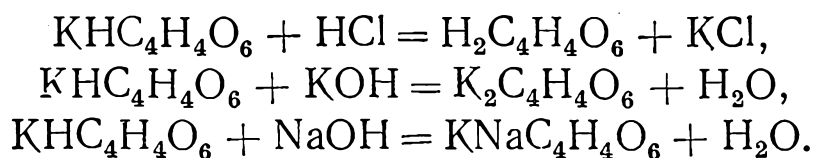


Гидротартрат калия представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в минеральных кислотах и щелочах, но малорастворимое в воде и в органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.). Однако повышение температуры значительно увеличивает растворимость гидротартрата калия и в воде, и в органических кислотах. При растворении его в минеральных кислотах образуется винная кислота, а в щелочах — средняя соль или соот-

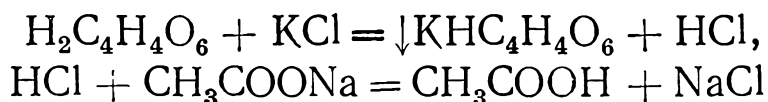
¹ Винная кислота двухосновна; она имеет следующую структурную формулу:

$$\begin{array}{c} \text{HSO}_3\text{H} - \text{COOH} \\ | \\ \text{HSO}_3\text{H} - \text{COOH} \end{array}$$

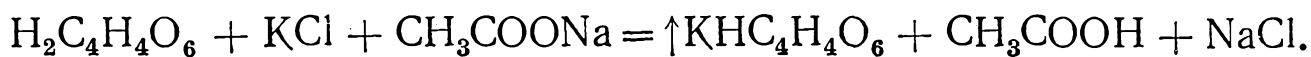
ветственно двойная соль этой кислоты, которые в воде хорошо растворимы:



В связи с тем, что при взаимодействии ионов калия с винной кислотой образуется свободная минеральная кислота и поэтому создается кислая среда раствора, эту реакцию следует проводить в присутствии уксуснокислого натрия. Последний, вступая в обменное разложение с образующейся при реакции минеральной кислотой, нейтрализует ее и тем самым создает уксуснокислую среду, в которой осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ нерастворим:



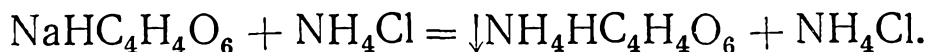
или суммарно:



Таким образом, при изучении химического взаимодействия катионов калия с кислым виннокислым натрием или винной кислотой необходимо соблюдать следующее неперемное условие: *реакцию вести на холоду и в нейтральной среде*; если при этом оказывается, что среда, из которой необходимо обнаружить ионы калия, кислая, ее нейтрализуют едким натром (по лакмусу), если же щелочная, — нейтрализуют кислотой (лучше уксусной).

Из очень разбавленных растворов солей калия осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ не образуется, так как растворимость его выходит за пределы практически нерастворимых осадков¹. Поэтому при открытии ионов калия этой реакцией из такого рода растворов их предварительно следует сконцентрировать упариванием. Следует, кроме того, иметь в виду, что для образования кристаллов $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ требуются центры кристаллизации; самопроизвольная же кристаллизация этой соли происходит с трудом, вследствие чего довольно часто даже из концентрированных растворов выпадение осадка $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ не наблюдается. Поэтому для ускорения этого процесса необходимо опустить в жидкость стеклянную палочку и слегка потереть ею о стенки пробирки. Это вызывает механический отрыв от палочки и стенок незаметных глазом частичек стекла, которые и служат начальными центрами кристаллизации гидротартрата калия.

Кроме катионов калия с $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, совершенно одинаковые по внешнему виду осадки образуют также и катионы аммония:

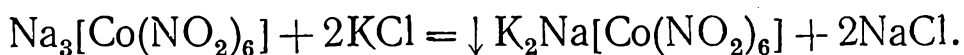


¹ Напомним, что практически нерастворимые соединения имеют произведение растворимости не выше 10^{-8} мол/л.

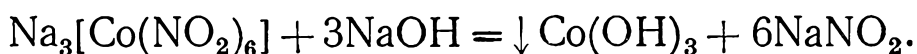
Кроме того, с этими реактивами аналогичные осадки дают также большинство катионов двухвалентных металлов (Ba^{++} , Ca^{++} , Fe^{++} и т. д.) и почти все катионы трехвалентных металлов.

Следовательно, открытие катионов калия этой реакцией можно производить только при отсутствии в анализируемом растворе аммония и большинства двух- и трехзарядных катионов.

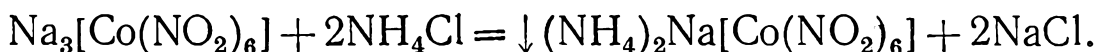
2. Кобальтинитрит натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ с катионами калия образует желтый кристаллический осадок двойной комплексной соли кобальтинитрита калия-натрия:



Осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в слабых кислотах нерастворим. Поэтому указанную реакцию при обнаружении ионов калия можно производить и в слабокислой среде. Однако в щелочной среде открытие катионов калия этой реакцией производить нельзя, так как кобальтинитрит натрия со щелочами также вступает в химическое взаимодействие с образованием темно-бурого осадка гидрата окиси кобальта:



Ионы аммония с кобальтинитритом натрия также образуют желтый осадок, аналогичный кобальтинитриту калия-натрия.



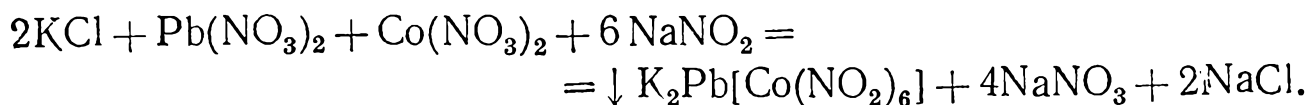
Из других катионов с этим реактивом образуют осадки только следующие катионы: серебра и одновалентной ртути—желтые осадки, свинца, олова и висмута—белые и двухвалентного железа—бурый осадок. Следовательно, при отсутствии в анализируемом растворе катионов NH_4^+ , Ag^+ , Hg_2^{++} , Sn^{++} , Bi^{+++} и Fe^{++} кобальтинитрит натрия может быть использован как специфический реактив на катионы калия.

Реакция катионов калия с кобальтинитритом натрия довольно чувствительна. К 2—3 мл раствора, содержащего катионы калия, достаточно прилить 2—3 капли кобальтинитрита натрия, чтобы из раствора немедленно выпал желтый осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Катионы калия образуют аналогичные труднорастворимые кристаллические двойные комплексные соли черного или коричневого цвета также с кобальтонитритом натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и купронитритом натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Результаты этих реакций лучше наблюдать под микроскопом или через лупу с сильным увеличением. Практически их следует проводить следующим образом.

а) С кобальтонитритом натрия-свинца. На предметное стекло наносится капля анализируемого раствора и над слабым пламенем упаривается досуха. Полученное при этом пятно сухого остатка смачивается каплей разбавленной соляной или уксусной кислоты и вносится вначале небольшой кристаллик $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, затем такой же кристаллик $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и одну-две капли насыщенного раствора (или кристаллик) NaNO_2 . После тщатель-

ного перемешивания этих реагентов результаты взаимодействия их наблюдают под микроскопом. При наличии в анализируемом растворе ионов калия через несколько минут в капле образуются характерные черные кристаллы кубической формы (рис. 12) кобальтонитрита калия-свинца:



б) С купронитритом натрия-свинца. Так же как и в предыдущем случае, на выпаренную досуха каплю анализируемого раствора наносят каплю реактива ¹ и через несколько минут

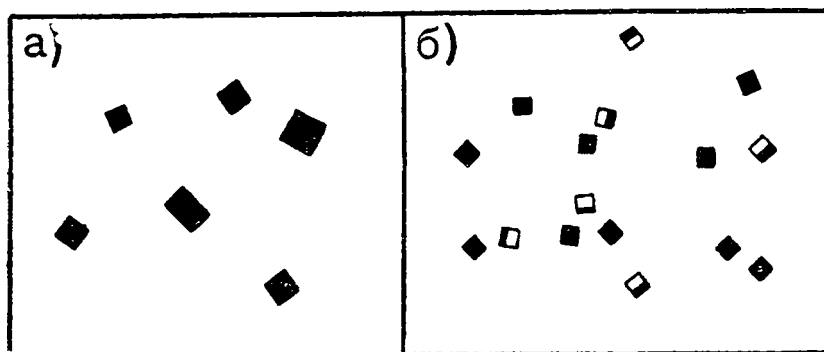
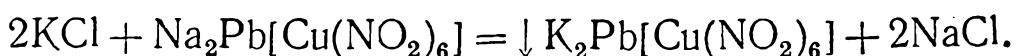


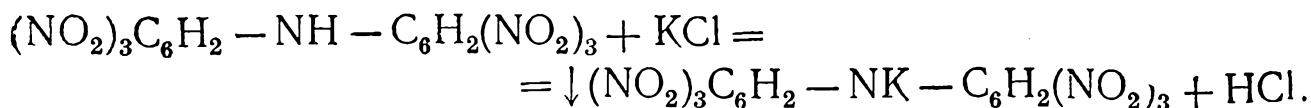
Рис. 12. Форма кристаллов: а) $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и б) $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

образующиеся черные или коричневые кристаллы такой же формы (рис. 12) наблюдают под микроскопом:



Открытию катионов калия этими реактивами мешают ионы аммония и щелочноземельных металлов.

3. Дипикриламин ² с катионами калия образует мелкокристаллический оранжево-красный осадок внутрикомплексной соли:



Реакцию эту лучше проводить капельным методом, для чего на фильтровальную бумагу наносят каплю анализируемого раствора и на нее — каплю реактива (дипикриламина). При наличии в анализируемом растворе катионов калия пятно при этом приобретает красно-оранжевую окраску, которая при смачивании пятна 1—2

Раствор $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ готовится следующим образом. К 100 мл дистиллированной воды приливают 4,0 мл 30-процентной уксусной кислоты и последовательно растворяют в них 13,3 г NaNO_2 , 6,1 г уксуснокислой меди (двухвалентной) и 10,8 г уксуснокислого свинца.

² К 100 мл 1-нормального раствора Na_2CO_3 прибавляют 10 г дипикриламина, нагревают до кипения, разбавляют водой до 1 л и по охлаждении фильтруют.

каплями разбавленной соляной кислоты не исчезает и не изменяется. Открытию катионов калия этой реакцией мешают ионы аммония (в значительной их концентрации), ртути и свинца.

4. Окрашивание пламени. Если ушко платиновой проволоки ¹, впаянной в стеклянную палочку (рис. 13), смочить раствором соли калия и внести в пламя горелки, то пламя окрашивается в фиолетовый цвет. Перед опытом проволока должна быть очень тщательно прокалена и не должна изменять окраску пламени. Открытие калия в присутствии солей натрия этим способом производить нельзя, так как последние дают желтую окраску пламени, которая маскирует фиолетовую его окраску. Если же пламя горелки

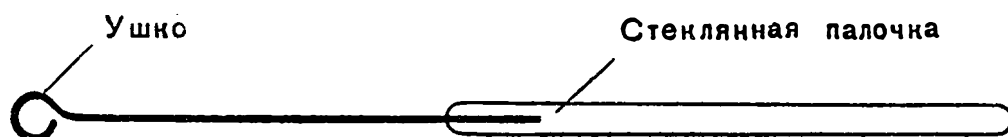


Рис. 13. Платиновая проволока для реакций окрашивания пламени горелки.

рассматривать через синее стекло, раствор индиго или через раствор фиолетовых чернил, помещенных в склянку, то синее стекло, индиго и чернила, поглощая желтые лучи, дают возможность вести отчетливое наблюдение фиолетовой окраски пламени, образуемой солями калия. Соли многих других металлов и в особенности меди, стронция и хрома также мешают открытию калия на пламени горелки (см. приложение, табл. 12, рис. 3).

§ 7. Реакции катионов натрия

Общедоступных аналитических реакций на катионы натрия очень немного:

1) образование малорастворимой соли кислого ортосурьмянокислого (дигидроантимоната) натрия NaH_2SbO_4 ;

2) образование труднорастворимой двойной соли натрий-уранилацетата² $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$;

3) окрашивание пламени горелки.

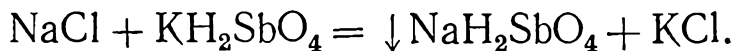
Первая из этих реакций является наименее чувствительной: предельная открываемая концентрация ионов натрия этой реакцией равна приблизительно 500 мг/л (предел разбавления 1 : 2000); для второй реакции $C_{\text{пред}} = 10 \text{ мг/л}$ ($C_{\text{разб}} = 1 : 10^5$), а на окрашивание пламени

$$C_{\text{пред}} = 0,01 \text{ мг/л} \\ (C_{\text{min}} = 0,0001\gamma).$$

¹ Вместо платиновой проволоки можно пользоваться алюминиевой или нихромовой проволокой.

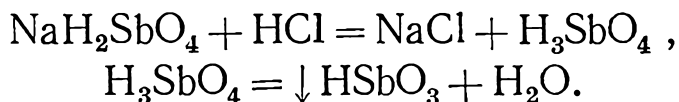
² Уранилом называется двухвалентная группа UO_2 , которая в солях играет роль катиона; некоторые авторы эту соль изображают следующей формулой: $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COONa}$.

1. Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 ¹ с катионами натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4 :

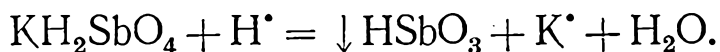


С повышением температуры растворимость NaH_2SbO_4 значительно увеличивается.

В разбавленных щелочах этот осадок не растворяется, а с минеральными кислотами вступает в химическое взаимодействие с образованием ортосурьмяной кислоты, которая тотчас же разлагается с выделением метасурьмяной кислоты в виде аморфного осадка:



Следовательно, в кислой среде открывать катионы натрия дигидроантимонатом калия нельзя, так как в этой среде образуется осадок, даже и в отсутствии ионов натрия:



Хотя образующийся при этом осадок и аморфный, однако по внешнему виду отличить его от кристаллического осадка NaH_2SbO_4 довольно трудно. Таким образом, кислая среда всегда вызывает «переоткрытие» катионов натрия (дигидроантимонатом калия), так как всякий кислый раствор, если он и не содержит эти катионы, будет давать осадок.

Катионы всех остальных аналитических групп (за исключением Ag^+ , Ni^{++} и Co^{++}) в той или иной степени с дигидроантимонатом калия также образуют осадок: или в виде соответствующей соли ортосурьмяной кислоты, или же в виде HSbO_3 за счет гидролиза их солей и создания тем самым кислой среды раствора.

Таким образом, при открытии катионов натрия дигидроантимонатом калия должны соблюдаться следующие условия: а) концентрация ионов натрия должна быть достаточно велика, б) производить эту реакцию следует на холоду, в) анализируемый раствор должен быть нейтральным или слабощелочным, но ни в коем случае не кислым и г) в нем должны отсутствовать почти все остальные катионы (за исключением NH_4^+ , Ag^+ , Ni^{++} и Co^{++}).

2. Уранил-ацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ² с катионами натрия в уксуснокислой среде по истечении нескольких минут образует трудно-растворимый желтого цвета кристаллический осадок двойной соли $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$:



¹ Раньше эту соль считали солью пиросурьмяной кислоты, придавая ей формулу $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, которая идентична формуле $\text{KH}_2\text{SbO}_4(2\text{KH}_2\text{SbO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

² Реактив готовится насыщением уранил-ацетатом 30-процентной уксусной кислоты и добавлением к этому раствору равного объема этой же кислоты.

Образующаяся двойная соль натрий-уранил-ацетата в минеральных кислотах растворяется. Следовательно, проводить эту реакцию следует в нейтральной, уксуснокислой или слабощелочной среде. В связи с тем, что образование указанного осадка натрий-уранил-ацетата протекает довольно медленно и часто он выпадает не сразу, вместо уранил-ацетата лучше пользоваться цинк-уранил-ацетатом $\text{ZnUO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_4$ или магний-уранил-ацетатом $\text{MgUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, или же проводить реакцию с уранил-ацетатом в присутствии ионов цинка или магния. При этом во всех случаях катионы натрия будут выпадать в осадок немедленно, в виде соответствующих тройных солей: цинк-натрий-уранил-ацетата $\text{ZnNa}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или соответственно магний-натрий-уранил-ацетата $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Эти осадки желтого цвета и имеют кристаллическую форму.

Указанную реакцию на катионы натрия рекомендуется проводить капельным методом. Для этого на предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и на нее — каплю одного из указанных реактивов¹. Если образовавшийся при этом осадок рассмотреть под микроскопом или через сильную лупу, то можно наблюдать отдельные его кристаллы в виде правильных тетраэдров или октаэдров (рис. 14).

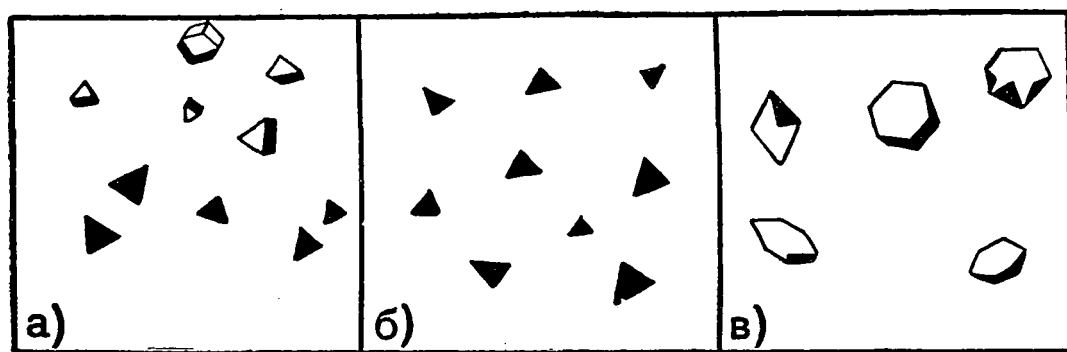


Рис. 14. Форма кристаллов:

а) натрий-уранил-ацетата, б) натрий-цинк-уранил-ацетата, в) натрий-магний-уранил-ацетата.

Из других ионов открытию Na^+ этими реакциями мешают следующие: Ag^+ , ионы сурьмы, AsO_4^{3-} , так как они с уранил-ацетатом образуют осадки, аналогичные катионам натрия.

Следовательно, при отсутствии в анализируемом растворе указанных ионов, а также минеральных кислот данная реакция на натрий является специфической.

3. Окрашивание пламени горелки. Если платиновую проволоку, смоченную раствором соли натрия, внести в пламя горелки, то пламя при этом приобретает интенсивную желтую окраску. Наличие в растворе других катионов и в особенности стронция,

¹ Если пользоваться в качестве реактива уранил-ацетатом, то помещенную на стекло каплю исследуемого раствора рекомендуется предварительно упарить досуха.

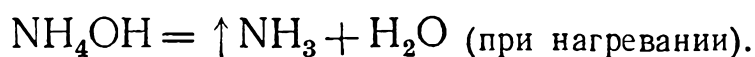
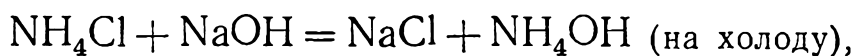
калия, меди, бария, хрома мешает открытию натрия этим способом, так как они также дают окрашенное пламя горелки: калий — фиолетовое, стронций — карминово-красное, кальций — кирпично-красное, медь — лазурно-синее и т. д. (см. приложение, табл. 12, рис. 3).

§ 8. Реакция катионов аммония

Для открытия катионов аммония общепринятыми являются две реакции: 1) выделение газообразного аммиака и 2) образование труднорастворимой комплексной соли йодистого димеркураммония $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{J}$.

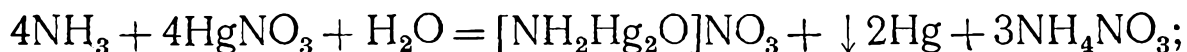
Вторая реакция является настолько чувствительной на ионы аммония, что может служить для открытия следов NH_4^+ (например, в питьевой воде); предельная открываемая их концентрация этой реакцией равна 2 мг/л (разб. = $1:5 \cdot 10^5$).

1. Едкие щелочи NaOH и KOH взаимодействуют с солями аммония с образованием гидрата окиси аммония, который при нагревании легко разлагается с выделением газообразного аммиака:

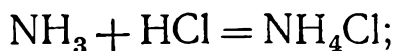


Выделяющийся при этом аммиак при значительных его количествах можно обнаруживать по запаху. Однако наиболее надежными способами обнаружения NH_3 , дающими возможность открывать даже следы его, являются следующие:

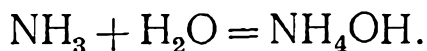
а) почернение бумажки, смоченной азотнокислой ртутью, которое обусловливается выделением металлической ртути:



б) появление белого «дыма» вокруг стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой, которое обусловливается образованием мельчайших кристалликов NH_4Cl :



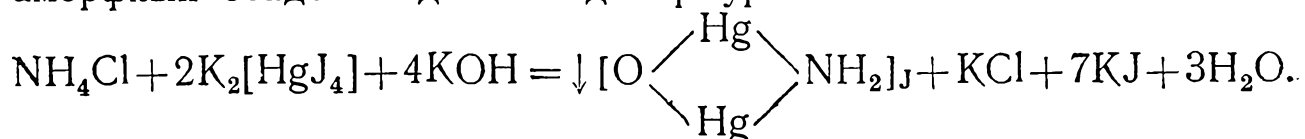
в) изменение цвета красной лакмусовой бумажки на синий, которое обусловливается щелочными свойствами образующегося на бумажке NH_4OH :



При обнаружении аммиака этими способами бумажку и стеклянную палочку следует держать в парах NH_3 над пробиркой, не касаясь ими стенок пробирки и тем более анализируемого раствора. Нагревать раствор (с добавлением к нему щелочи) следует только до очень слабого кипения.

Открытию катионов аммония этой реакцией не мешают никакие другие катионы, т. е. эта реакция на NH_4^+ является неограниченно специфической.

2. Щелочной раствор тетрайодомеркуроат калия $K_2[HgJ_4]$ (реактив Несслера) с растворами солей аммония образует *красно-бурый* аморфный осадок йодистого димеркураммония¹:



«Следы» ионов аммония вместо осадка вызывают желтое окрашивание раствора. Катионы калия и натрия не мешают открытию NH_4^+ реактивом Несслера, они не взаимодействуют с этим реактивом. В присутствии катионов других групп обнаруживать NH_4^+ этим реактивом нельзя, так как все они с последним образуют осадки (гидроокиси), обуславливающиеся наличием в реактиве Несслера щелочи.

§ 9. Ход анализа смеси катионов первой группы: калия, натрия и аммония

Отношение катионов калия, натрия и аммония к упомянутым выше реактивам приведено в таблице 10, которая наглядно показывает, какие аналитические реакции могут быть использованы для открытия каждого из этих катионов в присутствии двух остальных, т. е. без удаления их из анализируемой смеси.

Из таблицы 8 видно, что реактив Несслера образует осадок только с катионами NH_4^+ и ни катионы Na^+ , ни катионы K^+ не мешают образованию этого осадка; катионы Na^+ и K^+ не мешают открытию NH_4^+ и реакцией нагревания раствора с щелочами. Из этой таблицы также следует, что дигидроантимонат калия, а также уранил-ацетат, в нейтральной или слабощелочной среде, образуют осадки только с катионами натрия, а с катионами NH_4^+ и K^+ осадка не образуют. Следовательно, катионы NH_4^+ и Na^+ можно открывать в отдельных пробах анализируемого раствора в присутствии остальных двух катионов, т. е. катионы NH_4^+ можно открывать без удаления из раствора K^+ и Na^+ , а катионы Na^+ — без удаления из раствора катионов NH_4^+ и K^+ . Катионы же K^+ можно открывать только в отсутствии катионов NH_4^+ . В присутствии же катионов NH_4^+ открывать их невозможно, так как и кислый виннокислый натрий (а также винная кислота), и кобальтинитрит натрия (а также другие комплексные нитриты), и дипикриламин с NH_4^+ образуют осадки, аналогичные осадкам с катионами калия, а Na^+ с этими реактивами осадка не дает. Следовательно, если в исследуемом растворе обнаружены ионы NH_4^+ , их перед открытием ионов K^+ следует из раствора удалить. Способ освобождения раствора от ионов NH_4^+ указан ниже, при описании методики решения контрольной задачи.

¹ Эта соль носит также названия: йодид димеркураммония и йодистый оксимеркураммоний. При высоких концентрациях ионов NH_4^+ в анализируемом растворе применение реактива Несслера для их открытия нецелесообразно, так как при этом образуется осадок неопределенного цвета.

Реакции катионов первой группы

Реактивы	Катионы		
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
1. KOH или NaOH при кипячении	—	—	Выделение газообразного аммиака: ↑NH ₃
2. H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ или NaHC ₄ H ₄ O ₆ в нейтральной или уксуснокислой среде	—	Белый кристаллический осадок: KHC ₄ H ₄ O ₆	Белый кристаллический осадок: NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆
3. Na ₃ [Co(NO ₂) ₆], или Na ₂ Pb[Co(NO ₂) ₆], или Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆] в нейтральной или слабокислой среде	—	Желтые кристаллические осадки: K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], или (соответственно) K ₂ Pb[Co(NO ₂) ₆], или K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]	Желтые кристаллические осадки, аналогичные осадкам, образующимся с ионами калия
4. Дипикриламин	—	Оранжево-красный осадок: KNC ₁₂ H ₄ (NO ₃) ₆	Оранжево-красный осадок: NH ₄ NC ₁₂ H ₄ (NO ₃) ₆
5. KH ₂ SbO ₄ в нейтральной или слабощелочной среде	Белый кристаллический осадок NaH ₂ SbO ₄	—	1
6. UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ , или ZnUO ₂ (CH ₃ COO) ₄ , или MgUO ₂ (CH ₃ COO) ₄	Желтые кристаллические осадки: NaUO ₂ (CH ₃ COO) ₃ или (соответственно) NaZn(UO ₂) ₃ ·(CH ₃ COO) ₉ ·9H ₂ O, или NaMg(UO ₂) ₃ ·(CH ₃ COO) ₉ ·9H ₂ O	—	—

¹ Во многих учебниках по качественному анализу указывается, что соли аммония с дигидроантимонатом калия дают осадок, который образуется в результате взаимодействия KH₂SbO₄ с продуктом гидролиза солей аммония — кислотой (NH₄Cl + H₂O = HCl + NH₄OH). Однако практика показывает, что этот осадок появляется (в виде едва заметной, слабой мути) через довольно продолжительное время. Если же к соли аммония добавить несколько капель KOH, то указанного осадка вообще не образуется, так как едкая щелочь полностью предотвращает гидролиз аммонийных солей.

Реактивы	Катионы		
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
7. Реактив Несслера	—	—	Красно-бурый аморфный осадок: [Hg ₂ ONH ₂]J
8. Окрашивание пламени	Желтое	Фиолетовое	—

1. Открытие катионов NH₄⁺. Выделением газообразного NH₃. К отдельной пробе (объемом 2 — 3 мл) анализируемого раствора приливают едкую щелочь и нагревают до кипения. При этом из раствора при наличии в нем NH₄⁺ выделяется газообразный NH₃, который узнается: а) по запаху, б) по почернению от NH₃ бумажки, смоченной раствором азотнокислой ртути, в) по образованию в присутствии NH₃ белого «дыма» (тумана) вокруг стенок стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой, и г) по изменению цвета красной лакмусовой бумажки в синий.

Реактивом Несслера. К 0,5 — 1,0 мл анализируемого раствора приливают несколько капель реактива Несслера. Выпадение красно-бурого осадка или окрашивание раствора в желтый цвет указывает на наличие в растворе ионов аммония.

2. Открытие катионов Na⁺. Дигидроантимонатом калия. К отдельной пробе (1 — 2 мл) анализируемого раствора (нейтрального) приливают 1 — 2 капли КОН, затем несколько капель дигидроантимоната калия. Выпадение при этом белого кристаллического осадка служит признаком наличия в растворе ионов натрия.

Уранил-ацетатом. На предметное стекло наносится капля исследуемого раствора и упаривается досуха. При смачивании полученного при этом сухого пятна уранил-ацетатом на стекле через несколько минут появляются желтые кристаллы натрий-уранил-ацетата, форму которых можно рассмотреть под микроскопом (см. рис. 14, а).

Цинк- или магний-уранил-ацетатом. К 0,5 — 1 мл анализируемого раствора приливают 1 — 2 капли реактива. Образование желтого кристаллического осадка указывает на наличие в растворе катионов натрия.

Окрашивание пламени горелки. Если хорошо прокаленную платиновую или алюминиевую проволоку смочить анализируемым раствором и внести в пламя горелки, то при наличии в растворе ионов натрия пламя окрашивается в желтый цвет. Не следует забывать, что соли калия маскируют эту окраску, так как в их присутствии пламя горелки окрашивается в фиолетовый цвет.

3. Открытие катионов K⁺. Как уже отмечено выше, открытию катионов калия мешают катионы аммония. Поэтому, если в рас-

творе обнаружены катионы NH_4^+ , то их предварительно следует из раствора удалить. Для этого небольшую пробу раствора (3—5 мл) помещают в фарфоровую чашку и выпаривают. Затем полученный сухой остаток прокаливают (на слабом огне)¹ до прекращения выделения из него NH_3 , контролируя полноту удаления NH_3 бумажкой, смоченной азотнокислой ртутью (в парах NH_3). После удаления из сухого остатка NH_3 остаток растворяют в небольшом количестве воды и, если нужно, нейтрализуют едким или углекислым натрием. Вновь проверив полученный раствор на полноту удаления NH_3 (реактивом Несслера), открывают из него катионы калия комплексными нитритами (кобальтинитритом натрия и др., см. табл. 8), виннокислым натрием и дипикриламином. Образование при этом соответствующих осадков указывает на наличие в растворе ионов калия.

ГЛАВА III

КАТИОНЫ ГРУППЫ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

(вторая аналитическая группа: Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+})

§ 10. Общеаналитические и групповые реакции

Специфических реакций на катионы серебра, свинца и одновалентной ртути с неорганическими реактивами, а на катионы серебра и свинца также и с общедоступными органическими реактивами не имеется. Из наиболее доступных органических реактивов, специфически взаимодействующих с ионами ртути (в отсутствии ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и Co^{2+}), являются дифинилкарбазид и дефенилкарбазон.

Катионы серебра, свинца и одновалентной ртути образуют осадки со всеми минеральными кислотами (за исключением азотной, азотистой и частично серной кислоты), их растворимыми солями и щелочами. Поэтому все реакции этих катионов с указанными кислотами и со щелочами являются общеаналитическими, а следовательно, могут служить и как групповые. Однако из всех этих реактивов (кислот и щелочей) соляная кислота образует мало- или трудно-растворимые осадки только с катионами этой группы (Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+}), а со всеми остальными катионами химически не взаимодействует. Следовательно, эта кислота является групповым реактивом на указанные катионы, т. е. их можно выделить (в виде осадка) соляной кислотой из смеси катионов всех аналитических групп. Почти все осадки, образующиеся при взаимодействии катионов серебра, свинца и одновалентной ртути с минеральными кислотами,

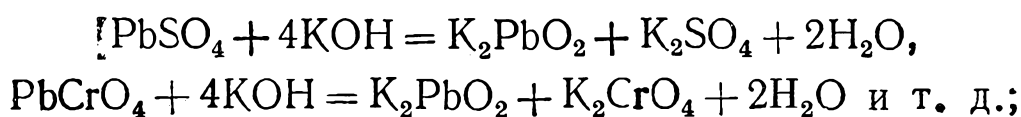
¹ Перед прокаливанием сухой остаток рекомендуется смочить несколькими каплями HCl или HNO_3 , так как NH_4Cl и NH_4NO_3 разлагаются и улетучиваются быстрее.

их солями и щелочами, обладают далеко не одинаковыми, а многие из них — резко противоположными свойствами. Так, например:

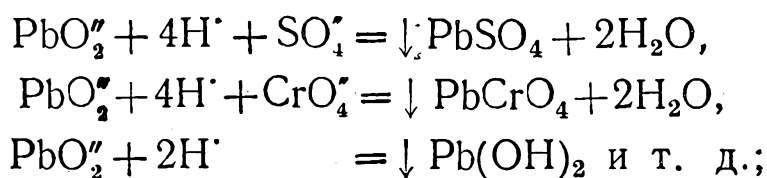
а) катионы одновалентной ртути в противоположность катионам серебра и свинца во многих случаях образуют осадки черного цвета;

б) растворимость хлорида, бромида и йодида свинца в воде увеличивается более чем в два раза на каждые 20° повышения температуры, в то время как растворимость тех же солей серебра и ртути с повышением температуры практически почти не изменяется;

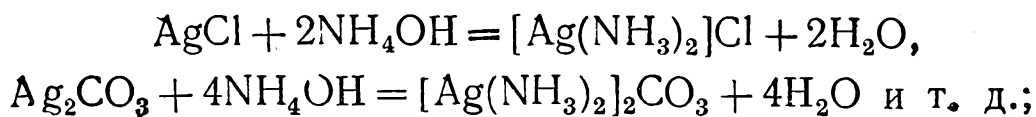
в) почти все осадки солей свинца сравнительно легко переходят в раствор под действием едких щелочей (образование плюмбитов), а осадки солей серебра и одновалентной ртути в них не растворяются:



При действии на щелочные растворы плюмбитов кислотами свинец из них снова выпадает в виде соответствующих труднорастворимых солей:



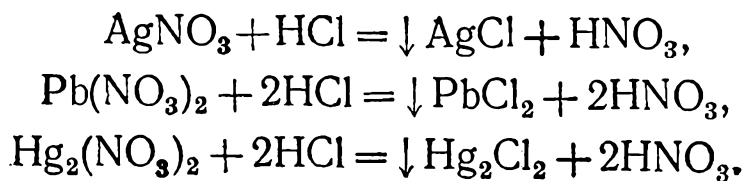
г) почти все нерастворимые в воде соли серебра в противоположность солям свинца и одновалентной ртути легко переходят в раствор при взаимодействии их с гидратом окиси аммония с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



д) все нерастворимые соли ртути при взаимодействии с гидратом окиси аммония разлагаются, с образованием соответствующего нерастворимого меркураммония и мелкораздробленной металлической ртути, придающей осадку меркураммония черный цвет.

Эти отличительные признаки отдельных мало- или труднорастворимых соединений свинца, серебра и одновалентной ртути и служат для отдельного открытия катионов этих элементов.

1. Разбавленная соляная кислота со всеми катионами второй группы образует белые осадки хлоридов, из которых хлорид свинца — кристаллический, а хлориды серебра и ртути — аморфные, творожистые:



Образующиеся хлориды серебра, свинца и ртути обладают неодинаковой растворимостью в воде, а именно:

		При температуре ~ 20° С	При температуре ~ 100° С
Растворимость (в г/л)	PbCl ₂	11,0	32,0
»	» AgCl	0,0018	0,0022
»	» Hg ₂ Cl ₂	0,0002	0,0016

Отсюда следует, что: 1) при осаждении ионов свинца соляной кислотой значительная часть их (около 1 г на 100 мл раствора) в осадок не переходит и 2) если осадок, состоящий из смеси PbCl₂, AgCl и Hg₂Cl₂, облить горячей водой, то хлорид свинца из осадка довольно легко и в значительном количестве (около 3 г на 100 мл воды) перейдет в раствор, а хлориды серебра и ртути практически останутся не растворенными. Это свойство хлористого свинца используется при анализе для отделения его от хлоридов серебра и ртути.

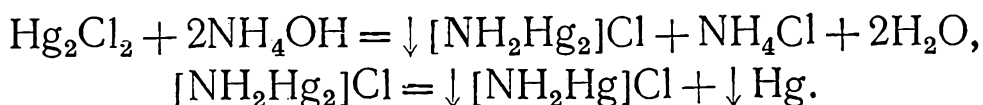
Примечание. Аналогичные осадки хлоридов образуются и при действии на катионы серебра, свинца и одновалентной ртути растворами хлористых солей, например KCl, NaCl и т. д. Однако осадки при этом (в особенности PbCl₂) получаются настолько мелкозернистыми, что при фильтровании они проходят даже через двойной фильтр. Поэтому для осаждения Ag⁺, Pb²⁺ и Hg₂²⁺ в виде хлоридов рекомендуется пользоваться разбавленной соляной кислотой или же ее солями с добавлением к ним небольшого количества KJ, который способствует образованию более крупных зерен осадка указанных хлоридов.

Кроме различной растворимости в воде, хлористые соединения катионов группы соляной кислоты обладают еще следующими отличительными свойствами:

а) хлорид свинца PbCl₂ растворим в концентрированной соляной кислоте;

б) хлорид ртути Hg₂Cl₂ растворяется только в концентрированной азотной кислоте и царской водке, окисляясь при этом в азотнокислую или, соответственно, в хлорную ртуть [Hg(NO₃)₂ или HgCl₂].

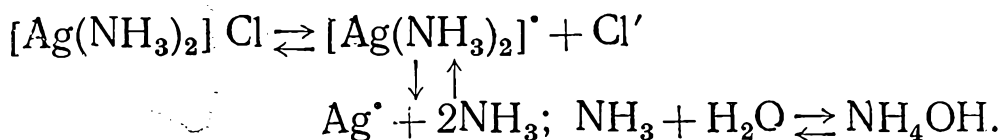
С раствором аммиака хлористая ртуть взаимодействует с образованием хлористого димеркураммония, который вследствие чрезвычайной неустойчивости немедленно разлагается на труднорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть; последняя при этом выделяется в мелкоизмельченном состоянии, придавая осадку черную окраску:



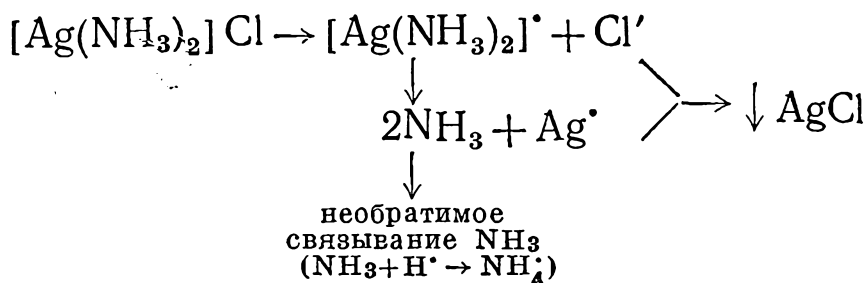
Следовательно, если облить осадок Hg₂Cl₂ (белого цвета) раствором аммиака, то вследствие указанной реакции осадок приобретает черную окраску. Эта реакция является характерной на ионы одновалентной ртути и служит для их обнаружения;

в) хлорид серебра в кислотах и щелочах нерастворим, но легко переходит в раствор под действием NH_4OH с образованием комплексной соли аммиаката серебра (см. стр. 221).

Константа распада аммиаката серебра достаточно велика ($6,8 \cdot 10^{-8}$), вследствие чего в водном растворе этой соли практически всегда имеется заметное количество не связанных в комплекс катионов серебра:



Следовательно, если на этот раствор подействовать таким реактивом, который будет связывать молекулы аммиака необратимо (например, $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$), то указанное равновесие будет сдвигаться в сторону распада комплексного иона, т. е. последний будет разрушаться этим реактивом. При этом в растворе будут накапливаться ионы серебра, которые с имеющимися здесь же хлор-ионами начнут взаимодействовать с образованием осадка



В качестве такого реактива, разрушающего комплексный ион аммиаката серебра, служит кислота (обычно достаточно концентрированная азотная или разбавленная соляная), водородные ионы которой взаимодействуют с молекулами NH_3 необратимо, с образованием NH_4 -ионов ($\text{NH}_3 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$).

Отсюда следует, что если к аммиачному раствору хлористого серебра или, что то же, к раствору хлористой соли аммиаката серебра прилить азотной кислоты, то вследствие разрушения комплексного иона из раствора будет выпадать осадок AgCl . Катионы серебра из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ можно осадить и другим способом, а именно: если на этот раствор подействовать таким реактивом, который может вступать в реакцию с Ag^+ -ионами с образованием менее растворимого осадка, чем AgCl . Такими реактивами могут служить йодистый калий и сероводород, которые с Ag^+ образуют осадки AgJ и соответственно Ag_2S .

Величина произведения растворимости этих осадков показывает (см. приложение, табл. 6), что концентрация ионов серебра в их насыщенном растворе гораздо меньше, по сравнению с концентрацией их, образующейся как за счет распада комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, так и за счет растворимости AgCl . Следовательно, аналогично H^+ -ионам, J' - и S'' -ионы тоже будут разрушать

серебряно-аммиачный комплексный ион с образованием соответствующих осадков AgJ или Ag_2S .

Рассмотренный выше способ растворения хлористого серебра в NH_4OH служит для отделения катионов серебра от катионов свинца и одновалентной ртути; последующее же разрушение полученной при этом растворении комплексной соли аммиаката серебра азотной или соляной кислотой, а также иодистым калием, сернистым аммонием или сероводородной водкой является характерной реакцией для обнаружения катионов серебра.

2. Иодистый калий с катионами Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} образует труднорастворимые кристаллические осадки AgJ , PbJ_2 и Hg_2J_2 :



Хотя эта реакция, так же как и реакция с HCl , является общепроаналитической, однако свойства образующихся при этом йодидов серебра, свинца и ртути настолько различны, что они могут быть широко использованы при открытии катионов этих элементов. Это различие заключается в следующем:

а) Цвет осадков йодистого серебра и свинца — желтый, а йодистой ртути — зеленый. Следовательно, при достаточно высокой концентрации ионов ртути в растворе их можно открывать иодистым калием в присутствии ионов серебра и свинца, так как обильный зеленый осадок Hg_2Cl_2 на фоне желтых осадков PbJ_2 и AgJ различить очень легко.

б) Йодиды серебра, свинца и ртути обладают различной растворимостью в воде, а именно: растворимость AgJ при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ равна $1,2 \cdot 10^{-8}$ мол/л, Hg_2J_2 — $1,2 \cdot 10^{-11}$ мол/л и PbJ_2 — $1,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Кроме того, растворимость PbJ_2 с повышением температуры резко увеличивается, доходя при 100°C до 10^{-2} мол/л, в то время как Hg_2J_2 и AgJ остаются при этом практически нерастворимыми.

При охлаждении горячих растворов PbJ_2 , при концентрации их более 0,6 г/л иодистый свинец снова выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов. Это свойство йодистого свинца широко используется для обнаружения ионов Pb^{2+} из растворов. Так, например, если к разбавленному раствору, содержащему ионы свинца, прилить иодистый калий, затем нагреть его до кипения и нерастворившийся при этом осадок отфильтровать, то через несколько минут из фильтрата (лучше при охлаждении пробирки под струей холодной воды) начнут выпадать золотистые кристаллы PbJ_2 , дающие красивую игру цветов.

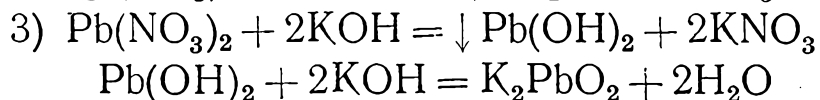
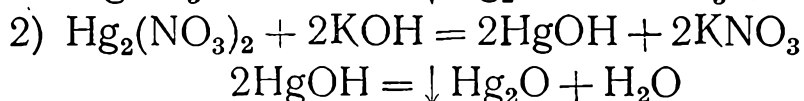
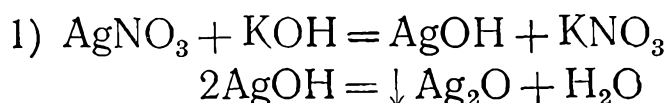
Йодистая ртуть и иодистый свинец в избытке KJ частично растворяются, а йодистое серебро в нем почти нерастворимо.

3. Разбавленная серная кислота и ее соли осаждают ионы свинца в виде практически нерастворимого сернокислого свинца:

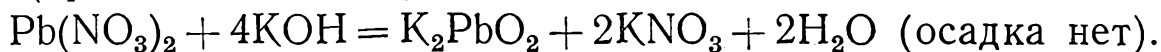


Катионы серебра и одновалентной ртути серной кислотой осаждаются только из концентрированных растворов: катионы серебра—из растворов с концентрацией их не ниже 5 г-ион/л, а ртути—0,5 г-ион/л; растворимость $\text{PbSO}_4 = 0,00015$ г-мол/л. Таким образом, из растворов с малой концентрацией ионов Ag^+ и Hg_2^{++} катионы свинца можно открывать серной кислотой в присутствии этих ионов.

4. Едкие щелочи с катионами второй группы образуют нерастворимые в воде гидроокиси AgOH , HgOH и Pb(OH)_2 , из которых первые два очень неустойчивы и уже при своем образовании разлагаются на соответствующие труднорастворимые окислы, а гидрат окиси свинца при избытке щелочи снова легко переходит в раствор с образованием соответствующего плюмбита:

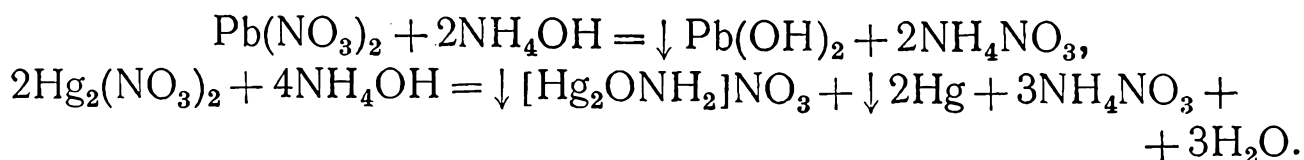


или (при избытке KOH):



Осадок Hg_2O черного цвета, Pb(OH)_2 — белого и Ag_2O — бурого; последний (Ag_2O) на свету легко разлагается с выделением мелкораздробленного металлического серебра, придающего осадку темно-серую (иногда черную) окраску. Реакция катионов серебра и одновалентной ртути с едкими щелочами для их обнаружения из растворов в практике химического анализа, как правило, не используется; взаимодействие же с ними катионов свинца иногда служит для отделения Pb^{++} от катионов других групп (например, от катионов третьей группы, см. ниже).

5. Раствор аммиака с катионами свинца взаимодействует с образованием гидрата окиси свинца, нерастворимого в избытке NH_4OH , а с катионами одновалентной ртути—с образованием черного осадка, состоящего из смеси соответствующего димеркураммония (белого цвета) и мелкораздробленной металлической ртути, придающего осадку черную окраску (см. также стр. 216):

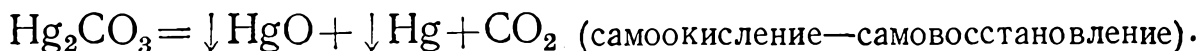
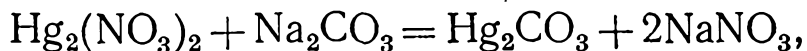
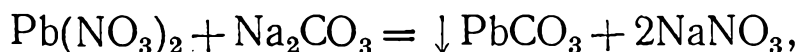
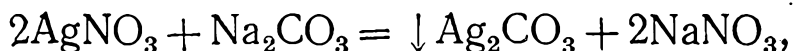


Катионы серебра при избытке раствора аммиака не осаждаются, так как при их взаимодействии с NH_4OH образуется легкорастворимая комплексная соль (см. также стр. 221):

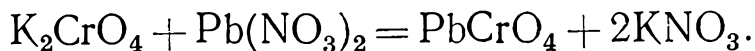
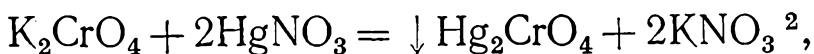
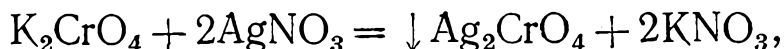


Эти химические свойства катионов серебра и одновалентной ртути по отношению к раствору аммиака могут быть использованы для открытия их из одной и той же пробы анализируемого раствора без удаления из него катионов свинца. Так, например, если к 2—3 мл анализируемого раствора прилить избыток (5—6 мл) раствора аммиака, то образование черного осадка укажет на наличие в нем ртути; затем, отфильтровав этот осадок, в фильтрате можно обнаружить катионы серебра разрушением комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ кислотой, йодистым калием или сероводородной водой (см. выше, реакция катионов этой группы с HCl и KJ). Этим приемом можно пользоваться и для открытия Ag^+ и Hg_2^{2+} в присутствии не только свинца, но всех катионов первой группы, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и некоторых других.

6. Углекислый калий и натрий со всеми катионами группы соляной кислоты образуют мало характерные осадки, вследствие чего для обнаружения этих катионов карбонат-ионы не используются:



7. Хромовокислый калий с катионами серебра, свинца и одновалентной ртути образует соответствующие, мало- или труднорастворимые осадки: желтый— PbCrO_4 , красный— Hg_2CrO_4 и красноватый (различных оттенков) Ag_2CrO_4 :



Из всех реакций на катионы свинца наиболее чувствительной является взаимодействие их с хромовокислым калием (см. табл. 11).

¹ В зависимости от условий осаждения (концентрации солей, температуры и т. п.) гидролиз карбоната свинца может идти до конца, т. е. до образования гидрата окиси свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Поэтому при действии на соли свинца углекислыми щелочами практически выпадает осадок не карбоната свинца PbCO_3 , а продукты его гидролиза.

² Реакция протекает лучше при нагревании.

Предельные концентрации обнаружения катионов
группы соляной кислоты

Реактив	Предельная открываемая концентрация катионов в мг/л			Предельное разбавление		
	Ag ⁺	Pb ⁺⁺	Hg ₂ ⁺⁺	Ag ⁺	Pb ⁺⁺	Hg ₂ ⁺⁺
HCl и ее растворимые соли . .	1,5	6700	0,4	1 : 670000	1 : 150	1 : 2500000
H ₂ SO ₄ и ее растворимые соли .	5000	80	500	1 : 200	1 : 12500	1 : 2000
Едкие щелочи . .	30	2,5	0,006	1 : 3300	1 : 400000	1 : 1,7 · 10 ⁻⁸
Углекислые щелочи	30	0,02	0,004	1 : 330000	1 : 1000000	1 : 2,5 · 10 ⁸
K ₂ CrO ₄	16	0,03	20	1 : 65000	1 : 3,0 · 10 ⁸	1 : 50000
KJ	0,0015	400	10 ⁻⁴	1 : 6,7 · 10 ⁻⁸	1 : 2500	1 : 10 ¹⁰

§ 11. Характерные и специфические реакции катионов свинца

Общераспространенных специфических реакций на катионы свинца, дающих возможность открывать его в присутствии всех или большинства других катионов, в настоящее время не имеется. В изыскании подобного рода реакций для целей качественного анализа нет и особой необходимости, так как катионы свинца довольно легко могут быть выделены из общего раствора некоторыми общепроаналитическими реакциями (HCl, KJ), затем при помощи последующего нагревания и охлаждения фильтрата обнаружены в виде золотистых кристаллов PbJ₂. Эта общепроаналитическая реакция на катионы свинца (взаимодействие их с йодистым калием), являясь наиболее для них характерной и достаточно чувствительной, используется обычно как основная реакция для обнаружения свинца из растворов его солей.

В отдельных случаях для обнаружения ионов свинца служат также, хотя и малохарактерные, но весьма чувствительные (см. табл. 11,) реакции взаимодействия их с серной кислотой (при обнаружении их из щелочных растворов) и с хромовокислым калием (при обнаружении очень малых концентраций катионов свинца).

§ 12. Характерные и специфические реакции катионов серебра

При обнаружении катионов серебра почти всегда пользуются реакцией взаимодействия их с избытком NH_4OH и последующего разрушения образующихся при этом комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ кислотами, йодистым калием или сероводородной водой (см. стр. 226). Эта общепроаналитическая реакция специфична на катионы серебра и чрезвычайно чувствительна; она позволяет обнаруживать Ag^+ при концентрациях 0,0015 г/л.

§ 13. Характерные и специфические реакции катионов одновалентной ртути

Наиболее характерной, достаточно чувствительной и в то же время по существу специфической реакцией на катионы одновалентной ртути является рассмотренное выше взаимодействие хлористой ртути с раствором аммиака (образование черного осадка, состоящего из смеси хлористого меркураммония и металлической ртути). Этой реакцией, как правило, и пользуются в аналитических лабораториях для открытия катионов Hg_2^{++} .

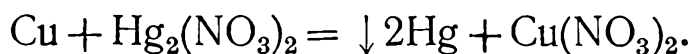
Характерной реакцией на катионы Hg_2^{++} является также взаимодействие их с йодистым калием, при которой образуется темно-зеленый осадок Hg_2J_2 . Однако в присутствии катионов Ag^+ и Pb^{++} открывать ионы Hg_2^{++} этой реакцией нельзя, так как они с йодистым калием образуют осадки AgJ и PbJ_2 , желтый цвет которых будет маскировать окраску осадка йодистой ртути. Из катионов других групп открытию Hg_2^{++} этой реакцией мешают Cu^{++} и при значительных концентрациях — Bi^{+++} и Fe^{+++1} .

Таким образом, если в растворе отсутствуют катионы Ag^+ , Pb^{++} , Cu^{++} и в значительных концентрациях Bi^{+++} и Fe^{+++} , то йодистый калий будет специфическим реактивом на катионы одновалентной ртути, так как все остальные катионы не будут мешать открытию Hg_2^{++} этим реактивом.

Из общеизвестных и наиболее распространенных реакций открытия Hg_2^{++} есть еще две характерные реакции: 1) восстановление катионов ртути из ее солей металлической медью и 2) взаимодействие их с дифенилкарбазоном или дифенилкарбазидом.

¹ Катионы меди образуют с йодистым калием осадок Cu_2J_2 , который выделяющимся при этой реакции йодом окрашивается в коричневатый цвет ($2\text{Cu}^{++} + 4\text{J}^- = \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J}_2$). Катионы висмута при значительном их избытке дают с J^- -ионами черный осадок BiJ_3 , который в избытке KJ растворяется с образованием комплексной соли $\text{K}[\text{BiJ}_4]$ красно-желтого цвета (см. приложение, табл. 12, рис. 5, е, ж, а также § 31, стр. 297). Ионы трехвалентного железа осадка с J^- -ионами не образуют, а окисляют их до свободного йода ($2\text{Fe}^{+++} + 2\text{J}^- = 2\text{Fe}^{++} + \text{J}_2$), который придает раствору коричневую окраску. Ионы двухвалентной ртути тоже взаимодействуют с KJ , но с образованием бесцветного йодно-ртутного комплексного иона $[\text{HgJ}_4]^{--}$.

1. Металлическая медь восстанавливает ртуть из ее солей в виде металлической ртути (осадок черного цвета). Эту реакцию рекомендуется проводить капельным методом, используя следующий прием: капля раствора, содержащего ионы одновалентной ртути, помещается на хорошо очищенную медную пластинку; при этом через несколько минут на поверхности пластинки (под каплей) образуется темное серое пятно металлической ртути:



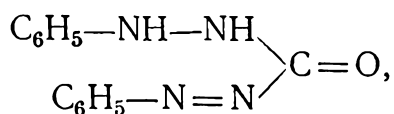
При очень малых концентрациях Hg_2^{++} пятно получается светло-серого цвета, так как на поверхности медной пластинки образуется амальгама меди.

Если полученное при этом пятно протереть тканью или бумагой, то оно приобретает вид зеркала.

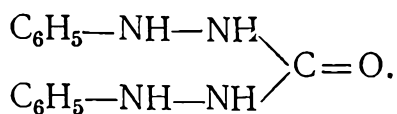
Открытию Hg_2^{++} этой реакцией мешают только катионы двухвалентной ртути, дающие аналогичный эффект, и в значительных концентрациях ионы серебра, которые медью также восстанавливаются, образуя под каплей серое пятно металлического серебра. В отсутствии же Hg^{++} и больших концентраций Ag^+ эта реакция является специфической на катионы одновалентной ртути.

2. Дифенилкарбазон и дифенилкарбазид¹ с катионами ртути дают фиолетово-синее окрашивание². Реакцию эту рекомендуется проводить капельным методом, для чего на предметное стекло или фарфоровую пластинку помещают каплю анализируемого раствора, прибавляют сюда каплю 1—2-процентного раствора HNO_3 и каплю реактива. При этом если в растворе имеются катионы ртути, то капля приобретает синюю или фиолетовую окраску (см. табл. 15 приложения, рис. 17,б). Катионы двухвалентной ртути и ионы CrO_4^{--} с этим реактивом дают аналогичный эффект; если же реакцию вести в нейтральной среде, т. е. без добавления к капле раствора азотной кислоты, то такой же эффект дают и катионы Cu^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} и Co^{++} . Следовательно, при отсутствии в растворе ионов Hg_2^{++} и CrO_4^{--} этот реактив на катионы одновалентной ртути в азотно-

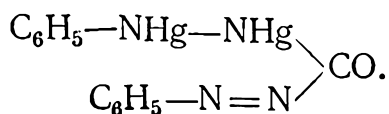
¹ Формула дифенилкарбазона



а дифенилкарбазида



² С обоими реактивами образуется дифенилкарбазон ртути состава:



кислой среде является специфическим. Предельная открываемая концентрация Hg_2^{++} этой реакцией равна 10 мг/л (с разб. = 1 : 100 000).

В целях лучшей наглядности выбора той или иной аналитической реакции для обнаружения катионов группы соляной кислоты все они сведены в таблицу 12, которой и рекомендуется пользоваться при изучении и открытии этих катионов.

§ 14. Ход анализа смеси катионов группы соляной кислоты

Из таблицы 12 следует, что ни один из катионов второй группы в присутствии двух других катионов этой группы открыть невозможно, так как любой из приведенных в таблице реактивов дает осадок одновременно с двумя или со всеми тремя катионами этой группы. Несмотря на это, методика открытия Ag^+ , Pb^{++} и Hg_2^{++} как систематическим ходом анализа, т. е. последовательным выделением каждого катиона из их смеси, так и дробными реакциями очень проста, а процесс открытия довольно непродолжителен.

Систематический ход анализа указанных катионов основан на различной растворимости хлоридов свинца, серебра и одновалентной ртути в воде и отношении этих хлоридов к раствору аммиака, а именно: а) значительная растворимость PbCl_2 в горячей воде и б) свойство AgCl и Hg_2Cl_2 с раствором аммиака образовывать комплексные соли, из которых серебряно-аммиачная соль в воде растворима, а очень неустойчивая ртутно-аммиачная соль уже в момент своего образования разлагается с выделением черного осадка, состоящего из смеси хлористого меркураммония и мелкоизмельченной металлической ртути ($[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$).

Используя различия в свойствах продуктов взаимодействия катионов второй группы с соляной кислотой, йодистым калием и другими рассмотренными выше реактивами, каждый из этих катионов без особых затруднений может быть открыт и дробными реакциями.

1. Систематический ход анализа (рис. 15). К исследуемому раствору приливают 1,5-кратный объем разбавленной соляной кислоты. Полученный осадок (смесь $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$) отфильтровывают и один-два раза промывают холодной водой, подкисленной HCl ; фильтрат и промывные воды отбрасывают. Затем осадок на фильтре обрабатывают два-три раза горячей (доведенной до кипения) водой. При этом PbCl_2 из осадка переходит в раствор, а AgCl и Hg_2Cl_2 остаются на фильтре не растворенными. После этого из фильтрата открывают Pb^{++} , а в оставшемся на фильтре осадке открывают Ag^+ и Hg_2^{++} .

Открытие Pb^{++} . Фильтрат (раствор хлористого свинца) делят на три части и к одной из них приливают раствор йодистого калия, — образуется желтый осадок PbJ_2 , который при нагревании растворяется, а по охлаждении вновь выпадает в виде золотисто-желтых кристаллов; к другой части фильтрата приливают раствор

K_2CrO_4 , — образуется желтый осадок $PbCrO_4$; к третьей части приливают раствор H_2SO_4 , — образуется белый осадок $PbSO_4$.

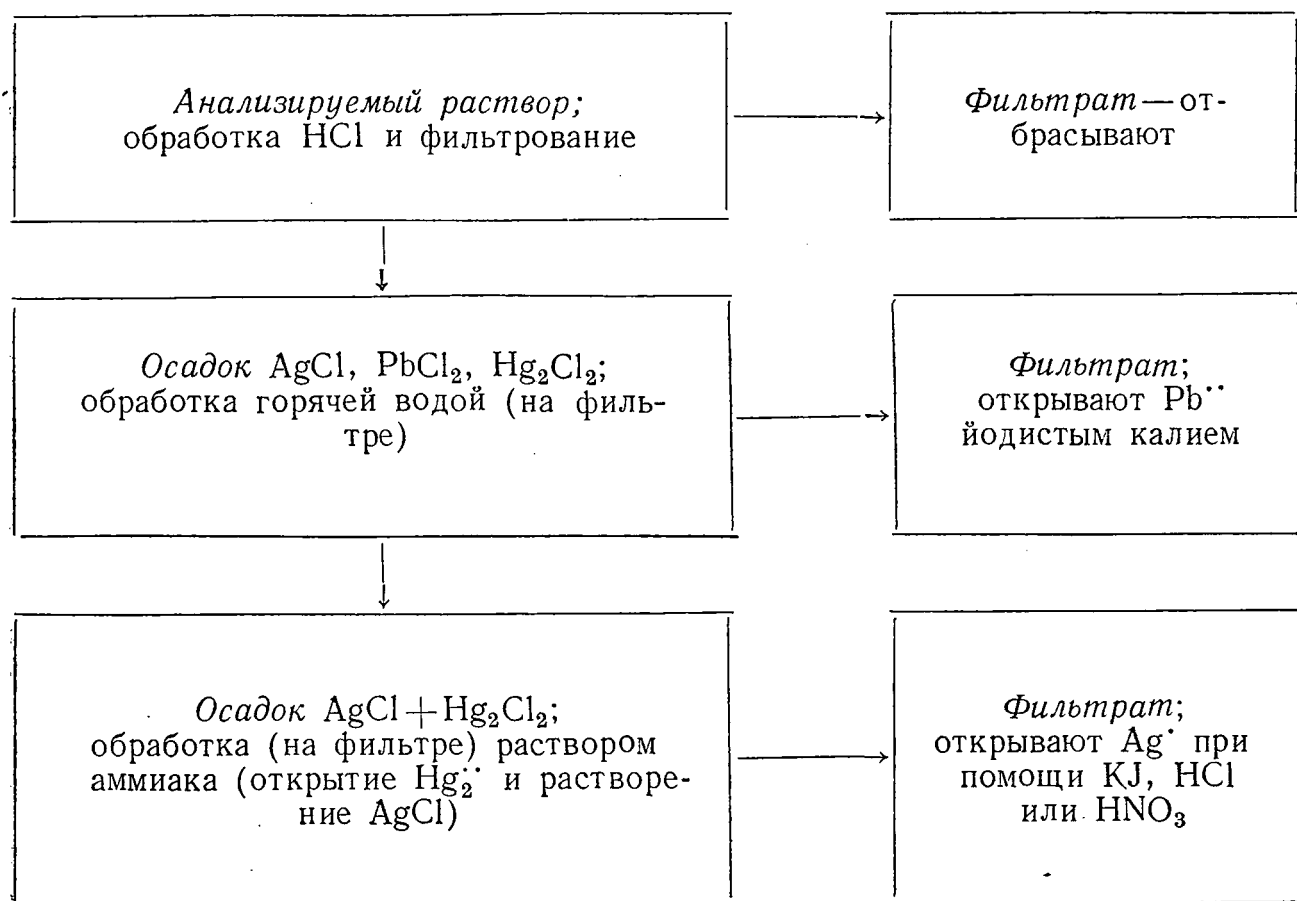


Рис. 15. Схема систематического хода анализа смеси катионов группы соляной кислоты.

Открытие Hg_2^{++} . К оставшемуся на фильтре осадку (смесь $AgCl + Hg_2Cl_2$) приливают раствор аммиака: почернение осадка — признак наличия в нем ртути. Серебро под действием NH_4OH переходит в раствор (фильтрат) в виде комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Открытие Ag^+ . Фильтрат, содержащий аммиачно-серебряную комплексную соль $[Ag(NH_3)_2]Cl$, делят на две части и к одной из них приливают раствор KJ , а к другой — 4 — 5-нормальную азотную или разбавленную соляную кислоту до явно кислой реакции. При наличии в этом фильтрате серебра из него выпадают (разрушение комплекса): в первом случае — желтый осадок йодистого серебра AgJ , во втором — белый осадок (в виде мути) хлористого серебра $AgCl$.

2. Дробное открытие катионов второй группы. Открытие катионов Pb^{++} , Ag^+ и Hg_2^{++} дробными реакциями производится из отдельных порций раствора: при макрореакциях — объемом 1 — 3 мл, при капельных — из одной-двух капель.

Открытие Pb^{++} . К пробе (1 мл) раствора приливают 0,5 — 1 мл KJ , разбавляют в 2 — 3 раза водой, нагревают до кипения и не растворившийся при этом осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в пробирку. При наличии в анализируемом растворе

Реакции катионов группы соляной кислоты
(Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

Реактивы	Катионы		
	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}
1. HCl и ее соли (групповой реактив)	Белый осадок AgCl ; растворим в избытке NH_4OH с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Белый осадок PbCl_2 ; растворим в горячей воде	Белый осадок Hg_2Cl_2 ; при действии NH_4OH чернеет
2. H_2SO_4	—	Белый осадок PbSO_4	Белый осадок Hg_2SO_4 ²
3. KOH и NaOH	Бурый осадок Ag_2O	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$; в избытке едкой щелочи растворим с образованием плюмбита	Черный осадок Hg_2O
4. NH_4OH	Образуется растворимая комплексная соль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$	Черный осадок $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{NO}_3 + 2\text{Hg}$
5. K_2CO_3 и Na_2CO_3	Белый осадок Ag_2CO_3	Белый осадок (продукты гидролиза PbCO_3 см. стр. 226)	Серый осадок $\text{HgO} + \text{Hg}$ (разложение Hg_2CO_3)
6. K_2CrO_4	Кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4	Желтый осадок PbCrO_4	Красный осадок ³ Hg_2CrO_4
7. KJ	Желтый осадок AgJ	Желтый осадок PbJ_2 ; растворим в горячей воде, а по охлаждении снова выпадает в осадок	Зеленый осадок Hg_2J_2
8. Металлическая медь	Серый осадок (восстановление Ag^+ до металлического серебра)	—	Черный осадок (восстановление Hg_2^{2+} до металлической ртути)
9. Дифенилкарбазон и дифенилкарбазид	—	—	Сине-фиолетовое окрашивание

¹ Все осадки свинца растворимы в едких щелочах.

² Выпадает только при концентрации ионов ртути выше 0,5 г/л.

³ Выпадает медленно, а при нагревании — быстро.

ионов свинца из фильтрата по его охлаждению (лучше под краном с холодной водой) выпадают золотисто-желтые кристаллы йодистого свинца.

Открытие Ag^+ и Hg_2^{++} . К пробе раствора (2 — 3 мл) приливают 1,5 — 2-кратный объем раствора NH_4OH . Если при этом: а) выпадает черный осадок, — в нем содержатся катионы одновалентной ртути, б) белый, — катионы Hg_2^{++} отсутствуют, но содержатся катионы свинца, в) осадка не образуется, — катионы Hg_2^{++} и Pb^{++} в растворе отсутствуют. После растворения осадка его отфильтровывают и из фильтрата открывают ионы серебра йодистым калием и соляной или азотной кислотой, как указано выше при систематическом ходе анализа.

Открытие Hg_2^{++} . Кроме описанного выше метода открытия катионов ртути в анализируемом растворе (действием NH_4OH), их рекомендуется также обнаруживать капельным методом на медной пластинке и с дифенилкарбазоном (или дифенилкарбазидом), как указано при рассмотрении характерных реакций на эти катионы (стр. 229).

ГЛАВА IV

КАТИОНЫ ГРУППЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(третья аналитическая группа: Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++})

§ 15. Общеаналитические реакции катионов группы серной кислоты

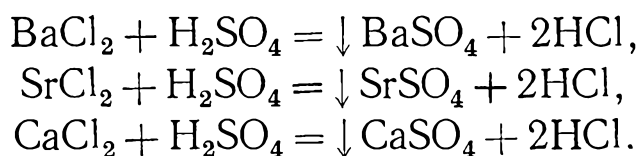
Специфических реакций на отдельные катионы группы серной кислоты не имеется за исключением окрашивания пламени горелки солями стронция и недостаточно чувствительной реакции катионов кальция с железистосинеродистым калием в присутствии ионов аммония. Поэтому обнаружение катионов бария, стронция и кальция производится, как правило, при помощи общеаналитических реакций. Получающиеся в результате этих реакций мало или труднорастворимые соединения бария, стронция и кальция по внешнему виду отличить друг от друга простым глазом невозможно; по своим химическим свойствам эти соединения также почти сходны друг с другом. Однако многие из этих соединений очень сильно различаются своей растворимостью в воде, а некоторые из них — в органических растворителях. На этих свойствах, т. е. на различных значениях произведения растворимости мало-растворимых соединений бария, стронция и кальция, и основано их отделение друг от друга и последующее обнаружение из растворов.

Со всеми минеральными кислотами за исключением азотной и галоидоводородных кислот катионы бария, стронция и кальция

образуют малорастворимые или практически нерастворимые соли; из концентрированных растворов они осаждаются также едкими щелочами в виде гидратов окисей.

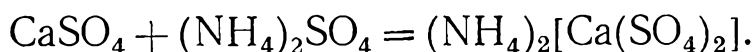
Рассмотрим подробнее отношение катионов группы серной кислоты к сульфат-, карбонат-, оксалат-, хромат-, бихромат- и фосфат-ионам, а также к едким щелочам.

1. Разбавленная серная кислота и растворы ее солей образуют белые кристаллические осадки со всеми катионами указанной группы:



Все эти осадки нерастворимы ни в щелочах, ни в кислотах, но обладают различной растворимостью в воде, а именно: растворимость сернокислого бария в ней равна 0,0025 г/л, сернокислого стронция — 0,097 г/л и сернокислого кальция — 2,0 г/л¹. Следовательно, при взаимодействии SO_4^{2-} -ионов с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} первые два из них осаждаются в виде сульфатов (BaSO_4 и SrSO_4) практически полностью, а катионы кальция при этом в значительной своей части ($2,0 : 172,2 = 0,0116$ г-ион/л) не выпадают в осадок в виде CaSO_4 , а остаются в растворе.

В отличие от BaSO_4 и SrSO_4 растворимость сернокислого кальция в значительной степени повышается в присутствии сернокислого аммония. При этом образуется очень неустойчивая комплексная соль состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$:



Отсюда следует, что если осаждение смеси катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} производить не серной кислотой, а избытком раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то количество не перешедших в осадок CaSO_4 катионов кальция будет не 0,0116 г-ион/л, а гораздо больше. Следует, кроме того, отметить, что в присутствии спирта (метилового или этилового), а также ацетона растворимость CaSO_4 очень сильно понижается. Так, например, если к насыщенному раствору CaSO_4 прилить равный объем спирта или ацетона, то растворимость его понижается до 10^{-4} г-мол/л; если же спирта или ацетона добавить 2 — 3 объема, то растворимость CaSO_4 снижается до 10^{-5} г-мол/л. Отсюда следует, что если осаждение катионов кальция серной кислотой производить в водном растворе с добавлением к нему 50 — 60 процентов спирта или ацетона, то они при этом полностью перейдут в оса-

¹ Следует иметь в виду, что при комнатной температуре растворимость сернокислого кальция безводного (CaSO_4) равна 1,1 г/л, а кристаллогидратов его $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 2,0 г/л. В связи с тем, что при взаимодействии ионов кальция с SO_4^{2-} -ионами в водных растворах всегда образуются кристаллогидраты сернокислого кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; мол. в. = 172,2), мы принимаем растворимость его при анализе равной 2,0 г/л.

док CaSO_4 . Указанные свойства CaSO_4 используются при отделении и открытии дробным путем катионов кальция из их растворов.

Указанные выше свойства различной растворимости в воде сульфатов бария, стронция и кальция и изменение растворимости CaSO_4 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и спирта (или ацетона) широко используются при открытии катионов Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} из их растворов. Так, например:

а) Если к раствору, содержащему соли бария, стронция и кальция, прилить насыщенный раствор CaSO_4 (0,0116 г-мол/л), то из него выпадет осадок BaSO_4 и SrSO_4 , так как растворимость последних гораздо меньше 0,0116 г-мол/л, а ионы кальция при этом осадка не образуют. Если же в анализируемом растворе ионы бария отсутствуют, то с насыщенным раствором CaSO_4 будет выпадать осадок только SrSO_4 (очень медленно). Этим приемом обычно пользуются для открытия катионов стронция, после удаления из раствора катионов бария.

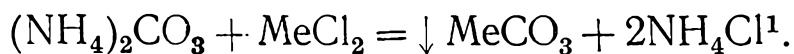
б) Если на раствор, содержащий в своем составе катионы Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} , подействовать раствором серной кислоты или, лучше, сернокислого аммония и полученный при этом осадок ($\text{BaSO}_4 + \text{SrSO}_4 + \text{CaSO}_4$) отфильтровать, то при действии на фильтрат спиртом или ацетоном из него будет выпадать осадок CaSO_4 , так как растворимость последнего в спирте и ацетоне уменьшается. Из фильтрата будет также выпадать осадок (CaC_2O_4) при действии на этот фильтрат раствором щавелевокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, так как растворимость CaC_2O_4 значительно меньше растворимости CaSO_4 . В практике качественного анализа этим приемом пользуются для открытия Ca^{++} из смеси катионов не только третьей, но и всех остальных аналитических групп.

С повышением температуры растворимость сульфатов бария, стронция и кальция в воде почти не изменяется, но при температурах 60—70° С и особенно с течением времени (20—30 мин.) осаждение их происходит более полное (в пределах растворимости), а кристаллы при этом образуются более крупных размеров и, следовательно, легче поддаются фильтрованию. Отсюда следует, что осаждение указанных сульфатов необходимо производить из нагретых (до 60—70° С) растворов и полученному при этом осадку давать отстаиваться в течение 20—30 мин.

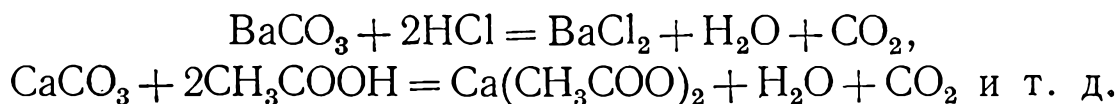
Следует отметить, что сульфат-ионы образуют осадки только с катионами Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} и Pb^{++} , а с катионами других аналитических групп в пределах тех концентраций, с которыми обычно приходится иметь дело в практических работах по аналитической химии, SO_4^{--} -ионы осадков не образуют. Поэтому разбавленная серная кислота и является типичным групповым реактивом на катионы бария, стронция и кальция (а также свинца)¹.

¹ Так как на катионы свинца групповым реактивом является также и соляная кислота, эти катионы отнесены в предыдущую вторую аналитическую группу, хотя принципиально по признаку их отношения к SO_4^{--} -ионам они могут быть включены и в третью группу катионов.

2. Углекислые натрий, калий и аммоний (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, K_2CO_3) осаждают катионы бария, стронция и кальция в виде белых, кристаллических (малохарактерных по внешнему виду) осадков:

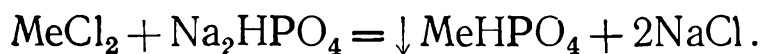


Все эти осадки практически в воде нерастворимы, но легко растворяются в соляной, азотной и уксусной кислотах:



Растворимость карбонатов бария, стронция и кальция в воде почти одинакова и измеряется порядком $5 \cdot 10^{-5}$ г-мол/л (см. приложение, табл. 6). Карбонат-ионы образуют осадки со всеми катионами и остальных аналитических групп (кроме первой).

3. Кислый фосфорнокислый натрий (гидрофосфат натрия) образует с катионами бария, стронция и кальция практически нерастворимые белого цвета осадки соответствующих гидрофосфатов:



Все эти осадки легко переходят в раствор при действии на них соляной, азотной и уксусной кислот.

Фосфат-ионы образуют также осадки со всеми катионами остальных групп (кроме первой).

4. Хромовокислый калий K_2CrO_4 с катионами бария и стронция образует желтые кристаллические осадки BaCrO_4 и соответственно SrCrO_4 , которые в воде практически нерастворимы (растворимость $\text{BaCrO}_4 = 1,55 \cdot 10^{-5}$, а $\text{SrCrO}_4 = 4,0 \cdot 10^{-4}$ г-мол/л), но легко переходят в раствор под действием соляной и азотной кислот:



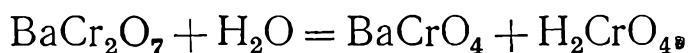
Катионы кальция с хромат-ионами осадка не образуют (растворимость CaCrO_4 равна 1,15 г-мол/л).

Отличительной особенностью SrCrO_4 по сравнению с BaCrO_4 является то, что эта соль (SrCrO_4) растворяется не только в азотной и соляной кислотах, но и в уксусной кислоте, в то время как BaCrO_4 под действием этой кислоты в раствор не переходит. Следовательно, если на раствор, содержащий катионы бария и стронция, действовать хромовокислым калием в присутствии CH_3COOH , то при этом ионы бария будут переходить в осадок BaCrO_4 , а ионы стронция осадка не образуют. Эта отличительная особенность в свойствах BaCrO_4 и SrCrO_4 используется при анализе для открытия катионов бария в присутствии стронция.

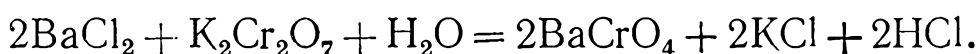
¹ Me означает атом бария, стронция или кальция.

Хромат-ионы являются общепаналитическим реактивом для большинства катионов и остальных групп.

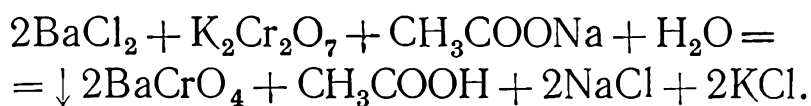
Аналогично хромовокислому калию с катионами бария и стронция взаимодействует и двухромовокислый калий. При этом образующийся осадок представляет собой не двухромовокислую (BaCr_2O_7 и SrCr_2O_7), а хромовокислую соль бария или стронция, так как бихроматы этих металлов очень неустойчивы и в водных растворах легко разлагаются:



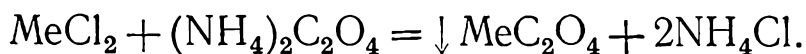
Поэтому взаимодействие бихромата калия с растворами солей бария (и стронция) протекает по следующему уравнению:



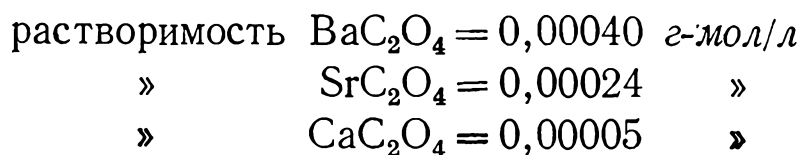
Приведенное уравнение показывает, что при этой реакции выделяется свободная минеральная кислота (HCl). Поэтому осаждение катионов бария здесь будет далеко не полное. Если же подобное осаждение проводить в присутствии уксуснокислого натрия, который будет нейтрализовать выделяющуюся при реакции минеральную кислоту ($\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$), то катионы бария при этом перейдут в осадок полностью, а катионы стронция практически осаждаться не будут, так как SrCrO_4 в уксусной кислоте легко растворяется:



5. Щавелевокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с катионами бария, стронция и кальция образует белые кристаллические осадки соответствующих щавелевокислых солей (оксалатов):



Наиболее полно при этом осаждаются катионы кальция, так как растворимость щавелевокислого кальция CaC_2O_4 значительно меньше растворимости щавелевокислых бария и стронция:



Все эти осадки хорошо растворяются в соляной и азотной кислотах. В уксусной кислоте щавелевокислый кальций практически нерастворим, а щавелевокислые барий и стронций растворяются заметно.

Из всех общепаналитических реакций взаимодействие ионов кальция с оксалат-ионами является наиболее чувствительной реакцией,

дающей возможность открывать их из растворов с ничтожно малой концентрацией Ca^{++} (следы). Эта реакция, как правило, и служит для обнаружения катионов кальция из их очень разбавленных нейтральных или уксуснокислых растворов. Из катионов других групп этой реакции мешают ионы: Pb^{++} , Ag^+ , Hg_2^{++} , Bi^{+++} , Cu^{++} , Cd^{++} .

6. Едкие щелочи осаждают катионы бария, стронция и кальция в виде их гидратов окисей $\text{Me}(\text{OH})_2$ только из концентрированных растворов, так как при комнатной температуре растворимость $\text{Ba}(\text{OH})_2$ равна 0,190 г-мол/л, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — 0,028 г-мол/л, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 0,0179 г-мол/л; в присутствии NH_4^+ -ионов растворимость этих гидроксидов сильно повышается. Взаимодействие едких щелочей с катионами Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} в химическом анализе не используется.

§ 16. Характерные и специфические реакции катионов бария

Как уже было отмечено, специфических и особо характерных реакций на катионы бария в настоящее время не имеется. Из общепроаналитических реакций наиболее характерным для них является взаимодействие с хромовокислым калием в уксуснокислой среде с образованием практически нерастворимого желтого осадка BaCrO_4 . Этой реакцией и пользуются для обнаружения Ba^{++} в растворах.

Открытие Ba^{++} этой реакцией возможно в присутствии катионов Sr^{++} и Ca^{++} . Не мешают обнаружению этой реакцией также катионы первой группы, магния, алюминия и марганца. Поэтому при открытии катионов бария их всегда приходится отделять от катионов других групп (кроме первой).

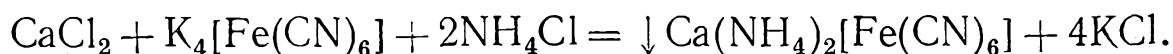
§ 17. Характерные и специфические реакции катионов стронция

Так же как и в случае бария, на катионы стронция специфические и общедоступные характерные реакции отсутствуют, за исключением реакции окрашивания пламени горелки в характерный, присущий только солям стронция, карминово-красный цвет. Эта реакция чрезвычайно чувствительна, но вследствие высокой летучести солей стронция окраска пламени очень не продолжительна, а при малых концентрациях солей стронция в растворе трудно даже улавливается. Поэтому открытие стронция из растворов его солей является наиболее затруднительным по сравнению с открытием других элементов.

§ 18. Характерные и специфические реакции катионов кальция

Кроме отмеченных выше общепроаналитических реакций, при помощи которых производится обнаружение катионов кальция из растворов его солей, эти катионы в отличие от катионов бария и стронция в присутствии NH_4^+ -ионов при нагревании образуют

белый, кристаллический осадок, с железистосинеродистым калием. Для этого к раствору, содержащему катионы кальция, приливают небольшие количества растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и NH_4Cl , затем нагревают до кипения. Через несколько минут из раствора выпадает осадок двойной соли железистосинеродистого кальция-аммония:



В уксусной кислоте этот осадок не растворяется. Однако указанная реакция недостаточно чувствительна; кроме того, катионы бария при высокой их концентрации с железистосинеродистым калием также образуют аналогичный осадок. Все катионы остальных аналитических групп (за исключением первой) также образуют осадки с этим реактивом. Поэтому указанная реакция для обнаружения Ca^{++} широкого применения в химическом анализе не имеет.

Все описанные выше аналитические реакции на катионы группы серной кислоты обобщены в таблице 13; в этой же таблице для каждого рода катионов приведены также предельные открываемые их концентрации в *мг/л* с помощью данного реактива. Эта таблица дает возможность правильно ориентироваться в выборе того или иного реактива для обнаружения катионов группы серной кислоты.

§ 19. Ход анализа при открытии катионов группы серной кислоты

Из таблицы 13 следует, что в уксуснокислой среде катионы бария можно обнаруживать при помощи хромовокислого калия в присутствии катионов стронция и кальция, так как в этой среде последние с K_2CrO_4 осадка не образуют.

Отфильтровав полученный осадок $BaCrO_4$, фильтрат (раствор) будет содержать катионы бария в количестве 0,0022 г в литре. При действии на этот фильтр гипсовой водой (насыщенным раствором $CaSO_4$) из него будет выпадать только стронций в виде $SrSO_4$, так как в гипсовой воде концентрация SO_4^{--} -ионов (0,0116 г-ион/л) превышает концентрацию насыщенного раствора $SrSO_4$ (0,00053 г-мол/л) больше чем в 10 раз. Катионы же бария, оставшиеся в растворе (фильтрате), при этом практически осаждаются не будут, так как насыщенный раствор $BaSO_4$ должен содержать 0,0015 г/л Ba^{++} , а концентрация их после осаждения $BaCrO_4$ оставалась, как это указано выше, равной 0,0022 г в литре; при добавлении же к фильтрату гипсовой воды она уменьшится в 1,5—2 раза (в зависимости от количества прилитого раствора $CaSO_4$). Катионы кальция при действии на раствор гипсовой воды также осаждаются не будут.

После того как из отдельной, небольшой порции фильтрата будут обнаружены катионы стронция (гипсовой водой), они должны быть из раствора удалены, так как их присутствие будет

Реакция катионов группы серной кислоты и предельная открываемая их концентрация ($C_{\text{пред}}$) при помощи данного реактива(в мг/л) ¹

Реактивы	Катионы		
	Ba ^{••}	Sr ^{••}	Ca ^{••}
1. Разбавленная H ₂ SO ₄ и ее соли (<i>групповой реактив</i>)	Белый осадок BaSO ₄ 1,5	Белый осадок SrSO ₄ 45,0	Белый осадок CaSO ₄ 320
2. Насыщенный раствор CaSO ₄ (гипсовая вода)	Белый осадок BaSO ₄ выпадает сразу 1,5	<i>Белый осадок SrSO₄; выпадает очень медленно и при нагревании</i> 45,0	—
3. Na ₂ CO ₃ и другие растворимые углекислые соли	Белый осадок BaCO ₃ 12,5	Белый осадок SrCO ₃ 6,9	Белый осадок CaCO ₃ 3,0
4. K ₂ CrO ₄ в нейтральной среде	Желтый осадок BaCrO ₄ 2,2	Желтый осадок SrCrO ₄ 36,0	—
5. K ₂ CrO ₄ в присутствии уксусной кислоты	<i>Желтый осадок BaCrO₄</i> 2,2	—	—
6. K ₂ Cr ₂ O ₇ в присутствии уксуснокислого натрия	Желтый осадок BaCrO ₄ 2,2	—	—
7. (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Белый осадок BaC ₂ O ₄ 55,0	Белый осадок SrC ₂ O ₄ 22,0	<i>Белый осадок CaC₂O₄</i> 2,2
8. K ₄ [FeCN ₆] в присутствии NH ₄ Cl (при нагревании)	2 250	—	Белый осадок Ca(NH ₄) ₂ [Fe(CN) ₆] 25,0
9. Окрашивание пламени	Зеленое	<i>Карминово-красное (яркое)</i>	Кирпично-красное (бледное)

¹ Предельное разбавление ($C_{\text{разб}}$) определится из величины предельной концентрации ($C_{\text{пред}}$) (см. стр. 200):

$$C_{\text{разб}} = 1 : \frac{10^6}{C_{\text{пред}}}.$$

² Из концентрированных растворов Ba^{••} выпадает осадок.

мешать открытию Ca^{++} . Для этого к фильтрату (не подвергавшемуся действию гипсовой воды) приливают раствор углекислого натрия, который полностью осаждает Sr^{++} и Ca^{++} в виде их углекислых солей. Оставшиеся в фильтрате катионы Ba^{++} (0,0022 г/л) в осадок при этом не переходят, так как растворимость BaCO_3 несколько больше (0,0125 г/л), чем BaCrO_4 . После фильтрования и промывания осадка $\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3$ холодной водой его растворяют в небольшом количестве уксусной кислоты и из этого раствора осаждают Sr^{++} избытком сернокислого аммония. При этом катионы стронция практически полностью переходят в осадок SrSO_4 , а основная часть катионов кальция остается в растворе в виде очень непрочного комплексного иона $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^{+}$ и простого иона Ca^{++} . В фильтрате после фильтрования осадка SrSO_4 открывают Ca^{++} действием на него раствором щавелевокислого аммония (образование практически нерастворимого осадка CaC_2O_4) или же спиртом, или ацетоном (образование осадка CaSO_4).

Открытие катионов кальция можно производить и из свежей (новой) порции анализируемого раствора. Для этого к небольшой порции анализируемого раствора приливают раствор сернокислого аммония или разбавленной серной кислоты, нагревают до 60 — 80° С и по истечении 20 — 30 мин. полученный осадок $\text{BaSO}_4 + \text{SrSO}_4 + \text{CaSO}_4$ отфильтровывают. Фильтрат при этом будет содержать в своем составе $1,05 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Ba^{++} , $5,3 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л Sr^{++} и значительную часть ионов кальция¹.

Из вышеизложенного становится ясным систематический и подробный ход анализа при открытии катионов Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} из их смеси.

1. Систематический ход анализа. К 1 — 0,5 мл полученного для анализа раствора приливают 1 — 0,5 мл раствора уксусной кислоты и 1 — 0,5 мл K_2CrO_4 . Образование при этом осадка указывает на наличие в растворе катионов бария. После этого таким же путем осаждают катионы бария из 3 — 4 мл анализируемого раствора и осадок BaCrO_4 отфильтровывают. Затем фильтрат от BaCrO_4 нагревают до 60 — 70° С, пробуют на полноту осаждения ионов Ba^{++} и из отдельной порции его (1 — 2 мл) открывают Sr^{++} гипсовой водой. При этом следует учесть, что осадок SrSO_4 от действия гипсовой воды выпадает очень медленно и при нагревании. Поэтому наблюдение за выпадением осадка SrSO_4 необходимо вести в течение 20 — 30 минут.

Если в растворе ионов Ba^{++} не обнаружено, то Sr^{++} открывается гипсовой водой непосредственно из анализируемого раствора.

Полученный в том и другом случае осадок SrSO_4 проверяют на окрашивание пламени горелки. Для этого осадок SrSO_4 тщательно промывают разбавленной соляной кислотой, берут небольшое

¹ При осаждении ионов Ca^{++} серной кислотой концентрация их в растворе будет равна $1,16 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, а сернокислым аммонием большая их часть будет находиться в растворе в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

количество его на ушко платиновой¹ проволоки и вносят в пламя горелки. Карминово-красное окрашивание пламени будет указывать на наличие в осадке стронция.

После обнаружения катионов стронция к полученному фильтрату (от осадка BaCrO_4) приливают равный объем раствора Na_2CO_3 и образовавшийся при этом осадок $\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3$ отфильтровывают и промывают. Затем этот осадок на фильтре обливают 3—5 мл разбавленной уксусной кислоты, собирая полученный фильтрат (уксуснокислый раствор стронция и кальция) в отдельную пробирку. Если осадок полностью не растворится, его на фильтре вновь обливают не уксусной кислотой, а полученным фильтратом. Повторное обливание осадка одной и той же порцией продолжать до тех пор, пока он полностью перейдет в раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. Полученный таким образом уксуснокислый раствор стронция и кальция обрабатывают при нагревании ($60—70^\circ\text{C}$) раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, осадок SrSO_4 отфильтровывают, фильтрат делят на две части и в одной из них открывают Ca^{++} спиртом или ацетоном, а в другой — щавелевокислым аммонием. При наличии в фильтрате Ca^{++} в обоих случаях выпадают осадки: CaSO_4 или соответственно CaC_2O_4 .

Примечание. Если в анализируемом растворе ионов Ba^{++} не было обнаружено, то для удаления из раствора катионов стронция и последующего обнаружения в нем катионов кальция берется не фильтрат от BaCrO_4 , а первоначальный анализируемый раствор.

Общая схема систематического хода анализа смеси катионов группы серной кислоты представлена на рисунке 16.

2. Дробный ход анализа. Открытие катионов Ba^{++} и Sr^{++} .

а) К отдельной пробе раствора приливают гипсовую воду. Если при этом:

- 1) осадок выпадает сразу, — раствор содержит катионы бария;
- 2) осадок образуется очень медленно и при нагревании, — в растворе имеется Sr^{++} , но отсутствует Ba^{++} ;
- 3) осадка совсем не образуется, — в растворе отсутствуют катионы Ba^{++} и Sr^{++} .

б) Ко второй отдельной пробе раствора приливают CH_3COOH и K_2CrO_4 . Образование желтого осадка (BaCrO_4) указывает на наличие в растворе катионов Ba^{++} .

Осадок BaCrO_4 отфильтровывают, нагретый до $60—70^\circ\text{C}$ фильтрат проверяют на полноту осаждения, после чего приливают к нему раствор гипсовой воды. Если при нагревании гипсовая вода в смеси с фильтратом мутнеет, — раствор содержит катионы Sr^{++} (наблюдение вести в течение 20—30 мин.).

в) Платиновую, алюминиевую или хромоникелевую проволоку смачивают исследуемым раствором или лучше промытым осадком SrSO_4 , полученным от действия на раствор гипсовой воды,

¹ Вместо платиновой проволоки можно пользоваться алюминиевой или хромоникелевой проволокой.

и вносят в пламя горелки (газовой или лучше спиртовой); окрашивание пламени в карминово-красный цвет указывает на наличие в растворе катионов Sr^{++} .

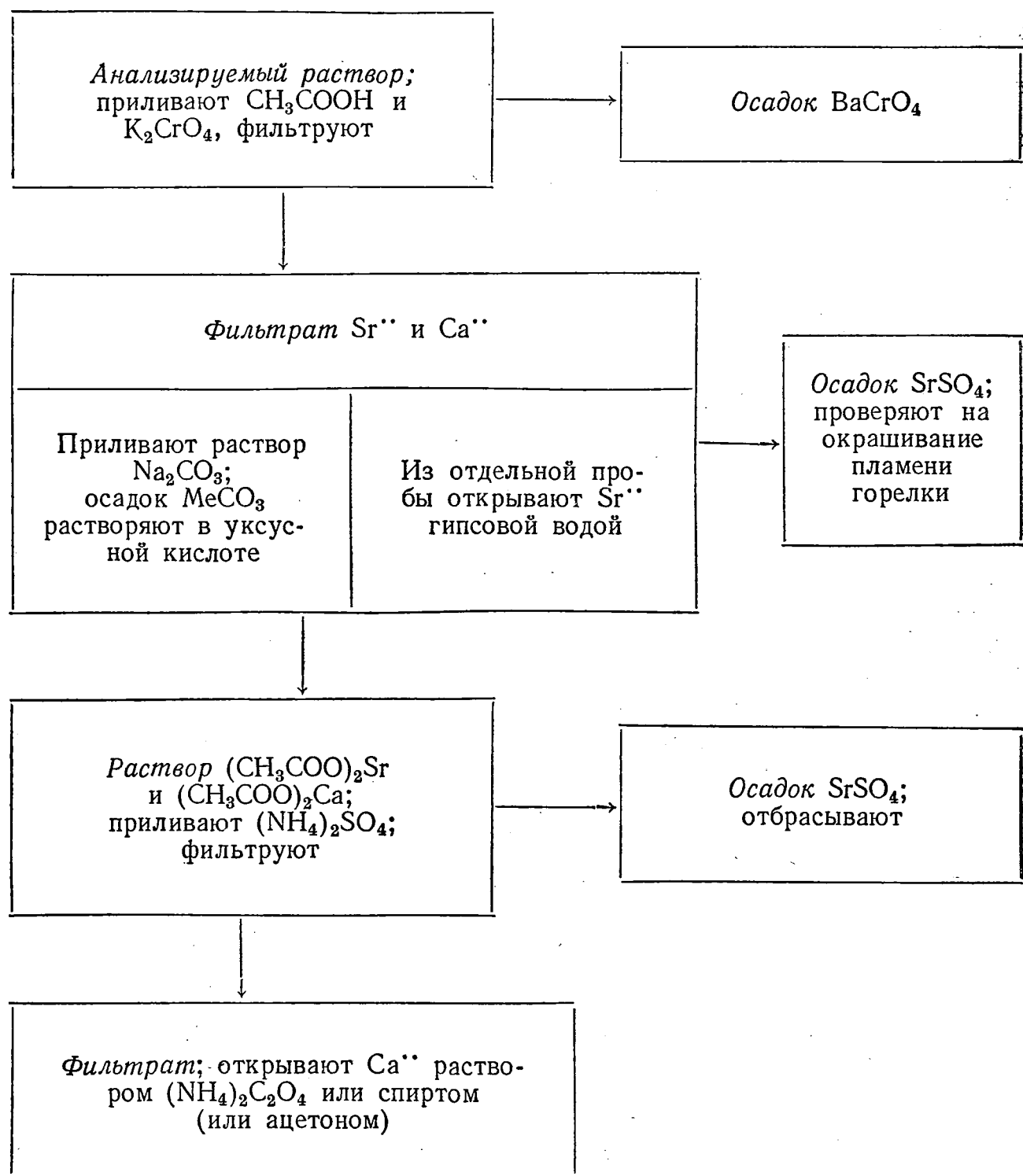


Рис. 16. Схема систематического хода анализа смеси катионов группы серной кислоты.

Открытие катионов Ca^{++} . а) К пробе раствора приливают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и осадок отфильтровывают. Фильтрат делят на две части и в одной из них открывают Ca^{++} при помощи раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, в другой — спиртом или ацетоном.

б) К отдельной пробе анализируемого раствора приливают NH_4Cl и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и нагревают; образование при этом осадка — признак наличия Ca^{++} .

Примечание. При открытии катионов группы серной кислоты систематическим и дробным ходом анализа следует иметь в виду следующее:

1) если перед открытием катионов Sr^{++} ионы Ba^{++} из раствора удалены в виде BaCrO_4 не полностью, то катионы Sr^{++} можно легко «переоткрыть»;

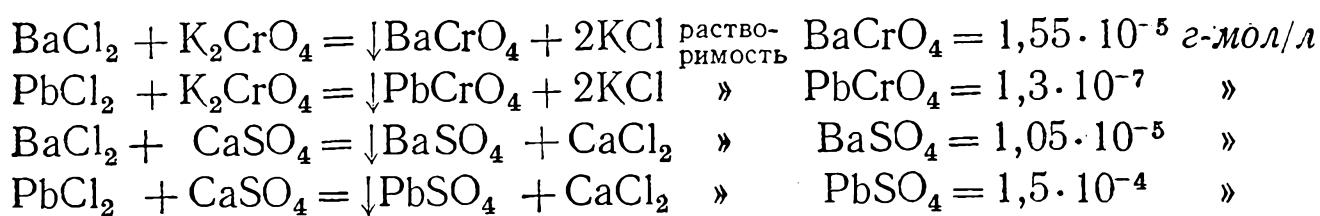
2) легко также «переоткрываются» ионы Ca^{++} , если Ba^{++} и Sr^{++} из раствора не полностью осаждены сернокислым аммонием;

3) можно «потерять» ионы стронция, если гипсовая вода с фильтратом от BaCrO_4 недостаточно нагревалась и не была оставлена для наблюдения за помутнением в течение 20—30 мин. (и даже одного часа).

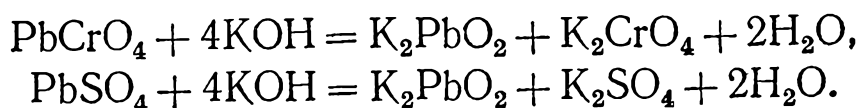
§ 20. Ход анализа смеси катионов первой группы и группы кислот (соляной и серной)

В целях более наглядного представления о ходе анализа смеси катионов первых трех групп в таблице 14 приводится отношение этих катионов ко всем изученным реактивам.

Из этой таблицы видно (с учетом степени растворимости различных осадков), что после разделения катионов соответствующими групповыми реактивами на аналитические группы открытие Ba^{++} здесь должно быть несколько видоизменено по сравнению с методикой, описанной в предыдущем параграфе, так как после осаждения из раствора и фильтрования хлоридов серебра, свинца и ртути кислый фильтрат, кроме Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} , содержит (за счет значительной растворимости PbCl_2) около 0,04 г-ион/л Pb^{++} . Это обстоятельство вносит осложнение в открытие катионов бария, так как и с хромовокислым калием и с гипсовой водой свинец дает осадки PbCrO_4 и соответственно PbSO_4 , которые по цвету и по степени растворимости аналогичны хромату и сульфату бария:



Таким образом, наличие в растворе катионов свинца мешает непосредственному открытию из него катионов бария. Однако, пользуясь тем, что все соли свинца (PbSO_4 , PbCrO_4 и т. д.) обладают амфотерными свойствами, из полученных осадков ($\text{BaSO}_4 + \text{PbSO}_4$) или ($\text{BaCrO}_4 + \text{PbCrO}_4$) свинец можно легко удалить обработкой их щелочью. При этом соли свинца растворяются, переходя в соответствующие плюмбиты:



Реакции катионов первой группы и группы кислот ¹

Реактивы	Катионы								
	первая группа			вторая группа			третья группа		
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
1. HCl	—	—	—	ос	ос	ос	—	—	—
2. H ₂ SO ₄	—	—	—	—	ос	—	ос	ос	ос
3. CaSO ₄	—	—	—	—	ос	—	ос	ос	—
4. NaOH (избыток)	—	—	—	ос	—	ос	—	— ²	— ²
5. NH ₄ OH (избыток)	—	—	—	—	ос	ос	—	—	—
6. Na ₂ CO ₃	—	—	—	ос	ос	ос	ос	ос	ос
7. K ₂ CrO ₄ в присутствии CH ₃ COOH	—	—	—	ос	ос	ос	ос	—	—
8. Na ₂ HPO ₄	—	—	—	ос	ос	ос	ос	ос	ос
9. (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	—	—	—	ос	ос	ос	ос	ос	ос
10. NaHC ₄ H ₄ O ₆	ос	—	ос	²	²	—	ос	²	ос
11. KH ₂ SbO ₄	—	ос	—	—	ос	ос	ос	ос	ос
12. K ₄ [Fe(CN) ₆] + NH ₄ Cl	—	—	—	ос	ос	ос	²	—	ос
13. Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] и другие нитритные комплексы	ос	—	ос	ос	ос	ос	—	—	—

¹ Характер получаемых осадков см. табл. 12 и 13.² Из концентрированных растворов выпадает осадок.

Реактивы	Катионы								
	первая группа			вторая группа			третья группа		
	NH_4^+	Na^+	K^+	Ag^+	Pb^{++}	Hg_2^{++}	Ba^{++}	Sr^{++}	Ca^{++}
14. Реактив Несслера	ос	—	—	ос	ос	ос	ос	ос	ос
15. Уранил-ацетат и его двойные Mg-или Zn-соли	—	ос	—	ос	—	ос	—	—	—
16. Дипикриламин	ос	—	ос	—	ос	ос	—	—	—
17. Металлическая медь	—	—	—	ос	—	ос	—	—	—
18. Окрашивание пламени	—	желт.	фиолет.	—	—	—	зелен.	карм.-красн.	кирп.-красн.

Хромовокислый (а также сернокислый) барий в едкой щелочи не растворяется.

Кроме того, после обработки смеси катионов трех групп соляной кислотой из фильтрата от осадка хлоридов второй группы ($\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{PbCl}_2$) ионы свинца можно полностью осадить (вернее «доосадить») при помощи йодистого калия.

Для открытия катионов NH_4^+ в виде NH_3 (кипячение раствора с едкой щелочью) ни один из катионов первой, второй и третьей групп не мешает. Поэтому обнаружение этих ионов можно производить непосредственно из раствора смеси катионов всех трех групп.

Таблица 14 показывает, что для открытия Na^+ из раствора следует удалить все катионы второй и третьей групп, а для открытия K^+ , кроме того, и ионы NH_4^+ . Из этой таблицы также следует, что карбонат-, фосфат- и оксалат-ионы (CO_3^{--} , PO_4^{---} и $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$) могут служить общими групповыми реактивами для всех катионов соляной и серной кислот, так как эти ионы с Ag^+ , Pb^{++} , Hg_2^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} образуют практически нерастворимые осадки. Следовательно, если осаждение катионов второй и третьей групп производится углекислым, фосфорнокислым или щавелевокислым калием (или аммонием), то после отфильтровывания полученного осадка из фильтрата можно производить обнаружение катионов натрия, как это указано в гл. II, § 9; если же осаждение катионов второй и третьей групп производить солями натрия указанных кислот (Na_2HPO_4 ,

Na_2CO_3 и т. д.), то в фильтрате от образующихся при этом осадков можно производить обнаружение катионов калия.

С учетом вышеизложенных особенностей соединений свинца и бария систематический и дробный ход анализа смеси этих катионов и катионов первой группы представляется в следующем виде.

1. Систематический ход анализа смеси катионов первой, второй и третьей групп. Анализируемый раствор смеси катионов первых трех групп довольно часто содержит осадок *хлоридов* свинца, серебра и одновалентной ртути, или *сульфатов* бария, стронция, кальция и свинца, или же то и другое вместе. Прежде чем приступить к анализу раствора, осадок от него предварительно отфильтровывают и анализируют отдельно; фильтрование рекомендуется производить на двух фильтрах (воронках) и на одном из них производить обработку осадка для открытия хлоридов, на другом — сульфатов.

Методика открытия катионов первой, второй и третьей групп систематическим и дробным ходом анализа подробно была изложена в главах II и III. Поэтому после описания работы с осадком мы здесь ограничимся лишь приведением схемы анализа раствора (см. рис. 17, стр. 248 и табл. 15, стр. 249).

Работа с осадком. В осадке, полученном от фильтрования анализируемого раствора, на первом фильтре открывают Ag^+ , Pb^{++} и Hg_2^{++} (из их хлоридов), а на втором фильтре — Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} и Pb^{++} (из их сульфатов). Для этого первый осадок сначала промывают горячей водой и из нее открывают Pb^{++} йодистым калием; затем этот же осадок на фильтре обрабатывают раствором аммиака и из аммиачного фильтрата открывают ионы серебра путем разрушения комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ йодистым калием или HNO_3 , или HCl (см. стр. 231). Если при обработке аммиаком осадок на фильтре почернеет, — в нем имеется одновалентная ртуть.

Вторую часть осадка (осадок со второго фильтра) переносят в стакан или фарфоровую чашку, приливают 40—50 мл 0,5—1,0 н. раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 и в течение 5—7 мин. кипятят. Затем содержимое стакана (чашки) разбавляют водой до первоначального объема, дают осадку отстояться и прозрачную жидкость с осадка сливают. После этого к осадку снова приливают 40—50 мл раствора соды или поташа, кипятят (5—7 мин.), осадок фильтруют и промывают теплой водой до полного удаления из него ионов SO_4^{--} (проба промывной воды с BaCl_2). К промытому осадку приливают (на фильтре) небольшое количество разбавленной уксусной кислоты и получаемый при этом раствор уксуснокислых солей бария, стронция, кальция и частично свинца собирают в отдельную пробирку. Затем приливают к этому раствору йодистый калий (для доосаждения ионов свинца), осадок фильтруют и из фильтрата открывают (см. стр. 242): Ba^{++} — хромовокислым калием, Sr^{++} — гипсовой водой (после удаления из фильтрата Ba^{++} — при помощи K_2CrO_4) и Ca^{++} — щавелевокислым аммонием (после удаления из фильтрата Ba^{++} и Sr^{++} сернокислым аммонием).

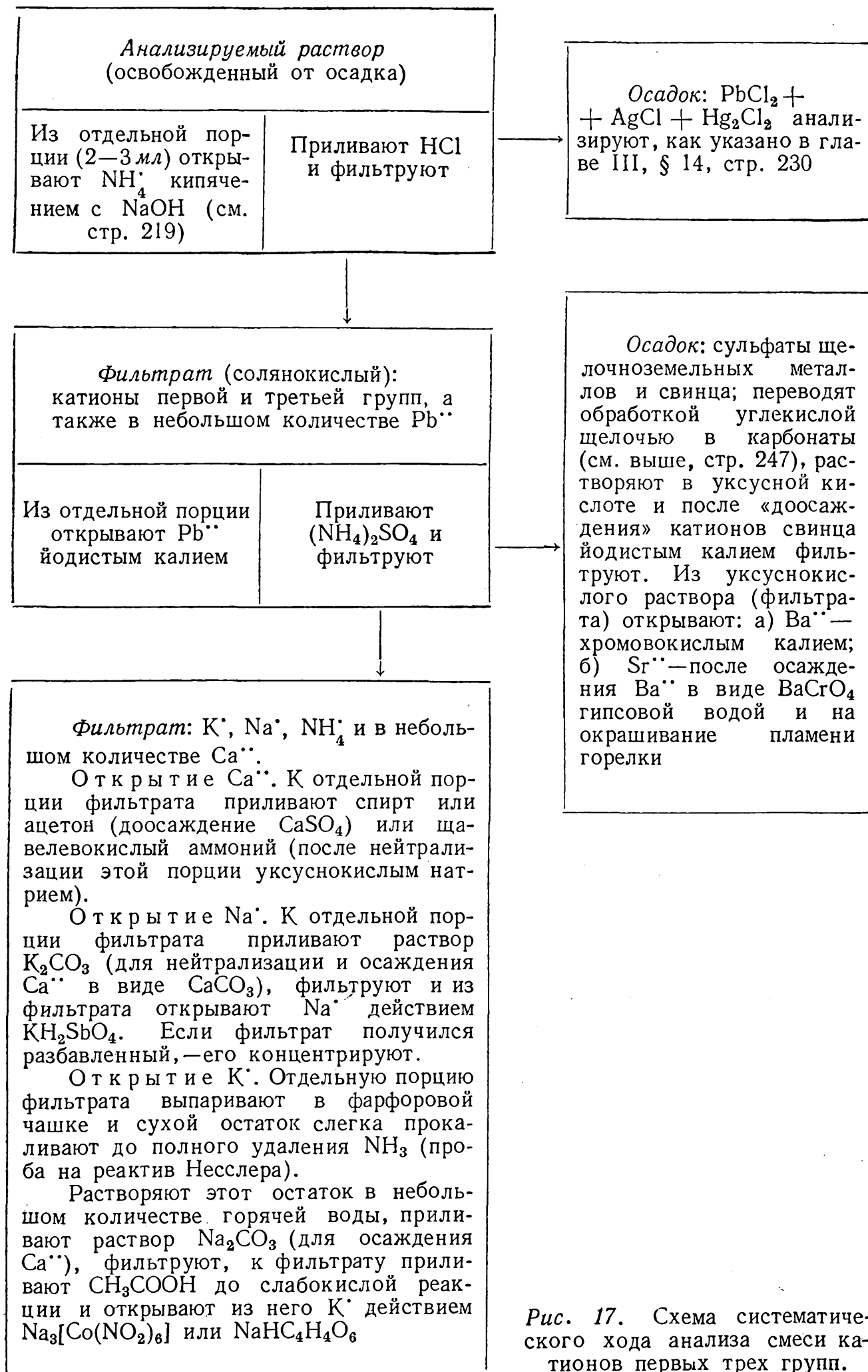


Рис. 17. Схема систематического хода анализа смеси катионов первых трех групп.

**Дробный ход анализа смеси катионов первой, второй
и третьей групп**

№ операции	Открываемый катион	Операция (с отдельными пробами анализируемого раствора в количестве 1—2 мл)
1	NH_4^+	К пробе анализируемого раствора приливают едкую щелочь и, не отфильтровывая полученного при этом осадка, кипятят; в парах открывают NH_3 : а) бумажкой, смоченной раствором азотнокислой ртути (почернение), б) стеклянной палочкой, смоченной соляной кислотой (образование «белого дыма» NH_4Cl), и в) красной лакмусовой бумажкой (посинение бумажки).
2	Na^+	К пробе раствора приливают раствор K_2CO_3 (избегать большого избытка) или смесь растворов $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (для осаждения ионов группы соляной и серной кислот), фильтруют, фильтрат (после пробы на полноту осаждения) немного упаривают и, если он окажется нейтральным, к нему приливают 2—3 капли KOH . Из полученного таким образом щелочного раствора Na^+ открывают дигидроантимонатом калия или уранил-ацетатом (см. гл. II, стр. 219).
3	K^+	К пробе раствора приливают раствор Na_2CO_3 до полноты осаждения катионов второй и третьей групп, фильтруют и из фильтрата (после пробы на полноту осаждения) выпариванием и слабым прокаливанием сухого остатка удаляют NH_4^+ (если он был открыт операцией № 1). Сухой остаток растворяют в небольшом количестве воды; если раствор при этом получается мутный, его снова фильтруют и из фильтрата после нейтрализации его уксусной кислотой открывают K^+ кислым виннокислым натрием или нитритными комплексными ионами, или дипикриламином (см. гл. II, стр. 220).
4	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	<p>а) Открывают, как это указано при изложении методики дробного хода анализа, смеси катионов второй группы (см. гл. III, стр. 231), так как этому ходу анализа катионы первой и третьей групп не мешают.</p> <p>б) К небольшой порции анализируемого раствора приливают разбавленную HCl до полноты осаждения хлоридов серебра, свинца и ртути, полученный при этом осадок $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ отфильтровывают и из осадка открывают Ag^+, Pb^{2+} и Hg_2^{2+} по схеме, изображенной на рисунке 15 (стр. 231).</p>

№ операции	Открываемый катион	Операция (с отдельными пробами анализируемого раствора в количестве 1—2 мл)
5	Ba ⁺⁺ , Pb ⁺⁺ (предварительное открытие)	К пробе анализируемого раствора приливают гипсовую воду. Если при этом: а) осадок образуется сразу, — в фильтрате есть Ba ⁺⁺ или Pb ⁺⁺ , или тот и другой вместе; б) осадок образуется очень медленно и при нагревании, — имеется Sr ⁺⁺ ; в) осадка совсем не образуется, — в фильтрате отсутствуют катионы Ba ⁺⁺ , Sr ⁺⁺ и Pb ⁺⁺ .
6	Ba ⁺⁺	К пробе анализируемого раствора приливают KJ или, лучше, смесь KJ + KCl и осадок AgJ + PbJ ₂ + Hg ₂ J ₂ отфильтровывают. Фильтрат делят на две части и к одной из них приливают гипсовую воду, к другой — уксусную кислоту и K ₂ CrO ₄ . Немедленное появление белого осадка в первом случае и желтого во втором служит признаком наличия в растворе катионов бария.
7	Ba ⁺⁺ , Sr ⁺⁺	К пробе раствора (5—6 мл) приливают Na ₂ CO ₃ , осадок отфильтровывают и на фильтре обрабатывают 10—25-процентным раствором NaOH (для перевода PbCO ₃ в растворимый плюмбит Na ₂ PbO ₂). Затем осадок промывают и, не снимая с фильтра, растворяют в небольшом количестве уксусной кислоты, собирая уксуснокислый раствор бария, стронция и кальция в отдельную пробирку. Из этого раствора Ba ⁺⁺ открывается хромовокислым калием, а Sr ⁺⁺ (в фильтрате от BaCrO ₄) — гипсовой водой (см. схему, изображенную на рис. 16, стр. 243).
8	Sr ⁺⁺	Пробу раствора подкисляют уксусной кислотой, приливают K ₂ CrO ₄ , раствор с осадком (PbCrO ₄ + BaCrO ₄ + Ag ₂ CrO ₄ + Hg ₂ CrO ₄) нагревают до 60—70° С и после отстаивания осадка фильтруют в пробирку с гипсовой водой. Затем пробирку с раствором нагревают. Образование осадка (по истечении 20—30 мин.) — признак наличия Sr ⁺⁺ ; осадок после промывания разбавленной соляной кислотой испытывают на окрашивание пламени горелки.
9	Ca ⁺⁺	К нейтральной пробе раствора приливают (NH ₄) ₂ SO ₄ , нагревают и по истечении 20—30 мин. осадок BaSO ₄ + PbSO ₄ + SrSO ₄ ¹ отфильтровывают; фильтрат делят на три части, в каждой из которых открывают Ca ⁺⁺ : а) в первой части — спиртом или ацетоном (образование осадка CaSO ₄); б) во второй — щавелевокислым аммонием (образование осадка CaC ₂ O ₄); в) в третьей (после добавления к ней NH ₄ OH и NH ₄ Cl) — действием K ₄ [Fe(CN) ₆] при нагревании (образование осадка Ca(NH ₄) ₂ [Fe(CN) ₆]).

¹ В осадке содержится также небольшое количество CaSO₄.

КАТИОНЫ ГРУППЫ АМФОТЕРНЫХ ГИДРООКСИДОВ

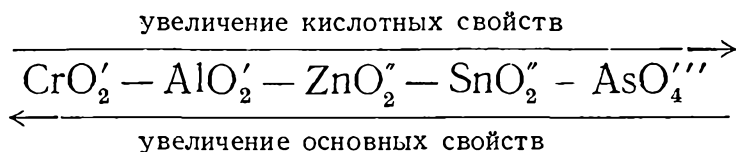
(четвертая аналитическая группа Al^{+++} , Cr^{+++} , Zn^{++} , Sn^{++} , Sn^{++++} , As^{+++} , As^{++++})

§ 21. Общеаналитические реакции катионов группы амфотерных гидроксидов

Для катионов четвертой группы характерным является то, что в щелочной среде они переходят в форму соответствующего кислотного остатка, например (см. ч. 1, § 23):



Кислотные и основные свойства этих остатков у элементов, составляющих группу амфотерных гидроксидов, изменяются в следующем порядке:



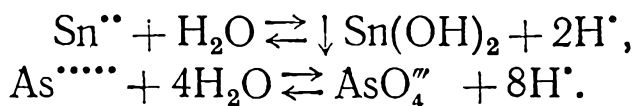
Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и в значительной степени — сурьмы)¹. Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу². Наиболее полному гидролизу подвергаются соли олова и мышьяка. Поэтому олово и мышьяк в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок

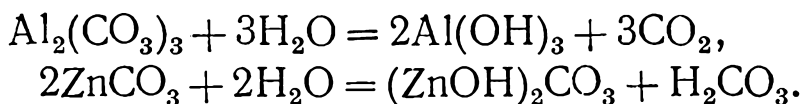
¹ Следовательно, при данной классификации катионы свинца и сурьмы принципиально могут быть отнесены и к четвертой аналитической группе. Однако, как уже мы отмечали выше (см. стр. 205, примечание), исходя из практических соображений эти катионы отнесены к другим группам.

² Явлением гидролиза объясняется тот факт, что растворимых в воде солей хрома, алюминия, цинка и олова сравнительно немного, причем растворы этих солей наиболее устойчивы в кислых средах. Исключением из них являются сернистый цинк, алюминийевые и хромовые квасцы, хромовокислые соли щелочных металлов и некоторые другие.

соответствующих гидроокисей, а мышьяк — в форму кислотного остатка AsO''' или соответственно AsO_3''' :

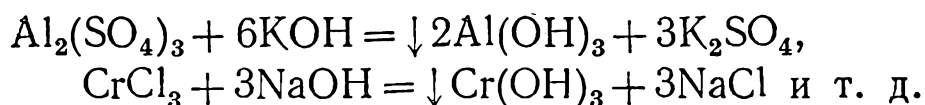


Все соли хрома, алюминия и цинка также в известной степени подвергаются гидролизу: водные растворы их хлористых солей в той или иной мере являются кислыми, а их углекислые соли под действием воды образуют соответствующие гидроокиси или (в случае цинка) переходят в основные соли:

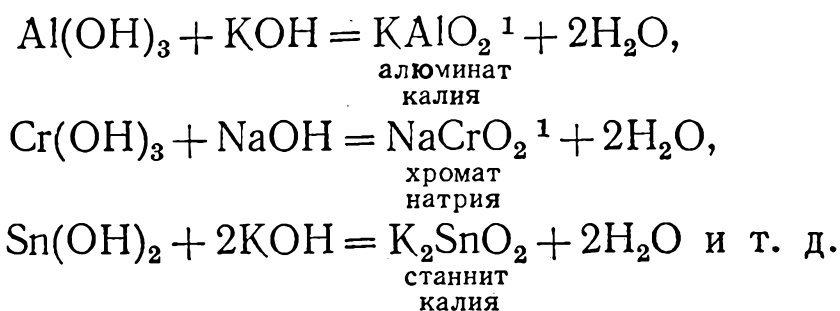


На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общепаналитических. Из всех этих катионов практически наиболее трудными для обнаружения представляются катионы алюминия.

1. Едкие щелочи со всеми катионами четвертой группы (за исключением мышьяка) образуют аморфные осадки гидроокисей, которые в избытке щелочи легко растворяются с образованием соответствующих солей хроматов, алюминатов, цинкатов, станнитов и станнатов:

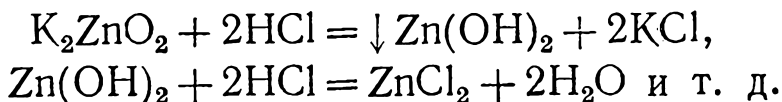


и далее (в избытке едкой щелочи):



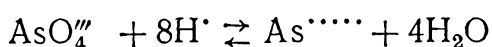
Гидраты окисей алюминия, цинка и олова белого цвета, а гидрат окиси хрома имеет серо-зеленую окраску.

Под действием кислот происходит разрушение щелочных растворов указанных гидроокисей. При этом образующийся вначале осадок соответствующего гидрата окиси в избытке кислоты растворяется:

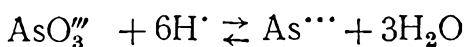


¹ Иногда формулу алюмината калия пишут K_3AlO_3 , а хромита натрия — Na_3CrO_3 или же — $\text{Al}(\text{OK})_3$ и соответственно — $\text{Cr}(\text{ONa})_3$.

Примечание. При увеличении кислотности раствора AsO_4''' и AsO_3' происходит сдвиг равновесия

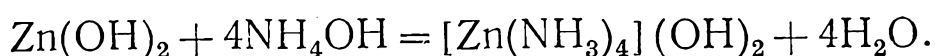


или

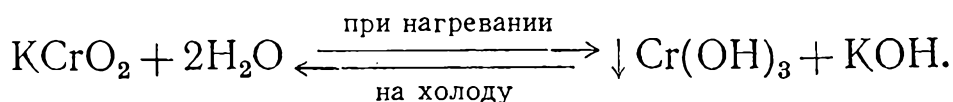


в правую сторону, без образования осадков гидратов окисей мышьяка.

Под действием раствора аммиака катионы алюминия, хрома, цинка и олова тоже образуют осадки соответствующих гидроокисей, из которых гидрат окиси цинка в отличие от остальных гидратов окисей этой группы в избытке NH_4OH легко растворяется с образованием комплексной соли аммиаката цинка¹:



Как уже было отмечено выше, из этой группы гидроокисных соединений хромиты обладают наиболее слабыми, а арсениты и арсенаты — наиболее сильными кислотными свойствами. Следовательно, хромиты являются довольно неустойчивыми: при кипячении они легко подвергаются гидролизу с образованием гидрата окиси хрома даже в слабощелочной среде.



Кислотные свойства AlO_2' несколько сильнее, чем CrO_2' . Поэтому алюминаты устойчивее хромитов и при нагревании полностью гидролизуют только в присутствии аммонийных солей:



Цинкаты и в особенности станниты, станнаты, арсениты и арсенаты более устойчивы, чем хромиты и алюминаты и из щелочных растворов осадков не образуют ни при каких условиях; цинкаты, станниты и станнаты гидролизуются, образуя осадки гидроокисей лишь из нейтральных растворов, а арсенаты и арсениты осадка не дают, даже при нейтрализации раствора.

Следует, кроме того, отметить одну отличительную особенность гидрата окиси хрома, а именно: свойство его соосаждать и соосаждаться вместе с гидроокисями других металлов и в связи с этим в присутствии некоторых катионов (главным образом цинка, кобальта, никеля) почти полную нерастворимость его в избытке едких щелочей². Например:

¹ В избытке концентрированного раствора NH_3 гидрат окиси алюминия несколько растворяется, а образующийся при растворении $\text{Zn}(\text{OH})_2$ аммиакат цинка имеет состав $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

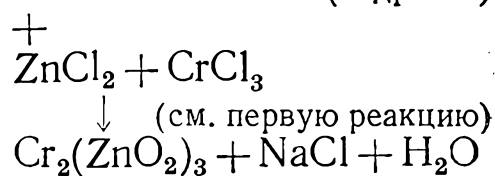
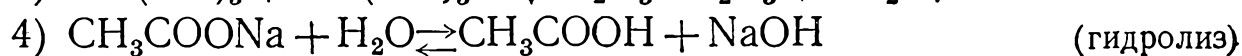
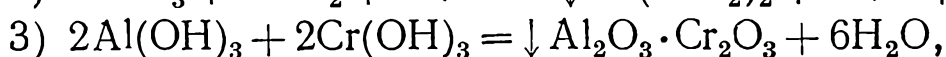
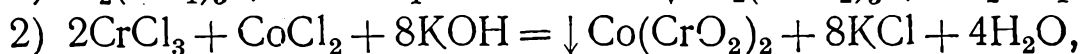
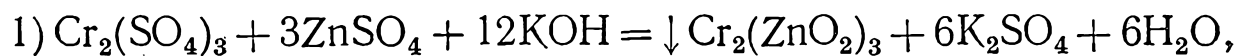
² Более или менее легко в подобных случаях гидрат окиси хрома растворяется в избытке концентрированной (примерно, 6 н.) едкой щелочи.

1) Гидроокись хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и гидроокись цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ порознь очень легко растворяются в разбавленной едкой щелочи; если же катионы хрома и цинка присутствуют совместно, то полученный при действии на них едкой щелочи осадок гидроокисей нерастворим даже в большом избытке осадителя.

2) Ни катионы хрома, ни катионы цинка не образуют осадка при действии на них уксуснокислого натрия. Однако, если катионы Cr^{+++} и Zn^{++} присутствуют в растворе совместно, то при взаимодействии их с уксуснокислым натрием из раствора немедленно выпадает осадок, почти нерастворимый в едких щелочах; аналогичное явление наблюдается при сочетаниях $\text{Cr}^{+++} - \text{Ni}^{++}$ и $\text{Cr}^{+++} - \text{Co}^{++}$.

3) Осадки гидроокисей и основных уксуснокислых солей железа и алюминия $[\text{Al}(\text{OH})_3, \text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{ и т. п.}]$ настолько соосаждают гидроокись хрома, что последняя в их присутствии также очень трудно переходит в раствор при действии избытка разбавленной едкой щелочи.

Подобное явление объясняется тем, что во всех указанных случаях хром осаждается не в форме гидрата окиси хрома, а в виде соответствующих его солей (хромита кобальта $\text{Co}(\text{CrO}_2)_2$, цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ и т. п.)¹, которые в избытке щелочей растворяются довольно трудно:



и т. п.

Отмеченные выше (характерные) свойства некоторых амфотерных гидроокисей и их щелочных растворов нередко используются в химическом анализе для выделения и обнаружения из растворов катионов, соответствующих этим гидроокисям. Так, например:

1) Если при действии на раствор, содержащий смесь катионов четвертой группы, разбавленной едкой щелочью, окажется, что полученный вначале осадок в избытке щелочи не растворяется, — это является признаком того, что в растворе присутствуют и катионы хрома, и катионы цинка; если же осадок в избытке разбавленной щелочи растворяется, — один из этих катионов в растворе отсутствует.

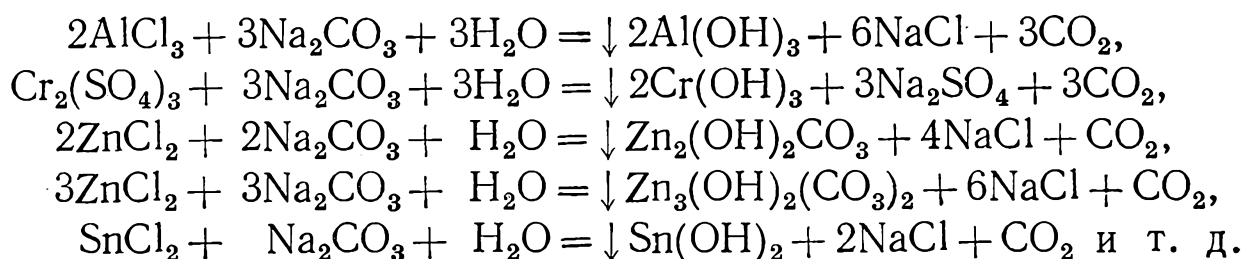
¹ Катионы хрома и цинка при действии щелочных растворов (NaOH , CH_3COONa и т. п.) соосаждаются в виде цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$, так как ZnO_2 обладает большими кислотными свойствами, чем CrO_2 ; соосажденному цинкату хрома иногда приписывают формулу $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZnO}$.

2) Если на смесь катионов четвертой группы действовать избытком аммиака, то катионы хрома, алюминия и олова при этом перейдут в осадок, а мышьяк и значительная часть цинка останутся в растворе в виде AsO_4''' или AsO_3''' и соответственно $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$.

3) Если при действии на раствор, содержащий катионы четвертой группы, избытком едкой щелочи образовавшийся вначале осадок полностью переходит в раствор, а при добавлении к этому раствору небольшого количества солей хрома осадок в избытке щелочи не растворяется,— это является одним из признаков наличия в растворе катионов цинка; если же к исследуемому раствору добавить небольшое количество какой-либо соли цинка, то в этом случае нерастворимость осадка в избытке едкой щелочи будет указывать на наличие в нем хрома.

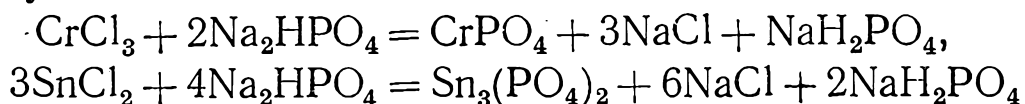
4) Если из раствора требуется удалить катионы цинка, то для этого следует добавить примерно эквивалентное количество какой-либо соли хрома и подействовать на этот раствор избытком разбавленной едкой щелочи: при этом весь цинк практически будет соосажден с гидроокисью хрома и т. д.

2. Углекислый натрий и калий осаждают катионы алюминия, хрома и олова в виде соответствующих гидроокисей, а катионы цинка—в виде основных солей переменного состава; мышьяк при этом осадка не образует:

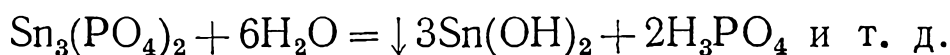


Все эти осадки растворимы в избытке едкой щелочи, а основные углекислые соли цинка, кроме того, и в растворе аммиака (особенно легко—в присутствии NH_4Cl).

3. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 осаждают катионы алюминия, хрома и цинка в виде соответствующих фосфорнокислых солей, а олова—в виде гидрата окиси олова; мышьяк при этом осадка не образует:



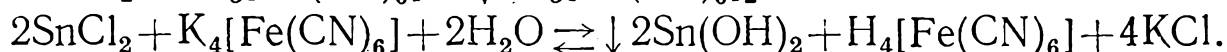
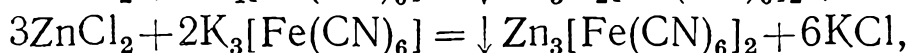
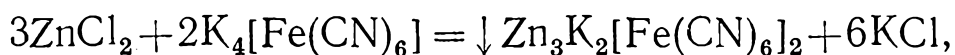
и далее (полный гидролиз):



Образующиеся осадки легко растворяются в минеральных кислотах и едких щелочах, а фосфорнокислые алюминий и хром, кроме того, переходят в раствор и под действием уксусной кислоты.

4. Железисто- и железосинеродистый калий образует осадки только с цинком в виде соответствующих синеродистых его солей

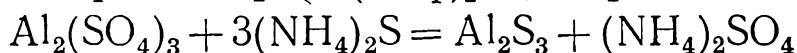
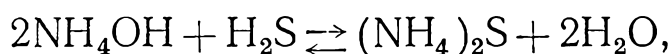
и с оловом — в виде его гидроокиси (гидролиз железистосинеродистого олова):



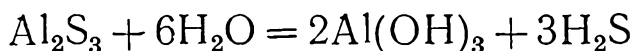
Осадки железистосинеродистого калия-цинка и железосинеродистого цинка в воде и разбавленных кислотах практически нерастворимы, вследствие чего реакции катионов цинка с растворами $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дают возможность открывать ничтожно малые концентрации катионов Zn^{++} .

5. Сероводород (или сероводородная вода) осаждает из аммиачных растворов катионы алюминия и хрома, а также частично цинка; из уксуснокислых растворов H_2S осаждает только катионы цинка, а из солянокислых — олова и мышьяка.

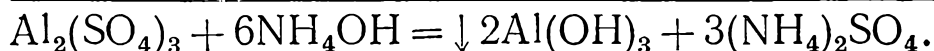
Из аммиачных растворов:



и далее, идущий до конца гидролиз сернистого алюминия ¹:

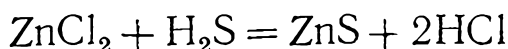


суммарно:

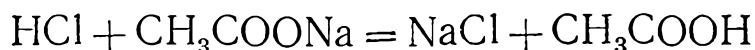


Аналогичный процесс протекает и с катионами хрома.

Из уксуснокислых растворов (нейтральный раствор в присутствии уксуснокислого натрия):



и, далее,

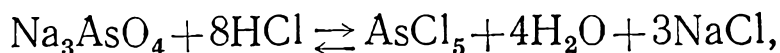


Осадок ZnS белого цвета, легко растворяется в минеральных кислотах.

Примечание. При этой реакции очень часто из раствора выпадает сера (серо-желтоватого цвета), которая маскирует осадок сернистого цинка. Однако в отличие от ZnS сера не растворяется в соляной кислоте. Поэтому, проделав эту реакцию, необходимо полученный осадок испытывать на растворимость его в соляной кислоте.

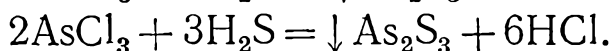
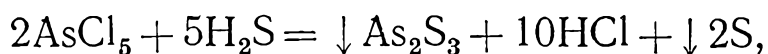
Если не производить подобного испытания, то очень часто осадок серы принимается за осадок ZnS и тем самым катионы цинка «переоткрываются».

Из солянокислых растворов (лучше при нагревании):



¹ Al_2S_3 является солью слабого основания и слабой кислоты. Подобные соли, как это известно из курса неорганической химии, гидролизуются до конца, т. е. с образованием соответствующих гидроокисей.

и далее:



Аналогично катионам мышьяка с сероводородом взаимодействуют и катионы олова, с той лишь разницей, что четырехвалентное олово при этом не восстанавливается до двухвалентного, а осаждается в виде SnS_2 .

Осадок сернистого мышьяка As_2S_3 имеет желтую окраску, SnS — буроватую и SnS_2 — буровато-желтую.

§ 22. Характерные и специфические реакции катионов алюминия

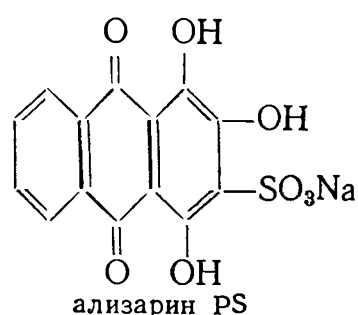
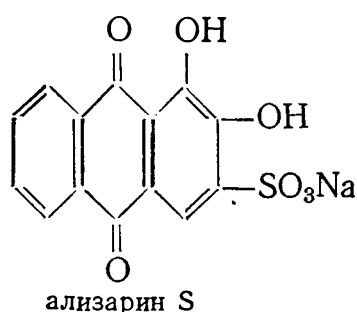
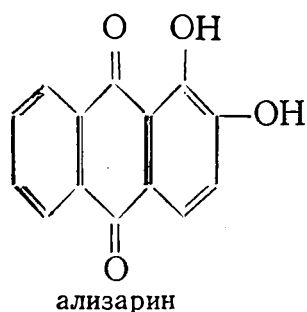
1. Гидролиз NH_4AlO_2 . Как указывалось в предыдущем параграфе, из общепроаналитических реакций наиболее характерной для алюминия является реакция гидролиза алюмината аммония (щелочных растворов гидроокиси алюминия в присутствии хлористого аммония).

Этой реакции мешают только хромиты, которые при нагревании, даже в присутствии NH_4Cl , полностью гидролизуются.

Реакция эта проводится следующим образом. К 3—5 мл анализируемого раствора (в отсутствии катионов хрома) приливают небольшой избыток едкой щелочи и, если при этом осадок полностью не растворится, его отфильтровывают. Затем к фильтрату добавляют несколько кристаллов NH_4Cl или приливают насыщенный раствор NH_4Cl и нагревают до кипения. При наличии в фильтрате алюминия образуется белый хлопьевидный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Эта реакция, однако, недостаточно чувствительна, так как избыток едкой щелочи в растворе удерживает значительную часть алюминия в виде AlO_2^- , т. е. препятствует полному гидролизу алюмината. При этом чем больше в растворе едкой щелочи, тем слабее идет гидролиз.

2. Ализарин и некоторые его производные (в особенности ализарин- и пурпурин-сульфоокислый натрий)¹ в аммиачной среде

¹ Ализарин-сульфоокислый натрий в продаже известен под названием ализарин S, а пурпурин-сульфоокислый натрий называется ализарин PS. Оба эти производных ализарина обладают красной окраской в отличие от собственно ализарина, имеющего желтую окраску. Химические формулы ализарина и указанных его производных следующие:



Наилучшие лаки темно-красные или ярко-малиновые с катионами Al^{+++} образуют ализарины S и PS.

Для анализа применяется насыщенный спиртовой раствор ализарина.

образует с катионом алюминия нерастворимое в воде и уксусной кислоте соединение под названием *алюминиевого лака*, обладающего характерной оранжево-красной, а при значительных концентрациях алюминия—ярко-малиновой или темно-красной окраской (см. табл. 12 приложения, рис. 6, а). Предельная концентрация катиона Al^{+++} для этой реакции 10 мг/л.

Реакция эта проводится следующим образом. К 0,5—1,0 мл раствора какой-либо соли алюминия приливают 3—4 капли раствора ализарина¹, 0,5—1,0 мл разбавленного раствора аммиака и нагревают до кипения. При этом раствор принимает красновато-фиолетовый цвет, который обусловлен окраской ализарина в щелочной среде (образование ализарината аммония—соединения ализарина с аммиаком). Затем к раствору приливают равный объем уксусной кислоты, которая разрушает ализаринат аммония (разлагает на ализарин и аммиак), но не взаимодействует с алюминиевым лаком. Через 1—2 мин. из раствора выпадают отчетливые оранжево-красного или малинового цвета хлопья лака.

Состав ализаринового лака точно не установлен. Одни авторы предполагают, что при взаимодействии ализарина с алюминием образуется внутрикомплексная соль, по мнению других авторов лак представляет собой адсорбированную на ализарине гидроокись алюминия.

Реакция алюминия с ализарином хотя и очень характерна, но не специфична, так как катионы хрома, цинка и олова с ализарином тоже образуют соответствующие лаки: хром—буроватого, цинк—красноватого, двухвалентное олово—оранжево-желтого (кирпичного) цвета и четырехвалентное олово—бледно-желтого цвета (см. табл. 12 приложения, рис. 6). Однако эти катионы мешают открытию Al^{+++} в том случае, если их концентрации в десятки раз превышают концентрацию Al^{+++} . Поэтому при открытии ализарином алюминия все эти катионы при значительной их концентрации из раствора должны быть удалены.

Раствор не должен содержать также большинства катионов и других аналитических групп, так как они с ализарином тоже образуют нерастворимые лаки, причем многие из этих лаков по своей окраске совершенно сходны с алюминиевым лаком и выпадают при тех же концентрациях, что и катионы алюминия (~ 10 мг/л). Так, например, железо дает темно-фиолетовые лаки, барий, стронций, кальций, сурьма, висмут и медь—малиновые, кадмий—оранжево-желтые и т. д. Не образуют лаки только катионы первой группы, никеля, марганца, магния, свинца, серебра и ртути.

Однако катионы алюминия при помощи ализарина без удаления из раствора других катионов легко можно обнаружить капельным методом. Для этого на полоску бумаги помещают каплю железисто-

¹ Если при этом пользуются собственно ализарином (желтым), то одновременно с NH_4OH к раствору рекомендуется прилить 3—4 капли едкого натра.

синеродистого калия $K_4[Fe(CN)_6]$, затем в центр полученного при этом пятна наносят каплю исследуемого на Al^{+++} раствора. Полученное таким образом на бумаге новое пятно состоит из окрашенного осадка (в центре пятна) и водянистого, бесцветного периферийного кольца. Осадок состоит из железистосинеродистых солей цинка и олова, в котором задерживается и значительная часть хрома. В бесцветном, расплывшемся водянистом кольце вокруг этого осадка содержится основная часть алюминия. Полученное на бумаге пятно обрабатывают парами аммиака. При этом алюминий переходит в осадок $Al(OH)_3$. Затем водянистое кольцо (периферию пятна) смачивают раствором ализарина (прочеркивают капилляром) и снова подвергают его обработке аммиаком. При этом на фиолетовом фоне вокруг центрального пятна образуется оранжево-красная зона, указывающая на наличие в ней алюминия. Особенно отчетливый оранжево-красный цвет эта зона или розовое кольцо приобретает, если бумагу высушить, так как при высушивании фиолетовый фон ее, обусловленный ализарином аммония, исчезает (разложение последнего на ализарин и аммиак).

Этим (капельным) методом Al^{+++} открывается в присутствии всех катионов группы щелочей¹, так как любой из них, обладающий свойством к образованию ализаринового лака, с железистосинеродистым калием дает осадок, который собирается в центре пятна, аналогично осадкам цинка и олова. Открытию Al^{+++} этим способом мешают только лишь катионы Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} .

Следующий, дробный макроспособ дает возможность открывать Al^{+++} ализарином непосредственно из анализируемого раствора, содержащего смесь любых катионов. К 3—5 мл нейтрального раствора (анализируемого) прибавляют небольшое количество цинкового порошка или 2—3 небольших кусочка гранулированного цинка и 2—3 мин. кипятят. При этом некоторые катионы (Sb^{+++} , Hg^{++} и др.) восстанавливаются до свободного металла.

Затем, не отфильтровывая осадка, приливают сюда небольшое количество раствора $CrCl_3$ или хромовых квасцов для соосаждения цинка, равный объем горячего 2-нормального раствора $NaOH$, к которому добавлено 5—10 капель Na_2CO_3 ², и снова кипятят; при пользовании гранулированным цинком кипячение производят 3—5 мин., а порошком цинка—10—15 сек. При этом все катионы за исключением катионов первой группы, алюминия и очень незначительной части олова переходят в осадок. Полученный осадок отфильтровывают, и к фильтрату добавляют 2—3 капли H_2O_2 ³.

¹ К группе щелочей относятся катионы четвертой, пятой и шестой аналитической групп (см. ч. II, § 3).

² Na_2CO_3 необходимо добавлять к раствору едкого натра для того, чтобы осадить из раствора катионы Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} , которые могут в нем присутствовать

³ Для окисления двухвалентного олова в четырехвалентное, так как в малых концентрациях Sn^{++++} практически с ализарином лака не образует, а если последний и образуется, то в едва заметном количестве и бледно-кирпичного цвета.

Затем фильтрат нейтрализуют соляной кислотой до появления мути, приливают NH_4OH до явного аммиачного запаха и около 0,5 мл раствора ализарина. После нагревания полученного таким образом раствора приливают сюда избыток уксусной кислоты. Через 0,5—1 мин. из раствора начинают выпадать мелкие, тяжелые, темно-красные хлопья алюминиевого лака.

3. Открытие алюминия в виде тенаровой сини. Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и раствором азотнокислого кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, а затем сжигают. Если исследуемый раствор содержит катионы алюминия, то образующийся при этом пепел приобретает темно-синюю окраску («тенарова синь»), которая обусловливается образованием алюмината кобальта $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, обладающего темно-синим цветом. Из катионов группы амфотерных гидроокисей этой реакции мешают только катионы цинка, так как последние при подобной реакции образуют цинкат кобальта CoZnO_2 , который имеет зеленую окраску¹. Из других катионов открытию Al^{+++} этой реакцией мешают катионы Cr^{+++} , Cu^{++} и Ni^{+++} , которые своей окраской будут маскировать цвет «тенаровой сини».

Эта реакция на катионы алюминия обладает невысокой чувствительностью, позволяющей обнаруживать их при концентрациях порядка 100 мг/л.

§ 23. Характерные и специфические реакции катионов хрома

1. Реакции соосаждения и гидролиза. Из общепроаналитических реакций наиболее характерными являются, во-первых, соосаждение гидроокисей хрома и цинка в форме нерастворимого в избытке разбавленной щелочи цинката хрома $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ ² и, во-вторых, реакция почти полного гидролиза хромитов при нагревании.

Таким образом, если к 0,5—1,0 мл анализируемого раствора прилить 3—5-кратный объем 1,5—2-нормального раствора едкой щелочи, то полное растворение образующегося вначале осадка гидроокисей будет указывать на то, что совместного наличия катионов цинка и хрома в растворе нет; в нем могут присутствовать лишь или катионы Zn^{++} или Cr^{+++} , или же те и другие отсутствуют. Если же полученный щелочной раствор (без осадка) кипятить 1—2 мин., то при наличии в нем хрома (в виде соответствующего хромита KCrO_2) последний выпадает в осадок гидроокиси хрома.

Если при добавлении к анализируемому раствору избытка едкой щелочи осадок гидроокисей полностью не растворяется, это указывает на то, что в растворе имеются и катионы хрома, и катионы цинка.

Реакция соосаждения и гидролиза хрома недостаточно чувствительна: предельная открываемая концентрация хрома этой реакцией

¹ Алюминат (а также цинкат) кобальта обычно рассматривается как твердый раствор окиси кобальта в окиси алюминия $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (или соответственно в окиси цинка— $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$).

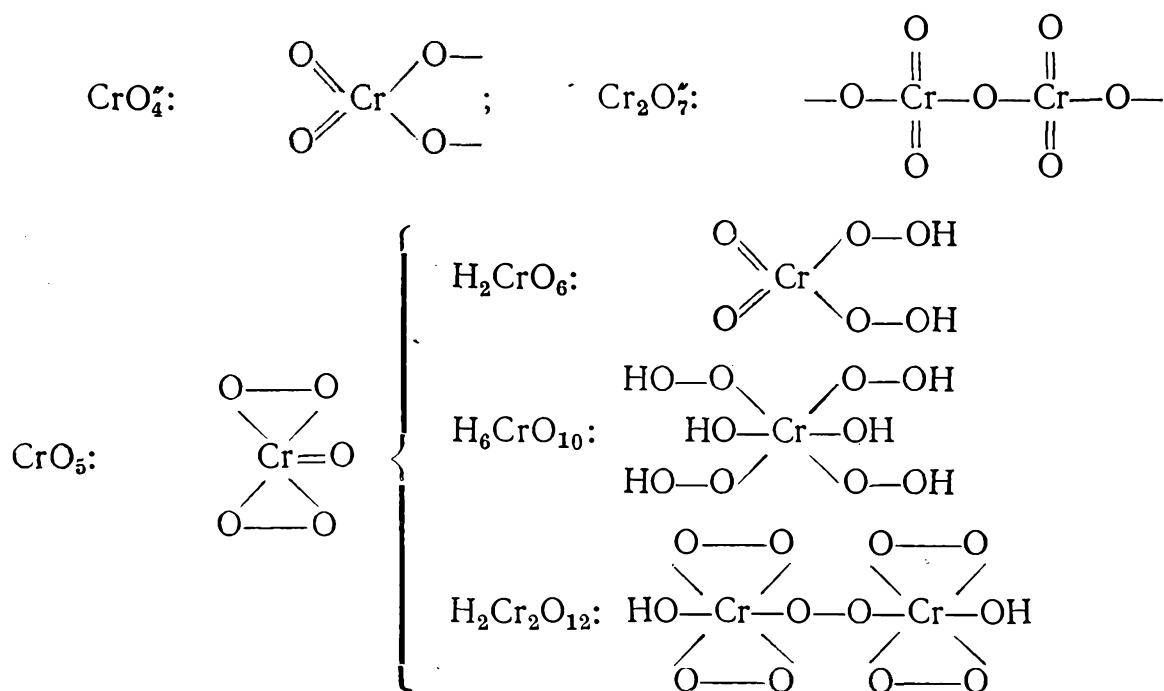
² См. сноску на стр. 254.

равна примерно 1,0 мг/л. Кроме того, чувствительность ее значительно снижается: при гидролизе — с повышением концентрации и увеличением избытка применяемой щелочи, а при соосаждении — с увеличением несоответствия эквивалентности концентраций Cr^{+++} и Zn^{++} в растворе.

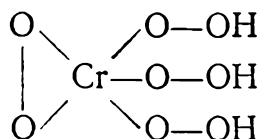
Естественно, что этой реакцией для обнаружения катионов Cr^{++} и Zn^{++} можно пользоваться лишь в том случае, если в растворе присутствуют лишь те катионы, которые с щелочами или не образуют осадка, или образуют амфотерные гидраты окисей.

2. Окисление катионов хрома. Наиболее характерной и в то же время специфической реакцией на катионы хрома, дающей возможность открывать их в присутствии всех других катионов, является реакция окисления Cr^{+++} до хромат- и бихромат-ионов (CrO_4^{--} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$) и, далее, до перекиси хрома CrO_5 (или, что то же, до соответствующих ей надхромовых кислот: H_2CrO_6 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$, $\text{H}_6\text{CrO}_{10}$ и т. п.). Первые из этих ионов (CrO_4^{--}) обладают желтой окраской, вторые ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$) — оранжевой, а перекись хрома CrO_5 и соответствующие ей надхромовые кислоты имеют интенсивно-синюю окраску (см. табл. 12 приложения, рис. 8, а).

Примечание. В перекиси хрома CrO_5 и соответствующих ей надхромовых кислотах, так же как в хромат- и бихромат-ионах, хром шестивалентен. Структурные их формулы следующие:

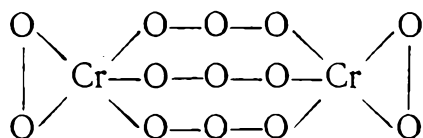


Известна надхромовая кислота H_3CrO_8 (красного цвета), в которой хром пентавалентен¹:



¹ Получается эта кислота действием перекиси водорода (лучше 30% H_2O_2) на раствор K_2CrO_4 в сильно щелочной среде.

Этой кислоте соответствует перекись хрома состава Cr_2O_{13} :



Во всех надхромовых кислотах, так же как и в перекиси хрома CrO_5 , связанные между собой атомы кислорода (в кислородной цепочке) имеют отрицательную валентность, равную единице (отрицательно однозарядны)¹.

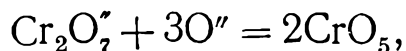
Окисление хрома можно вести как в кислой, так и в щелочной среде.

Окислительный потенциал хрома в щелочной среде ($E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2'}$) равен $-0,12$ в, а в кислой среде ($E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}$) $+1,36$ в (см. приложение, табл. 8).

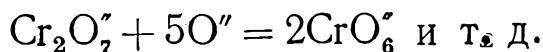
Следовательно, в качестве окислителя для катионов хрома в щелочной среде могут служить хлорная и бромная вода, надсерноокислый аммоний, марганцовокислый калий, перекись водорода и другие вещества, окислительный потенциал которых в этой среде больше $-0,12$ в. Наиболее же употребительных в лабораторной практике веществ, обладающих окислительным потенциалом выше $+1,36$ в (в кислой среде), немного: марганцовокислый калий и надсерноокислый аммоний.

Процесс окисления трехвалентного хрома в шестивалентный перекисью водорода и марганцовокислым калием подробно был рассмотрен во II части § 30 (см. стр. 170).

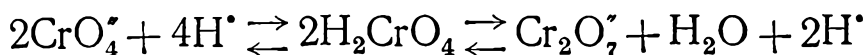
Процесс образования перекиси хрома CrO_5 или, что то же, соответствующих ей надхромовых кислот (CrO_8^{2-} , CrO_6' и т. п.) протекает только через бихромат-ионы и с участием активного (двухзарядного) кислорода:



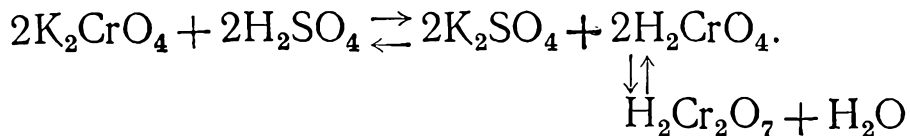
или:



Следовательно, этот процесс протекает только в кислой среде, так как лишь кислая среда обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования бихромат-ионов:



или:

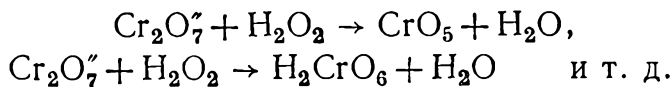


В качестве общеупотребительного окислителя при этом применяется перекись водорода, которая при восстановлении обеспечивает выделение активного кислорода² и создает соответствующие условия для процесса образования надхромовых кислот.

¹ См. ч. II, § 25, стр. 116.

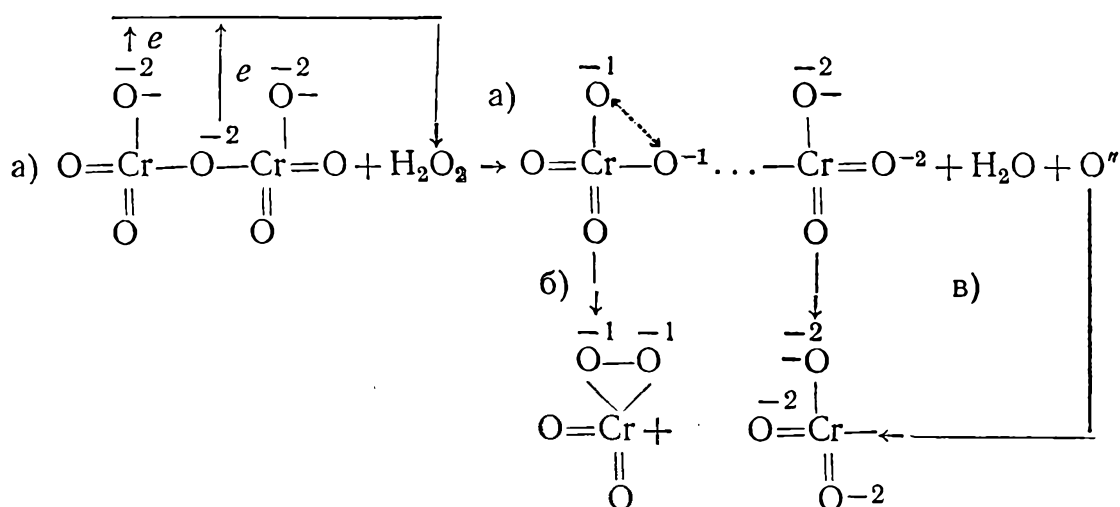
² О механизме окисления и восстановления перекисью водорода см. ч. II, § 25.

Процесс образования перекиси хрома CrO_5 и соответствующих ей надхромовых кислот

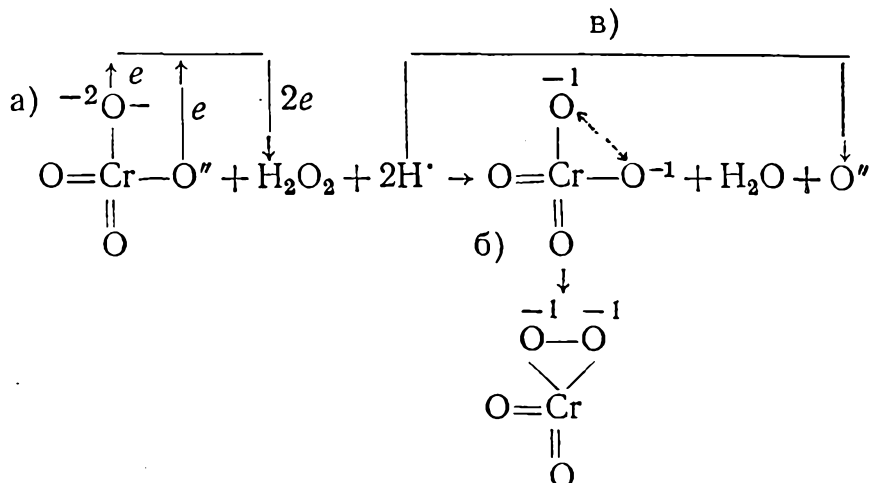


с точки зрения электронных переходов схематически можно представить в следующем виде (с условным разделением процесса на отдельные стадии) ¹:

1. Образование первой кислородной цепочки у одного атома хрома и распад бихромат-иона: а) отдача по одному электрону атомами гидроксильного и центрального кислорода и переход этих атомов из отрицательно-двухзарядных в отрицательно-однозарядные ($:\ddot{\text{O}}:-e \rightarrow :\ddot{\text{O}}\cdot$); б) образование вслед за этим между однозарядными атомами кислорода ($:\ddot{\text{O}}\cdot$) связующей электронной пары ($:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:$) и распад иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; в) присоединение освободившейся у одного атома хрома положительной валентностью активного атома кислорода ($:\ddot{\text{O}}\cdot$), полученного в результате восстановления молекулы H_2O_2 :

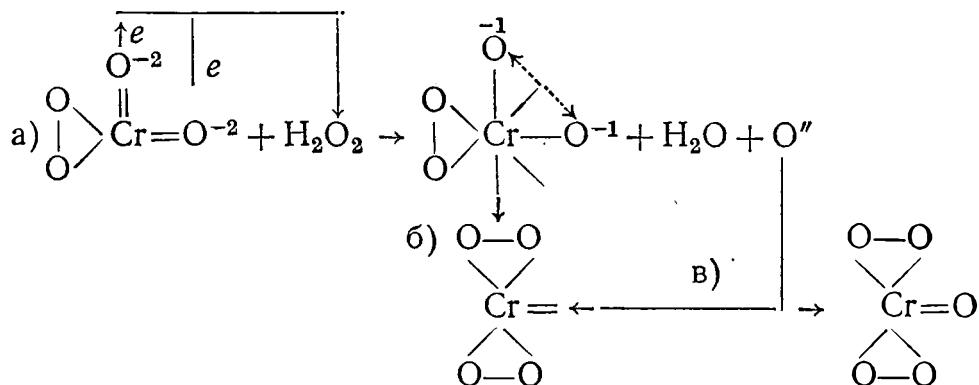


2. Образование первой кислородной цепочки у второго атома хрома: а) отдача одного электрона гидроксильным атомом кислорода и одного «лишнего» электрона активным кислородом при соединении его с атомом хрома; б) образование межкислородной связи у хромового радикала и в) стяжение активного кислорода водородными ионами хромовой кислоты:

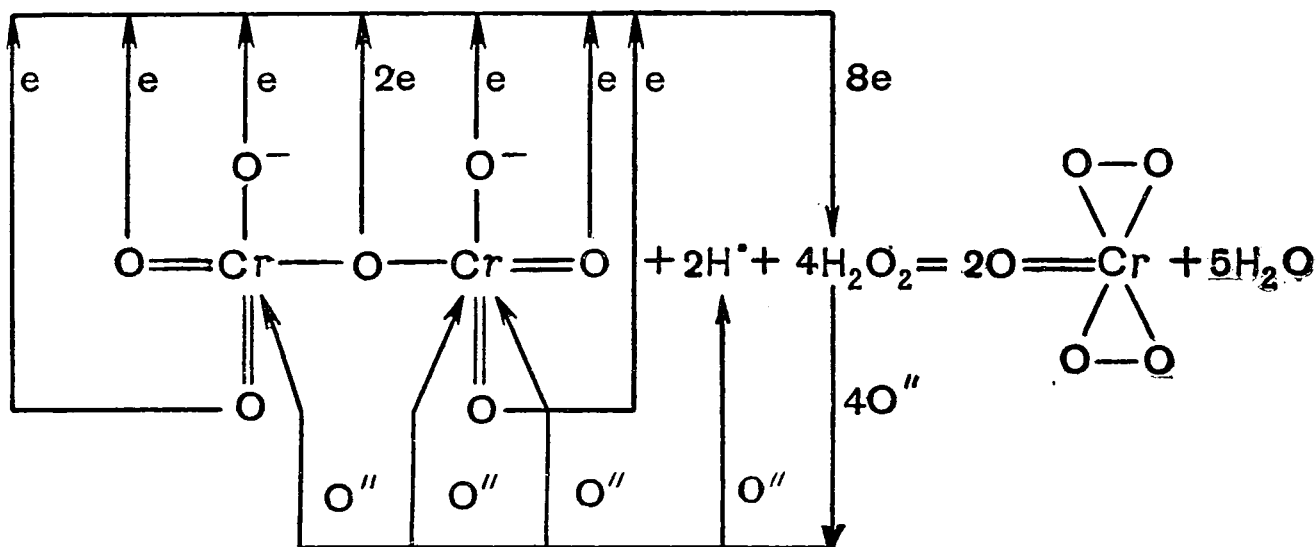


¹ Последовательность отдельных стадий может быть и иной. От этого схематическое изображение процесса окисления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до CrO_5 не изменится. О механизме восстановления H_2O_2 см. главу I, § 25.

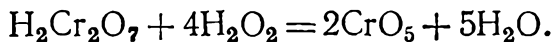
3. Образование второй кислородной цепочки: а) отдача одного электрона атомами кислорода, связанного с хромом двухэлектронными парами ($:\ddot{\text{O}}:: -e \rightarrow :\ddot{\text{O}}\cdot$), б) образование вслед за этим межкислородной связи (второй кислородной цепочки) и в) присоединение активного кислорода двумя освободившимися положительными валентностями атома хрома:



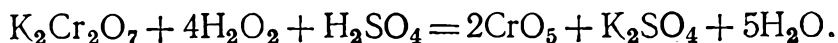
Суммарно этот процесс можно изобразить следующей схемой (образование 8 однозарядных атомов кислорода):



или в молекулярной форме:

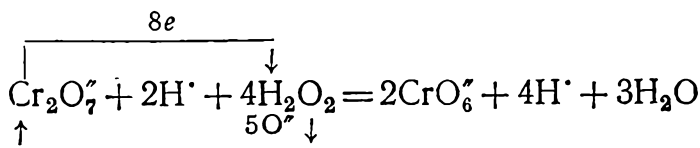


или (с участием кислоты):

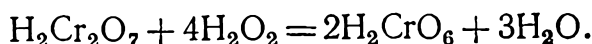


Аналогично образованию перекиси хрома можно составить схему электронных переходов и для надхромовых кислот или их солей, например:

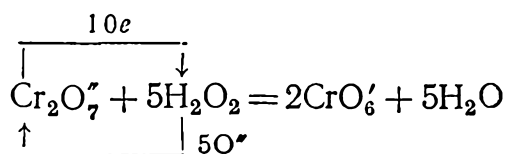
1. Образование H_2CrO_6 . В составе молекулы H_2CrO_6 (см. стр. 261) имеется две межкислородные связи (4 отрицательно-однозарядных атома кислорода). Следовательно, молекула $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ отдает перекиси водорода 8 электронов:



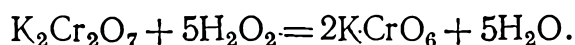
или в молекулярной форме:



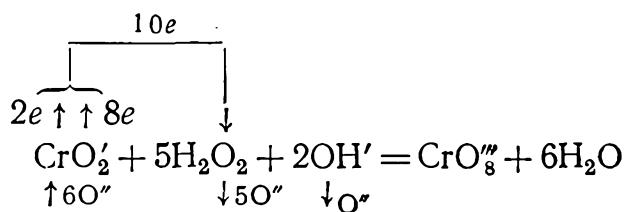
2. *Образование* KCrO_6 (точнее, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$). В состав молекулы этой кислоты входит 10 отрицательно-однозарядных атомов кислорода (см. стр. 261). Следовательно, молекула $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (или, что то же, бихромат-ион) отдает при окислении 10 электронов и в реакции принимает участие 5 частиц H_2O_2 , так как каждая из них при восстановлении принимает 2 электрона ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}''$):



или в молекулярной форме:



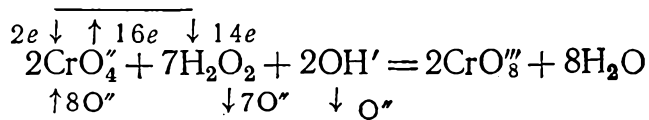
3. *Образование надхромовой кислоты* или ее соли с пятивалентным хромом (H_3CrO_8 — красного цвета, см. стр. 261), которое протекает при окислении трехвалентного или восстановлении шестивалентного хрома в щелочной среде. В состав молекулы этой кислоты входит 8 отрицательно-однозарядных атомов кислорода и один пятивалентный (положительно-пятизарядный) атом хрома. Следовательно, если H_3CrO_8 образуется путем окисления трехвалентного хрома (Cr'''), то с каждой частицы CrO_2' (в щелочной среде) в течение всего процесса окисления должно перейти к молекулам перекиси водорода 10 электронов, из которых 2 электрона — от атома хрома ($\text{Cr}^{+3} - 2e \rightarrow \text{Cr}^{+5}$). При этом в реакции должно принять участие 5 частиц H_2O_2 и в соответствии с балансом по кислороду — $2\text{OH}'$ -частицы:



или в молекулярной форме:



При взаимодействии хромат-иона (CrO_4'') с перекисью водорода с образованием CrO_8'' в CrO_4'' -ионе протекают два противоположно направленных процесса: прием одного электрона атомом хрома ($\text{Cr}^{+6} + e \rightarrow \text{Cr}^{+5}$) и сдача 8 электронов при образовании межкислородной связи (CrO_8'' -ион имеет в своем составе 8 однозарядных атомов кислорода). Следовательно, с двумя частицами CrO_4'' должно реагировать $(2 \cdot 8 - 2) : 2 = 7$ частиц H_2O_2 и 2 частицы OH' (в соответствии с балансом по кислороду, или, что то же, с числом зарядов частиц правой и левой части равенства):



или в молекулярной форме:

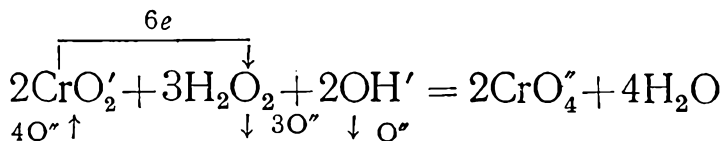


Открытие катионов хрома из смеси катионов группы амфотерных гидроокисей окислением их до надхромовых кислот производится следующим образом:

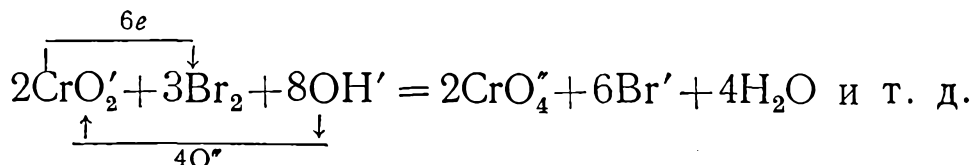
а) Окисление перекисью водорода (а также перекисью натрия, бромной и хлорной водой). К 1—2 мл анализируемого раствора приливают небольшой избыток едкой щелочи, 3—5 капель перекиси водорода и, не отфильтровывая осадка, раствор в течение 1—2 мин. нагревают до кипения, после чего фильтруют. При наличии в растворе катионов хрома фильтрат приобретает желтый цвет (окраска аниона CrO_4^{2-}):



и, далее,



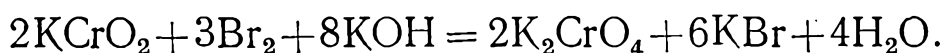
или:



В молекулярной форме:



или:



После этого к охлажденному фильтрату добавляют 2—3 капли перекиси водорода, около 0,5 мл серного эфира и раствор энергично встряхивают. Не давая ему отстояться, приливают сюда избыток HCl или HNO_3 до перехода желтого цвета раствора в синий (окисление бихромата: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ в перекись хрома CrO_5 или соответствующие ей надхромовые кислоты). После отстаивания на поверхность раствора всплывает эфирный слой (кольцо), окрашенный растворившейся в нем перекисью хрома (или соответственно надхромовыми кислотами) в интенсивно-синий цвет (см. табл. 13 приложения, рис. 8,б).

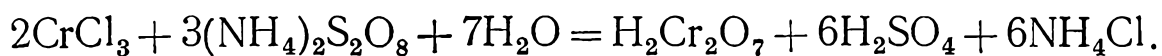
Можно окисление Cr^{3+} до CrO_5 проводить и без добавления эфира к раствору. При этом после реакции окисления раствор приобретает синюю окраску, которая быстро исчезает, так как перекись хрома CrO_5 в кислых растворах чрезвычайно неустойчива и вновь восстанавливается до трехвалентного хрома (Cr^{3+}) с выделением кислорода¹.

б) Окисление марганцовокислым калием или надсерно-кислым аммонием. К отдельной пробе раствора

¹ В щелочной среде надхромовые кислоты красной окраски, соответствующие пятивалентному хрому, очень устойчивы и разлагаются с образованием CrO_4^{2-} и кислорода только при длительном нагревании.

(0,5 — 1,0 мл), содержащего катионы четвертой группы, приливают 3 — 5 капель раствора KMnO_4 (до интенсивной малиновой окраски пробы), несколько капель HNO_3 или HCl и кипятят до перехода малиновой окраски раствора в желтую (при наличии в нем CrO_4^{2-}) или бесцветную (при отсутствии хрома)¹. Затем, по охлаждении раствора, приливают перекись водорода, которая окисляет $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в CrO_5 (или, соответственно, надхромовые кислоты), и раствор окрашивается в синий цвет. Если перед приливанием перекиси водорода к раствору прилить 0,3 — 0,5 мл серного эфира, и раствор сильно встряхнуть, то после отстаивания на поверхность его всплывает эфирное кольцо синего цвета, указывающее на наличие в нем хрома.

Вместо KMnO_4 при окислении хрома лучше пользоваться надсернистым аммонием, так как последний при своем восстановлении не образует никаких осадков и раствор его бесцветный:



Указанная методика окисления хрома до надхромовых кислот служит при открытии Cr^{+++} не только из смеси катионов группы амфотерных гидроокисей, но и всех остальных аналитических групп.

Минимальная открываемая концентрация Cr^{+++} -ионов окислением их до надхромовых кислот равна 20 мг/л.

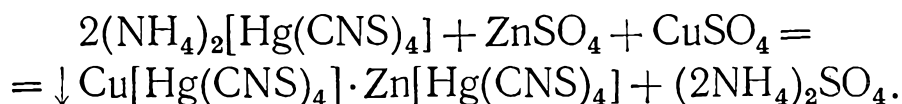
§ 24. Характерные и специфические реакции катионов цинка

Из общепроаналитических реакций наиболее характерными (но не специфическими) реакциями на катионы цинка являются взаимодействие их: а) с железосинеродистым калием, б) с железистосинеродистым калием и в) с сероводородом (в присутствии уксуснокислого натрия). Характерными эти реакции являются потому, что, во-первых, образующиеся при этом осадки соответственно $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и ZnS нерастворимы в уксусной кислоте и, во-вторых, они дают возможность открывать следы катионов цинка, так как растворимость указанных осадков предельно мала. Открытию цинка этими реакциями мешают катионы олова, так как соли олова в уксуснокислой среде и тем более в присутствии железо- и железистосинеродистого калия легко подвергаются гидролизу.

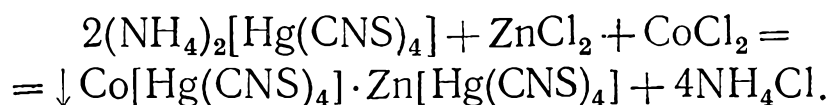
Кроме указанных реакций, на катионы цинка имеются, хотя и менее чувствительные, но специфические реакции: 1) с тетрароданомеркуриатом аммония и 2) с азотнокислым кобальтом (образование так называемой «ринмановой зелени»).

¹ Если при окислении Cr^{+++} в CrO_4^{2-} взят большой избыток KMnO_4 , то после кипячения из раствора выпадает осадок MnO_2 , который перед открытием хрома в виде CrO_5 следует отфильтровать. Схему перераспределения электронов между частицами Cr^{+++} и MnO_4^- см. на стр. 158—159.

1. Тетрароданомеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ ¹ в присутствии ионов меди с катионами цинка в кислой среде образует кристаллический оливково-зеленого цвета осадок смеси тетрароданомеркуриатов меди и цинка (см. табл. 13 приложения, рис. 9,а):



В присутствии же ионов кобальта этот реактив с катионами цинка образует фиолетово-голубой осадок тетрароданомеркуриатов кобальта и цинка (см. табл. 12 приложения, рис. 9,б):



Открытие катионов цинка тетрароданомеркуриатом аммония производится следующим образом. К 0,5—1,0 мл исследуемого раствора приливают несколько капель серной кислоты, затем равный объем 0,1-процентного раствора CuSO_4 или 0,02-процентного раствора CoCl_2 и несколько капель тетрароданомеркуриата аммония. При наличии в растворе ионов цинка из него выпадают кристаллические осадки: оливково-зеленый $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, если реакция проводилась с добавлением к раствору CuSO_4 , и фиолетово-голубой $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ при добавлении к раствору CoCl_2 .

Примечание. Следует иметь в виду, что если в растворе имеются ионы Cu^{++} или Co^{++} в значительных концентрациях, то соответствующие осадки такой же окраски с тетрароданомеркуриатом аммония будут образовываться и в отсутствии катионов цинка.

Эти реакции при открытии катионов цинка рекомендуется также проводить капельным методом. Для этого на фарфоровую пластинку наносят каплю исследуемого раствора (подкисленного серной кислотой), затем каплю 0,1-процентного раствора CuSO_4 или 0,02-процентного раствора CoCl_2 и каплю реактива. На пластинке образуются соответствующие осадки тетрароданомеркуриатов цинка и меди или соответственно цинка и кобальта.

Ни один из катионов группы амфотерных гидроокисей при любой их концентрации не мешает открытию цинка этой реакцией. Предельная открываемая концентрация цинка для этой реакции равна около 100 мг/л.

Из катионов других групп открытию цинка этой реакцией мешают только Co^{++} , Cu^{++} , Ag^+ , Pb^{++} и Mn^{++} и то лишь в том случае, если их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию открываемых катионов Zn^{++} .

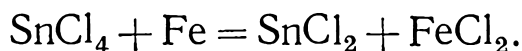
2. Открытие цинка в виде «ринмановой зелени». Полоску фильтровальной бумаги смачивают исследуемым раствором и рас-

¹ Раствор 2,7 г HgCl_2 или 3,0 г HgSO_4 , или 3,2 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 3,0 г NH_4CNS в 100 мл воды.

твором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, затем сжигают. При наличии в растворе катионов цинка, образующийся после сжигания бумаги пепел приобретает темно-зеленую окраску («ринманова зелень»), которая обусловливается образованием цинката кобальта CoZnO_2 , обладающего зеленой окраской. Этой реакции мешают катионы алюминия, которые при подобной реакции образуют пепел темно-синего цвета, и катионы Cr^{+++} , Cu^{++} и Ni^{++} , маскирующие своей окраской цвет пепла. Чувствительность данной реакции сравнительно невысокая — не менее 100 мг/л цинка.

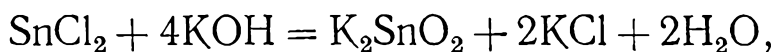
§ 25. Характерные и специфические реакции катионов олова

Из общепроаналитических реакций практически ни одна не используется при открытии катионов олова из его растворов. Открытие их производится специфическими реакциями, используя при этом главным образом восстановительные свойства двухвалентного олова ($E_{\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{++++}} = +0,20 \text{ в}$), а также высокую гидролизуемость солей четырехвалентного олова. При этом естественно, что при открытии катионов олова, основанном на их восстановительных свойствах, олово в растворе должно быть двухвалентным. Поэтому прежде чем проводить ту или иную окислительно-восстановительную реакцию с этими катионами раствор должен быть предварительно обработан при нагревании, в солянокислой среде, железными опилками (или стружкой), которые восстанавливают четырехвалентное олово до двухвалентного¹:



Наоборот, если требуется окислить двухвалентное олово в четырехвалентное, то достаточно для этого к раствору прилить несколько капель перекиси водорода или хлорной воды и подогреть. При этом Sn^{++} немедленно окислится в Sn^{++++} .

Восстановление двухвалентным оловом рекомендуется всегда проводить в щелочной среде, т. е. переводя его предварительно в SnO_2^{--} -ионы:



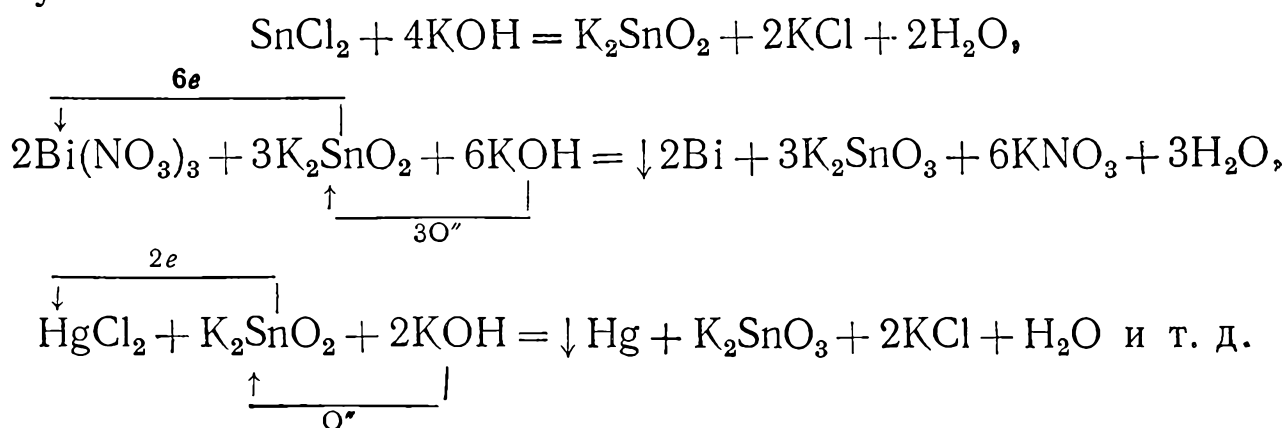
так как восстановительный потенциал системы $\text{SnO}_2^{--}/\text{Sn}^{++++}$ значительно выше, чем потенциал системы $\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{++++}$ (см. приложение, табл. 8, а также § 28).

Примечание. Следует иметь в виду, что в отличие от остальных элементов растворы солей олова обладают одной особенностью: свойством «старения» которое практически выражается в том, что в сравнительно разбавленном состоянии они с течением времени довольно быстро (через 5—10 дней, а иногда и раньше) теряют свои окислительно-восстановительные свойства. Это означает, что четырехвалентное олово железными опилками не восстанавливается до двухвалентного, а двухвалентное олово, наоборот, почти полностью теряет свои восстановительные свойства. Природа этого явления до сих

¹ Теоретическая часть этого процесса подробно была рассмотрена в I части § 28.

пор точно не установлена. Поэтому катионы олова рекомендуется открывать всегда из свежеприготовленных растворов, а если оно несколько «устарело», произвести обработку его в солянокислой среде, при нагревании, алюминиевым или магниевым порошком (стружками) и профильтровать; при этом его «старение» в значительной степени утрачивается.

1. Восстановление двухвалентным оловом солей висмута и ртути. Если к щелочному раствору солей двухвалентного олова прилить небольшое количество какой-либо соли висмута или ртути (BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, HgCl_2 , HgNO_3 и т. п.), то из раствора немедленно (лучше при нагревании) выпадут осадки: бархатисто-черный—металлического висмута или темно-серый—металлической ртути:



Практически открытие олова восстановлением солей висмута и ртути производится следующим образом.

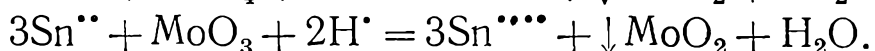
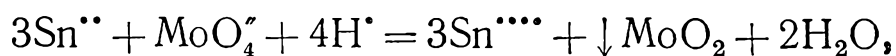
К 0,5—1,0 мл исследуемого раствора, содержащего катионы группы амфотерных гидроокисей, приливают несколько капель концентрированной HCl , затем помещают в этот раствор чистое металлическое железо или алюминий, или магний (в виде опилок стружек, проволоки и т. п.) и нагревают. При этом, если в растворе содержится четырехвалентное олово, то оно восстанавливается до двухвалентного. Затем к этому раствору приливают 1—2-кратный избыток едкой щелочи и фильтруют в раствор BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ или HgNO_3 . При наличии в фильтрате олова из раствора солей висмута и ртути выпадают осадки: бархатисто-черный—металлического висмута или темно-серый—металлической ртути.

Ни один из катионов четвертой группы не мешает открытию Sn^{++} этим способом. Из катионов других групп открытию этим способом мешают только ионы трехвалентной сурьмы Sb^{+++} , так как они тоже восстанавливают висмут и ртуть из их солей. Однако, если производить эту реакцию капельным способом, в присутствии анилина, то открытие олова при этом можно производить и при наличии в растворе ионов сурьмы.

Для этого полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, HgCl_2 или HgNO_3 и т. п., высушивают, помещают на нее каплю исследуемого раствора (не слишком кислого) и затем каплю анилина. При наличии в растворе Sn^{++} через некоторое время под каплей раствора появляется темное пятно (выделение металлического висмута или соответственно ртути).

Открытие Sn^{++} при помощи Bi^{+++} или Hg_2^{++} с анилином капельным методом можно производить в присутствии катионов всех аналитических групп.

2. Восстановление шестивалентного молибдена солями двухвалентного олова. При действии на кислый раствор солей двухвалентного олова так называемой молибденовой жидкостью [азотнокислый раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$] или, лучше фосфоро-молибдатом аммония [азотнокислый раствор $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$] при высоких концентрациях реагентов и большом избытке Sn^{++} шестивалентный молибден восстанавливается до четырехвалентного с образованием темного осадка двуокиси молибдена:



При малых концентрациях катионов олова- или молибдат-ионов, а также при избытке Mo^{+6} по сравнению с Sn^{++} раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет, так как Sn^{++} , окисляясь до Sn^{+++} , восстанавливает шестивалентный молибден, при этих условиях до соединений, соответствующих главным образом пятивалентному молибдену, обладающих синей и зеленой окраской (образуется так называемая «молибденовая синь»—см. табл. 13 приложения, рис. 10¹).

Следует отметить, что «молибденовая синь», полученная взаимодействием молибденовой жидкости с Sn^{++} , очень неустойчива; через 2—3 мин. после ее появления окраска раствора уже исчезает. Однако, если в растворе имеются ионы мышьяка, то в их присутствии «синь» устойчива и окраска раствора сохраняется довольно продолжительное время. Если вместо молибденовой жидкости пользоваться фосфоро-молибдатом аммония, то полученная при этом окраска раствора («молибденовая синь») довольно устойчива и в отсутствии ионов мышьяка.

Описанную реакцию по обнаружению олова можно проводить капельным методом. Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора фосфоро-молибдата аммония, а затем на нее—каплю исследуемого раствора; при наличии в растворе Sn^{++} капля окрашивается в синий цвет.

Эта реакция является чрезвычайно чувствительной и специфической на двухвалентное олово и ею можно открывать Sn^{++} в присутствии (без удаления из раствора) не только катионов четвертой группы, но и катионов всех других аналитических групп (включая и Sb^{+++}). Предельная открываемая концентрация олова этой реакцией равна $\sim 2\text{—}3 \text{ мг/л } \text{Sn}^{++}$.

3. Восстановление двухвалентным оловом хлорного железа. При отсутствии катионов Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Cr^{+++} , Mn^{++} и Sb^{+++} катионы двухвалентного олова очень легко обнаруживаются капель-

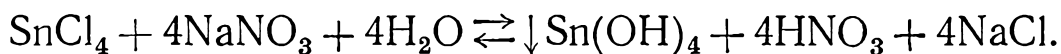
¹ Точный состав «молибденовой сини» не установлен; полагают, что здесь образуется промежуточный окисел состава $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$.

ным методом, при помощи хлорного железа FeCl_3 , в присутствии диметилглиоксима и винной кислоты или кислого виннокислого натрия. Для этого на капельную (фарфоровую) пластинку или на бумагу наносят 1—2 капли подкисленного соляной кислотой анализируемого раствора и на нее 1—2 капли раствора FeCl_3 и по 1 капле: винной кислоты (или $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), диметилглиоксима и аммиака.

При наличии в растворе Sn^{++} на пластинке (в жидкости) появляется ярко-красная окраска, которая обуславливается тем, что восстановленное железо ($2\text{Fe}^{+++} + 3\text{Sn}^{++} \rightarrow 2\text{Fe}^{++} + \text{Sn}^{++++}$) с диметилглиоксимом и аммиаком образует красного цвета внутрикомплексную соль¹.

Примечание. Если олово в растворе находится в виде четырехвалентного, то, как уже отмечено выше, прежде чем проводить реакции восстановления висмута, ртути, железа или молибдена, необходимо Sn^{++++} восстановить до двухвалентного при помощи металлического железа, алюминия или магния (стружки, опилки, проволока и т. п.).

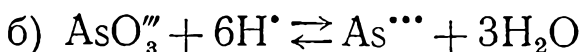
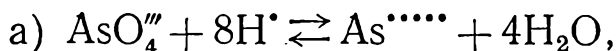
4. Гидролиз солей олова. Наиболее полно протекает гидролиз четырехвалентного олова при нагревании, в присутствии азотнокислых или сернокислых солей:



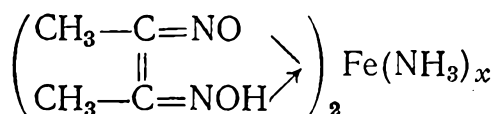
Практически эта реакция проводится следующим образом. К анализируемому раствору приливают небольшое количество раствора NaNO_3 или Na_2SO_4 и H_2O_2 (для окисления Sn^{++} до Sn^{++++} , если оно в растворе находится в виде двухвалентного) и слегка нагревают. При наличии в растворе катионов олова они выпадают в виде белого, аморфного осадка $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

§ 26. Характерные и специфические реакции ионов мышьяка

Мышьяк в анализируемых растворах находится обычно в виде мышьяковисто- или мышьяковокислого натрия (арсенит- или арсенат-ионов: $\text{AsO}_3^{''}$ или $\text{AsO}_4^{''}$)², которые, как уже отмечалось выше, в сильно кислых растворах частично образуют соответствующие катионы мышьяка:

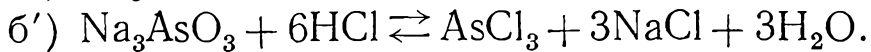
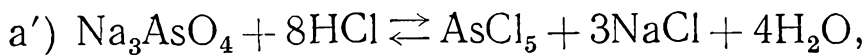


¹ Состав этой соли:

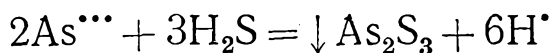


² Мышьяковистые и мышьяковые соли можно изобразить также в виде следующих формул: $\text{As}(\text{ONa})_3$ и соответственно $\text{AsO}(\text{ONa})_3$. Растворы их дают щелочную реакцию.

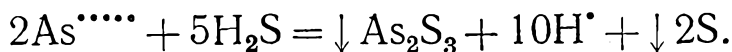
или в молекулярной форме:



1. Взаимодействие катионов мышьяка с сероводородом. Для катионов мышьяка, т. е. растворов его в сильно кислой среде, наиболее характерной реакцией является взаимодействие их с сероводородом:



или:



Осаждение As_2S_3 лучше протекает из горячих растворов мышьяка. Для открытия мышьяка этим способом к 2—3 мл анализируемого раствора приливают около 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают до 70—80° С. Затем в нагретый раствор пропускают сероводород или приливают сероводородную воду. При наличии в растворе мышьяка из него выпадает осадок As_2S_3 , собираясь через несколько минут на дне пробирки в виде рыхлых, желто-коричневых крупинок. Из катионов четвертой группы открытие мышьяка этой реакцией мешают только катионы олова; из катионов других групп этому открытию мешают катионы сурьмы, висмута, меди, двухвалентной ртути и в значительной концентрации катионы кадмия.

Кроме описанной, общепроаналитической реакции с сероводородом, для открытия ионов мышьяка служат также следующие характерные на них реакции: взаимодействие $\text{AsO}_4^{''}$ с магниезальной смесью, йодистым калием, азотнокислым серебром, молибденовой жидкостью и водородом в момент его выделения.

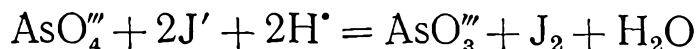
2. Магниезальная смесь (раствор MgCl_2 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl) с ионами $\text{AsO}_4^{''}$ дает белый мелкокристаллический осадок двойной соли $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ (ионы $\text{AsO}_3^{''}$ с магниезальной смесью осадка не дают). Эта реакция должна проводиться в отсутствии других катионов четвертой группы, так как все они с аммиаком, который входит в состав магниезальной смеси, дают осадок гидроксидов.

Поэтому для открытия мышьяка этой реакцией поступают следующим образом. К отдельной пробе анализируемого раствора, содержащего катионы четвертой группы, приливают H_2O_2 или водный раствор йода до слабо-желтой окраски (для окисления $\text{AsO}_3^{''}$ до $\text{AsO}_4^{''}$), затем раствор NH_4OH . Полученный при этом осадок гидрооксидов хрома, алюминия и олова¹ отфильтровывают и к фильтрату приливают NH_4Cl [для предупреждения образования осадка

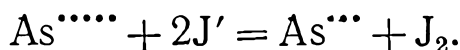
¹ Цинк при этом или соосаждается вместе с $\text{Cr}(\text{OH})_3$, или же частично переходит в раствор комплексной соли $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Mg(OH)₂], затем—по каплям раствор MgCl₂. При наличии в анализируемом растворе AsO₄^{'''} из него при этом выпадает белый, мелкокристаллический осадок NH₄MgAsO₄. Предельная концентрация мышьяка, открываемая этой реакцией, равна 4—5 мг/л.

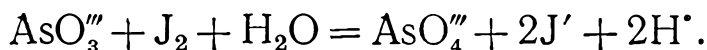
3. Йодистый калий в кислой среде окисляется пентавалентным мышьяком (AsO₄^{'''} или соответственно As⁺⁺⁺⁺) до свободного йода, окрашивая раствор в бурый цвет, а в присутствии крахмала— в темно-синий:



или:



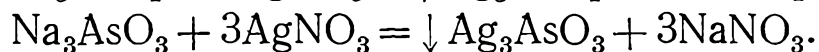
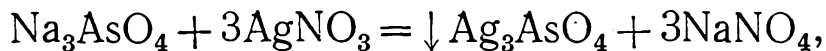
Наоборот, если в растворе имеется трехвалентный мышьяк, то в нейтральной или слабощелочной среде он восстанавливает свободный йод до йод-иона, т. е. обеспечивает раствор йода:



Открытие мышьяка этими реакциями нельзя производить в присутствии катионов олова, так как двухвалентное олово Sn⁺⁺ также обладает способностью восстанавливать йод до йод-иона, а четырехвалентное олово Sn⁺⁺⁺⁺—окислять йод-ион до свободного йода. Другие катионы четвертой группы не мешают открытию мышьяка этой реакцией.

Из катионов других групп этой реакции при открытии мышьяка мешают: катионы железа и сурьмы, так как они с йодом реагируют аналогично мышьяку, а также катионы хрома, меди, никеля и кобальта, так как цвет этих ионов будет маскировать окраску йода.

4. Азотнокислое серебро из нейтральных растворов образует с арсенат-ионами характерный шоколадно-бурый осадок мышьяково-кислого серебра, а с арсенат-ионами—желтый осадок мышьяковисто-кислого серебра:

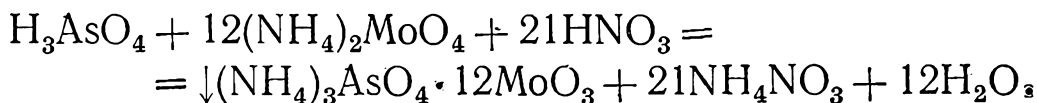


Тот и другой осадок легко растворяется в разбавленной азотной кислоте и в растворе аммиака; в последнем случае образуется комплексный ион [Ag(NH₃)₂]⁺. Другие катионы четвертой группы не взаимодействуют с азотнокислым серебром за исключением четырехвалентного олова, которое при этом подвергается гидролизу с образованием белого осадка Sn(OH)₄. Следует иметь в виду, что если в анализируемом растворе присутствуют хлор-ионы, то при действии на этот раствор азотнокислым серебром из него будет выпадать белый осадок AgCl, который в азотной кислоте нерастворим.

5. Молибденовая жидкость [азотнокислый раствор (NH₄)₂MoO₄] с арсенат-ионами AsO₄^{'''} в присутствии SnCl₂ образует исчезающую синюю окраску раствора. Следует иметь в виду, что подобную

окраску с молибденовой жидкостью дает SnCl_2 и без AsO_4''' , но эта окраска в отсутствии последнего довольно быстро исчезает¹.

В отсутствие SnCl_2 арсенат-ионы с молибденовой жидкостью в кислой среде реагируют с образованием желтого мелкокристаллического осадка молибдат-арсенат-аммония:



Однако при малых концентрациях реагирующих компонентов, вместо образования осадка, раствор окрашивается лишь в желтый цвет. Эту реакцию необходимо проводить при кипячении раствора (в течение 5—8 мин.).

6. Восстановление ионов мышьяка водородом в момент выделения до AsH_3 и последующее взаимодействие AsH_3 с AgNO_3 или HgCl_2 . Эту реакцию проводят следующим образом. В пробирку кладут небольшое количество гранулированного цинка или стружек магния, порошка или стружек алюминия, приливают соляную кислоту², затем исследуемый раствор. В верхнюю часть пробирки вставляют тампон из ваты, смоченной уксуснокислым свинцом (для задержания на нем сероводорода, который может выделяться при реакции), а отверстие пробирки накрывают фильтровальной бумагой, смоченной 0,01—0,02-нормальным раствором AgNO_3 или HgNO_3 , или HgCl_2 (рис. 18). При этом, если в исследуемом растворе присутствуют ионы мышьяка, на бумаге появляются пятна: черное, если бумага смочена раствором AgNO_3 (образование металлического серебра), и желтое или бурое, если она смочена раствором HgNO_3 или HgCl_2 (образование соединений типа $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$, $\text{As}(\text{HgCl})_3$, As_2Hg_3 и т. п.). При этом имеют место следующие реакции:

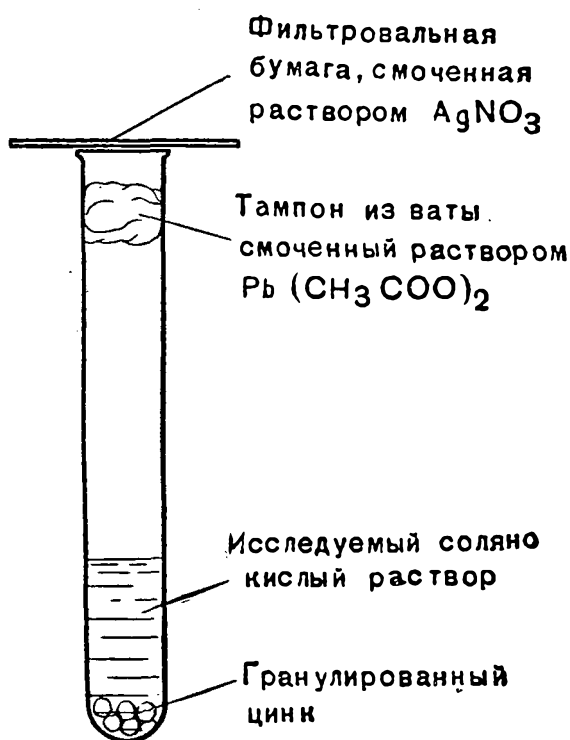


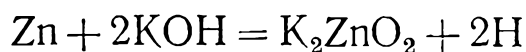
Рис. 18. Обнаружение мышьяка восстановлением его до AsH_3 .

- 1) Zn (или Mg) + $2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2$ (или MgCl_2) + 2H ,
- 2) AsCl_3 (или AsCl_5) + $6\text{H} \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{HCl}$,
- 3) $\text{AsH}_3 + 6\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{Ag} + 6\text{H}^+$,
- 3а) $\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{As}(\text{HgCl})_3 + 3\text{HCl}$ и т. д.

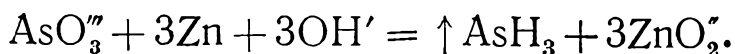
¹ См. «Характерные и специфические реакции катионов олова» (стр. 269).

² Если для реакции взят гранулированный цинк, то к нему приливают 5—6-нормальную—соляную кислоту, если же магний—1—2-нормальную.

Открытию мышьяка при помощи этой реакции мешает только трехвалентная сурьма, так как получающийся при этом сурьмянистый водород SbH_3 дает эффект, аналогичный AsH_3 . Однако, если для получения водорода пользоваться вместо цинка или магния в солянокислой среде алюминием или цинком в щелочной среде, то ионы сурьмы при этом открытию мышьяка не мешают, так как они в щелочной среде выпадают в осадок гидроокиси сурьмы и не восстанавливаются до SbH_3 . Реакцию эту ведут так же, как описано выше, только вместо гранулированного цинка берут цинковую пыль или алюминиевые опилки (стружки) и к ним приливают едкую щелочь:



или:



Этой реакцией можно открывать мышьяк в присутствии катионов не только группы амфотерных гидроокисей, но и остальных аналитических групп. Предельная открываемая концентрация мышьяка описанной реакцией равна около 50 мг/л, а для открытия AsO_4''' в щелочной среде открываемая концентрация его должна быть не менее 0,3—0,5 г/л.

Все описанные выше общепаналитические и специфические реакции на катионы группы амфотерных гидроокисей обобщены в таблице 16, которая дает возможность более правильно ориентироваться в выборе их для открытия того или иного катиона.

§ 27. Ход анализа смеси катионов группы амфотерных гидроокисей

Детальное изучение общепаналитических и специфических реакций и ближайшее рассмотрение сводной таблицы 16 показывает, что катионы четвертой группы из их смеси можно обнаруживать не только систематическим ходом анализа, но и дробным путем. При этом дробный путь анализа является наиболее надежным по своим результатам и быстрым по его выполнению.

Если раствор, данный для анализа, содержит осадок¹, к нему следует прилить небольшое количество HCl ; если при этом осадок не растворится или перейдет в раствор не полностью, его отфильтровывают (после 3—5-минутного кипячения раствора), растворяют в небольшом количестве концентрированной HCl и проверяют на олово любой характерной для него реакцией.

1. Систематический ход анализа. Систематический ход анализа катионов четвертой группы можно вести двумя путями: первый—начальная обработка анализируемого раствора углекислым калием или натрием и перекисью водорода и второй—то же, избытком раствора аммиака и перекисью водорода. В первом случае

¹ Осадок может представлять собой или гидролизованные соли олова, или соответствующие соли мышьяковой и мышьяковистой кислоты, или то и другое вместе.

катионы алюминия, цинка и олова перейдут в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а хром и мышьяк останутся в растворе в виде CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} . Во втором случае осадок будет состоять только из гидроокисей алюминия и олова, а цинк наряду с хромом и мышьяком останется в растворе в виде комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^+$. После фильтрования растворов из полученных фильтратов и осадков уже нетрудно будет выделить и обнаружить соответствующие элементы.

Приведем схему систематического хода анализа тем и другим путем.

Первая схема систематического хода анализа

Выделение и открытие катионов хрома и мышьяка. К 8—10 мл анализируемого раствора приливают равный объем углекислого натрия, 0,5—1,0 мл перекиси водорода и осторожно в течение 3—5 мин. нагревают. При этом хром окисляется до хромат-ионов CrO_4^{2-} , а AsO_3^{3-} —до AsO_4^{3-} . Первые из них (CrO_4^{2-}) придают раствору желтую окраску. Затем раствор фильтруют и осадок промывают. В фильтрате CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} , а в осадке $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

Из отдельных порций фильтрата открывают хром и мышьяк, не отделяя их друг от друга.

Для открытия хрома к небольшой порции фильтрата приливают несколько капель перекиси водорода и азотную или соляную кислоту. При наличии в фильтрате хрома окраска его приобретает синий цвет (образование надхромовых кислот). Если перед тем как приливать к фильтрату кислоту, добавить сюда 0,2—0,3 мл серного эфира и раствор сильно встряхнуть, то после приливания кислоты и отстаивания раствора на поверхность его всплывает совершенно отчетливое синее кольцо.

Мышьяк открывают из других порций того же фильтрата:

а) взаимодействием 2—3 мл его с 3—4 мл магнезиальной смеси [образование белого мелкокристаллического осадка $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4$];

б) пропусканием через него сероводорода после сильного подкисления порции фильтрата соляной кислотой (образование желтого осадка As_2S_3);

в) молибденовой жидкостью в присутствии SnCl_2 (образование долго не исчезающей окраски молибденовой сини);

г) водородом в момент выделения (получение AsH_3 , см. рис. 18).

Выделение и открытие катионов цинка. Промытый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты, к раствору приливают NH_4OH , добавляют несколько кристаллов твердой NH_4Cl и нагревают до кипения. При этом алюминий и олово переходят в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а цинк остается в растворе в виде $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. После отфильтровывания осадка из отдельных порций фильтрата открывают цинк (см. «Характерные и специфические реакции на катионы цинка», стр. 267):

Реакции катионов группы амфотерных гидроокисей (четвертая группа)

Катионы	Реактивы						
	Al ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Zn ⁺⁺	Sn ⁺⁺	Sn ⁺⁺⁺	As ⁺⁺⁺⁺	As ⁺⁺⁺ 1
1. Едкие щелочи, аммиак и углекислые калий и натрий (не в избытке)	Белый осадок Al(OH) ₃	Серо-зеленый осадок Cr(OH) ₃	Белый осадок Zn(OH) ₂ ²	Белый осадок Sn(OH) ₂	Белый осадок Sn(OH) ₄	—	—
2. Едкие щелочи в избытке (групповой реактив)	Раствор AlO ₂ '	Раствор ³ CrO ₂ '	Раствор ³ ZnO ₂ '	Раствор SnO ₂ '	Раствор SnO ₃ '	—	—
3. Едкие щелочи в избытке при кипячении	То же	Серо-зеленый осадок Cr(OH) ₃	То же	То же	То же	—	—
4. NH ₄ OH в присутствии NH ₄ Cl	Белый осадок Al(OH) ₃	Серо-зеленый осадок Cr(OH) ₃	Раствор [Zn(NH ₃) ₄]Cl ₂	Белый осадок Sn(OH) ₂	Белый осадок Sn(OH) ₄	—	—
5. Na ₂ HPO ₄	Белый осадок AlPO ₄	Зеленый осадок CrPO ₄	Белый осадок Zn ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок Sn(OH) ₂	Белый осадок Sn(OH) ₄	—	—

6. Na_2HPO_4 в присутствии CH_3COOH	То же	—	—	То же	То же	—	—
7. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый осадок ⁴	—	Белый осадок	Белый осадок ⁵	Серый осадок	—	—
8. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	—	—	Коричнево-желтый осадок	Зеленоватый осадок	Зеленоватый осадок	—	—
9. AgNO_3	—	—	—	—	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (гидролиз)	Шоколадно-бурый осадок Ag_3AsO_4	Желтый осадок Ag_3AsO_3
10. H_2S в солянокислой среде	—	—	—	Буроватый осадок SnS	Буровато-желтый осадок SnS_2	Желтый осадок As_2S_3	Желтый осадок As_2S_3
11. H_2S в уксуснокислой среде	—	—	Белый осадок ZnS	—	—	—	—

¹ Мышьяк в контрольных работах, как правило, дается в виде солей мышьяковой и мышьяковистой кислот.

² С углекислым калием и натрием цинк дает не гидроокись цинка, а средние или основные углекислые соли переменного состава: ZnCO_3 , $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ и т. д.

³ Гидраты окисей хрома и цинка при совместном присутствии в избытке едких щелочей почти нерастворимы (соосаждаются).

⁴ Осадок выпадает очень медленно (через 10—15 мин.).

⁵ Осадок на воздухе синеет.

Реактивы	Катионы						
	Al ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Zn ⁺⁺	Sn ⁺⁺	Sn ⁺⁺⁺⁺	As ⁺⁺⁺⁺	As ⁺⁺⁺
12. H ₂ O ₂ , Br ₂ , KMnO ₄ , K ₂ S ₂ O ₈ и другие окислители	—	В щелочной и нейтральной среде окраска раствора <i>желтая</i> (CrO ₄ ^{''}), в кислой среде <i>оранжевая</i> (Cr ₂ O ₇ ^{''})	—	Sn ⁺⁺⁺⁺	—	—	AsO ₄ ^{'''}
13. Соли висмута и ртути в присутствии избытка щелочи	—	—	—	Черный осадок металлических Bi или Hg	—	—	—
14. KJ в солянокислой среде в присутствии крахмала	—	—	—	—	Восстановление Sn ⁺⁺⁺⁺ до Sn ⁺⁺ и As ⁺⁺⁺⁺ до As ⁺⁺⁺ (выделение J ₂ ; раствор окрашивается в синий цвет)		—
15. Раствор J ₂	—	—	—	Обесцвечивание раствора J ₂	—	—	Обесцвечивание раствора J ₂

16. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ или $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	—	—	—	Образование молибденовой сини или темного осадка MoO_2	—	Желтый осадок; выпадает очень медленно при кипячении	—
17. MgCl_2 в присутствии $(\text{NH}_4)_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Раствор $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	Белый осадок $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$	—
18. Ализарин в аммиачной среде	Оранжево-красный лак	Буроватый лак	Красноватый лак	Кирпичного цвета лак	Бледно-желтый лак	—	—
19. Водород в момент выделения	—	—	—	$\uparrow \text{SnH}_4$	$\uparrow \text{SnH}_4$	$\uparrow \text{AsH}_3$	$\uparrow \text{AsH}_3$
20. Разбавление раствора водой и нагревание (реакции гидролиза)	—	—	—	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$	Белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_4$	—	—
21. Тетрароданомеркуриат аммония в присутствии CuSO_4 или CoCl_2	—	—	Осадок с CuSO_4 оливково-зеленый, с CoCl_2 синий ¹	—	—	—	—
22. Сжигание бумаги, смоченной раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и солями соответствующих катионов	$\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$; полученный пепел синего цвета	—	CoZnO_2 ; полученный пепел зеленого цвета	—	—	—	—

¹ Состав осадков: $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ или соответственно $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

- а) действием на него раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ или $K_4[Fe(CN)_6]$, а затем — уксусной кислотой до слабокислой реакции (образование белого осадка железо- или железистосинеродистого цинка);
- б) тетрароданомеркуриатом аммония в сернокислой среде с добавлением к фильтрату хлористого кобальта (образование сине-фиолетового осадка);
- в) пропусканием через него сероводорода (образование нерастворимого в HCl осадка ZnS).

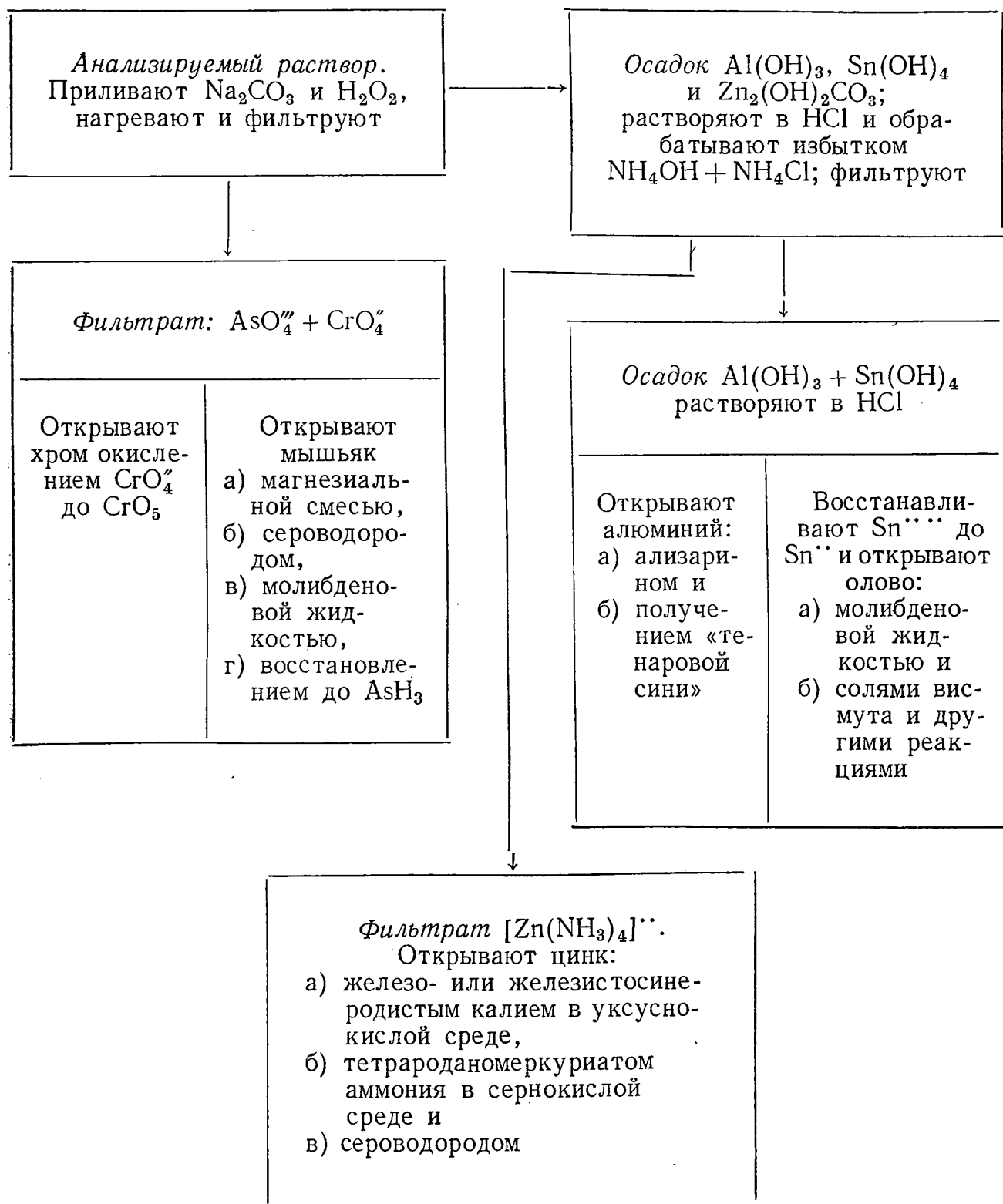


Рис. 19. Первая схема систематического хода анализа катионов группы амфотерных гидроокисей.

Открытие алюминия и олова. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ растворяют в небольшом количестве разбавленной HCl и из отдельных порций полученного раствора открывают:

алюминий: а) ализарином в аммиачной среде (лучше капельной реакцией—см. стр. 258) и б) путем получения «тенаровой сини» (см. стр. 260);

олово (после восстановления его до двухвалентного): а) молибденовой жидкостью и б) солями висмута или ртути и другими характерными для него реакциями (см. «Характерные и специфические реакции на катионы олова», стр. 269).

Для наглядности описанная схема анализа приведена на рисунке 19.

Вторая схема систематического хода анализа

Выделение и открытие катионов алюминия и олова. К 8—10 мл анализируемого раствора приливают равный объем раствора аммиака, 0,5—1,0 мл перекиси водорода и в течение 3—5 мин. нагревают. Затем осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ отфильтровывают, растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и из полученного раствора открывают алюминий и олово любой характерной для них реакцией (см. рис. 19).

Выделение и открытие катионов цинка. Фильтрат от осадка гидратов окисей алюминия и олова, содержащий в своем составе CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, нейтрализуют уксусной кислотой, кипятят (для удаления из него основной массы NH_3 и CH_3COOH), затем осаждают цинк углекислым натрием. Полученный при этом осадок $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ отфильтровывают, растворяют в небольшом количестве CH_3COOH , или HCl , или HNO_3 и в этом растворе проверяют наличие цинка любой характерной для него реакцией (см. рис. 19).

Открытие катионов хрома и мышьяка. Из фильтрата от $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, содержащего CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} , открывают хром и мышьяк, как это было указано в первой схеме систематического хода анализа (см. рис. 19).

Для наглядности описанная схема систематического хода анализа приведена на рисунке 19а.

2. Дробное открытие катионов четвертой группы. Как следует из таблицы 16, каждый из катионов этой группы может быть сравнительно легко обнаружен дробными реакциями из отдельных порций анализируемого раствора. Анализ раствора рекомендуется начинать с открытия катионов олова, так как при стоянии оно «стареет»¹ и обнаруживается довольно трудно.

Открытие катионов олова. Олово открывается из отдельной пробы раствора, без выделения из него других катионов²:

¹ Считается, что при «старении» α -формы соединений олова переходят в β -формы, которые по своим химическим свойствам отличны от α -форм (см. также сноску на стр. 269).

² Четырехвалентное олово при этом предварительно восстанавливается до двухвалентного (см. стр. 269, § 25).

а) молибденовой жидкостью, б) восстановлением солей висмута, ртути или хлорного железа и в) реакцией гидролиза (см. «Характерные и специфические реакции катионов олова», стр. 269).

Открытие катионов хрома. Открытие катионов хрома производится из отдельной порции анализируемого раствора окислением их перекисью водорода, марганцовокислым калием и т. п. в хромат-ионы (CrO_4^{2-}) и, далее, перекисью водорода в надхромовые кислоты (см. «Характерные и специфические реакции катионов хрома», стр. 260).

Открытие катионов цинка. Катионы цинка легко обнаруживаются из анализируемого раствора в присутствии всех катионов четвертой группы тетрароданомеркуриатом аммония и сероводородом (см. «Характерные и специфические реакции катионов цинка», стр. 267). Кроме того, катионы цинка сравнительно легко обнаруживаются железисто- или железосинеродистым калием следующим образом.

К отдельной пробе анализируемого раствора приливают равный объем NH_4OH , кладут туда же несколько кристаллов твердого

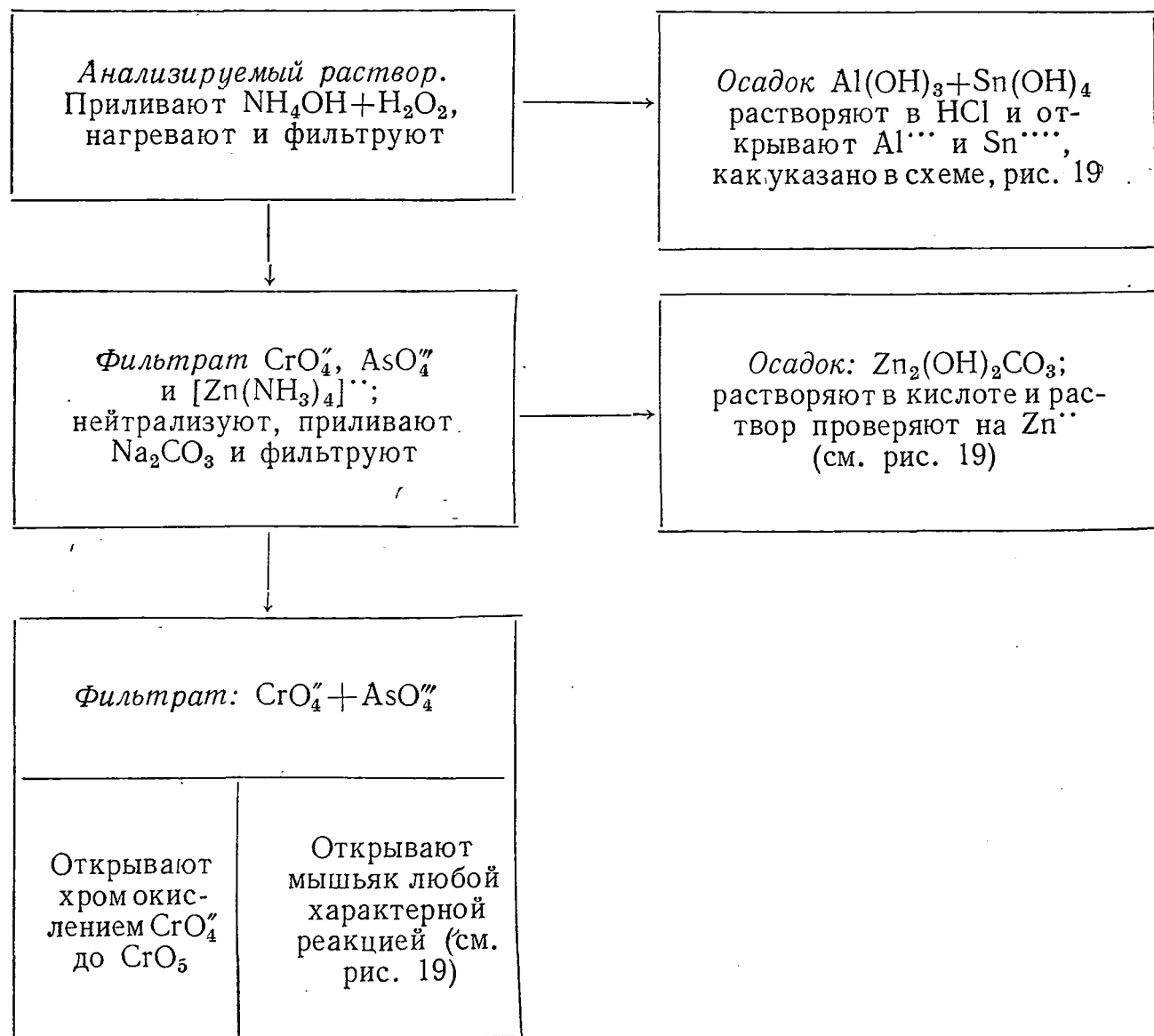


Рис. 19а. Вторая схема систематического хода анализа катионов четвертой группы.

NH_4Cl и 2—3 минуты нагревают. Полученный при этом осадок гидроокисей алюминия, хрома и олова отфильтровывают, к фильтрату приливают раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и затем — уксусную кислоту до слабокислой реакции. При наличии в фильтрате даже следов цинка из него выпадает осадок железисто-или соответственно железосинеродистого цинка.

Открытие ионов мышьяка. Ионы мышьяка открываются из отдельных порций анализируемого раствора путем: а) осаждения AsO_4^{3-} магниальной смесью из слабощелочной среды; б) взаимодействия AsO_4^{3-} с молибденовой жидкостью (в присутствии SnCl_2); в) восстановления пяти- и трехвалентного мышьяка до AsH_3 ; г) осаждения их сероводородом в солянокислой среде и д) в случае отсутствия в анализируемом растворе катионов хрома и олова — взаимодействия ионов мышьяка с йодистым калием (открытие AsO_4^{3-}) или йодной водой (открытие AsO_3^{3-}). Методика открытия ионов мышьяка подробно описана выше (см. «Характерные и специфические реакции ионов мышьяка», стр. 272). Кроме того, ионы мышьяка очень легко выделить из анализируемого раствора обработкой его небольшим количеством раствора Na_2CO_3 (при нагревании). При этом все катионы четвертой группы за исключением мышьяка перейдут в осадок. Отфильтровав этот осадок, из фильтрата открывают арсенит или арсенат-ионы любой характерной для них реакцией. Если при этом для открытия ионов мышьяка пользоваться азотнокислым серебром (образование шоколадно-бурого осадка Ag_3AsO_4), то фильтрат предварительно следует нейтрализовать, так как он содержит в своем составе карбонат-ионы, которые с AgNO_3 будут также образовывать осадок Ag_2CO_3 (белого цвета). Необходимо при этом иметь в виду и то, что если фильтрат содержит в своем составе Cl' -ионы, то последние с AgNO_3 тоже образуют осадок AgCl (белого цвета).

Открытие катионов алюминия. Катионы алюминия открываются из раствора ализарином капельным способом с применением $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или макроспособом с предварительной обработкой раствора цинком и едким натром. Методика открытия Al^{+++} этими способами подробно описана выше (см. «Характерные и специфические реакции катионов алюминия», стр. 257).

Из смеси катионов четвертой группы алюминий можно открывать и другим способом. Из раствора вначале открывают Cr^{+++} , Zn^{++} и Sn^{++} , как это указано выше. Затем берут отдельную пробу раствора и приливают к ней: а) несколько капель H_2O_2 , если в растворе обнаружены катионы Sn^{++} , б) CrCl_3 или другую хромовую соль, если в нем обнаружен Zn^{++} , и в) ZnCl_2 , если обнаружен Cr^{+++} , и раствор нагревают до полного разрушения H_2O_2 .

Примечание. а) Если в растворе катионы Sn^{++} не обнаружены, то H_2O_2 сюда приливать не следует, б) если в нем не обнаружены ни Cr^{+++} , и ни Zn^{++} или, наоборот, обнаружены и тот, и другой (Cr^{+++} и Zn^{++}), то к раствору не следует добавлять ни хромовой, ни цинковой соли.

После этого к раствору добавляют 0,5—1,0 мл раствора Na_2CO_3 , 2—3 мин. нагревают до кипения¹, затем приливают сюда же 1,2—1,5-кратный объем горячего раствора разбавленного едкого натра и осадок соосажденных гидроокисей хрома и цинка, а также большей части олова отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют соляной или уксусной кислотой, приливают сюда NH_4OH , 5—10 капель ализарина и нагревают до кипения. После добавления к полученному таким образом раствору 1,5—2,0-кратного количества уксусной кислоты из него выпадают темно-фиолетовые хлопья алюминиевого лака.

Открытие Al^{+++} можно производить и без применения ализарина. Для этого к отдельной пробе анализируемого раствора приливают 1,2—1,5-кратное количество NaOH , 2—3 мин. нагревают до кипения и осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ или соответственно соосажденного хромита цинка отфильтровывают. Полученный при этом фильтрат, содержащий алюминат натрия, нейтрализуют HCl или CH_3COOH , прибавляют к нему небольшое количество насыщенного раствора или твердого NH_4Cl и вновь кипятят. При этом вследствие гидролиза из раствора выпадает (в виде мелких хлопьев) белый, аморфный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Можно Al^{+++} открыть также получением «тенаровой сини», удалив предварительно из раствора Cr^{+++} и Zn^{++} методом их соосаждения едкой щелочью.

ГЛАВА VI

КАТИОНЫ ГРУППЫ ГИДРООКИСЕЙ, НЕРАСТВОРИМЫХ В ЩЕЛОЧАХ И АММИАКЕ

(пятая аналитическая группа: Fe^{++} , Fe^{+++} , Mn^{++} ,
 Bi^{+++} , Mg^{++} , Sb^{+++} и Sb^{++++})

§ 28. Общеаналитические реакции катионов группы гидроокисей, нерастворимых в щелочах и аммиаке

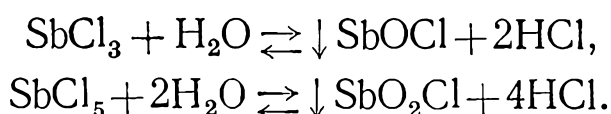
Из характеристики изучаемой группы катионов следует, что все они со щелочами образуют гидроокиси, которые в воде, а также в сильных и слабых щелочах практически нерастворимы². Этим свойством нерастворимости гидроокисей в едких щелочах и в растворе аммиака обладают только катионы указанной (пятой) группы. Азотнокислые, хлористые и сернокислые соли

¹ При нагревании гидрат окиси олова [α -оловянная кислота $\text{Sn}(\text{OH})_4$] очень быстро «стареет», превращаясь в β -оловянную кислоту H_2SnO_3 , которая в избытке едкой щелочи не растворяется.

² Как уже отмечалось выше, свежесосажденная гидроокись трехвалентной сурьмы $\text{Sb}(\text{OH})_3$ в избытке едкой щелочи растворяется довольно легко. Однако при стоянии на воздухе и в особенности при нагревании ее с окислителями (например, с HNO_3) образующаяся при этом гидроокись пятивалентной сурьмы практически в щелочах и разбавленных кислотах нерастворима.

железа, марганца и магния в воде хорошо растворимы. Следовательно, их гидроокиси довольно легко переходят в раствор под действием азотной, соляной и серной кислот.

1. Реакции гидролиза. Все соли сурьмы очень легко подвергаются гидролизу с образованием соответствующих основных солей (хлористого стибила SbOCl и т. п.):



Особенно легко соли сурьмы подвергаются гидролизу из их азотнокислых растворов, что дает возможность отделить сурьму от остальных катионов пятой группы.

Соли висмута тоже сравнительно легко гидролизуются:



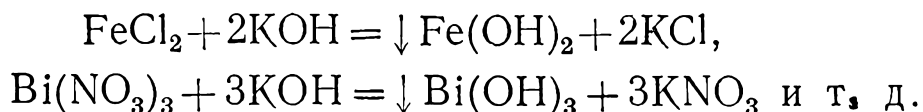
и, далее (образование хлористого висмутила):



Хотя и в меньшей степени, но аналогично гидролизуется и азотнокислый висмут $\text{Bi(NO}_3)_3$ с образованием азотнокислого висмутила BiONO_3 . В целях предотвращения гидролиза к водным растворам солей сурьмы и висмута всегда добавляется соответствующая кислота, вследствие чего эти растворы имеют кислую реакцию. Отсюда следует, что если данный для анализа раствор не имеет осадка (прозрачный) и в то же время имеет нейтральную реакцию,—это является одним из первых признаков того, что катионы сурьмы и висмута в растворе отсутствуют. Если же анализируемый раствор имеет осадок или муть и в то же время показывает нейтральную или слабокислую реакцию, то в этом растворе содержатся или катионы сурьмы, или висмута, или те и другие вместе.

В очень незначительной степени, едва заметной простым глазом, гидролизуются также и соли трехвалентного железа. При нагревании растворов гидролиз этих солей усиливается.

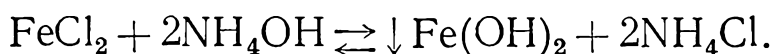
2. Едкие щелочи и раствор аммиака осаждают из растворов солей железа, марганца, магния, висмута и сурьмы соответствующие им гидраты окислов:



Получающиеся при этом гидраты окислов обладают следующими свойствами.

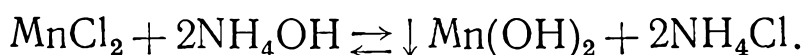
Гидрат закиси железа Fe(OH)_2 зеленоватого цвета, на воздухе и в особенности при нагревании очень быстро окисляется до гидрата окиси железа Fe(OH)_3 , вследствие чего окраска его

постепенно переходит в бурую. Гидрат закиси железа сравнительно легко растворяется в хлористом и азотнокислом аммонии. Отсюда следует, что двухвалентное железо из растворов его солей едким аммонием осаждается не полностью:

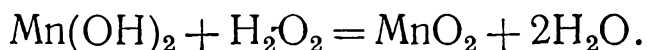


Гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ темно-бурого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде устойчив.

Гидрат закиси марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ белого цвета, на воздухе бурет, окисляясь при этом до гидрата двуокиси марганца $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ¹. Гидрат закиси марганца растворим в аммонийных солях, вследствие чего при взаимодействии Mn^{++} с растворами аммиака осаждение $\text{Mn}(\text{OH})_2$ будет неполное:



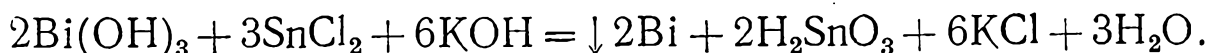
При действии на гидрат закиси марганца перекисью водорода, бертолетовой солью и другими окислителями образуется двуокись марганца MnO_2 , которая обладает темно-бурой (почти черной) окраской:



Двуокись марганца в азотной кислоте нерастворима, что дает возможность отделить марганец от остальных катионов не только пятой, но и других аналитических групп.

Гидрат окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ белого цвета, на воздухе и при нагревании в водной среде не изменяется. Гидроокись магния в аммонийных солях легко растворяется, вследствие чего $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из растворов солей аммония осаждается не полностью.

Гидрат окиси висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$ белого цвета, на воздухе не изменяется; при действии восстановителей Sn^{++} , Fe^{++} , SO_3^{--} и др. чернеет, выделяя металлический висмут:



При нагревании гидрат окиси висмута переходит в нерастворимую гидроокись висмутила (желтого цвета):



Гидроокись сурьмы $\text{Sb}(\text{OH})_3$, или метасурьмянистая кислота HSbO_2 , белого цвета, сравнительно легко растворяется как в кислотах, так и в едких щелочах. При обработке азотной кислотой метасурьмянистая кислота окисляется до сурьмяной кислоты H_3SbO_4 (вернее, пятиокиси сурьмы состава $n\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), которая растворяется только в концентрированных щелочах и соляной кислоте. Эти свойства пятиокиси сурьмы используются при химическом анализе для отделения катионов сурьмы от других катионов.

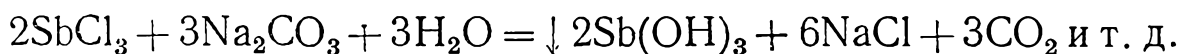
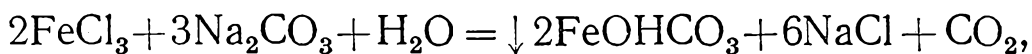
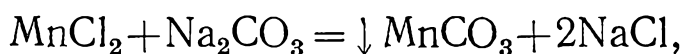
¹ Гидрату двуокиси марганца приписывают также следующие формулы: $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

При взаимодействии катионов пятой группы с щелочными растворами йода¹ образуются коричневые осадки, представляющие собой соответствующие гидроокиси с адсорбированными на них молекулами йода:



Наиболее характерным из этих осадков является $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{J}_2$, обладающий темно-коричневой окраской. Поэтому данная реакция иногда применяется для открытия катионов магния из его растворов.

3. Углекислые калий и натрий со всеми катионами пятой группы образуют осадки: с катионами марганца и двухвалентного железа — средних углекислых солей MnCO_3 и FeCO_3 , с катионами магния, трехвалентного железа и висмута — основных углекислых солей $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, FeOHCO_3 и $\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3$, а с катионами сурьмы — гидратов его окислов $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $n\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (гидролиз):



Все эти осадки, за исключением FeOHCO_3 , белого цвета; основное углекислое железо имеет бурую окраску. Карбонат железа FeCO_3 на воздухе легко окисляется до FeOHCO_3 , вследствие чего окраска его уже в момент образования приобретает бурый цвет.

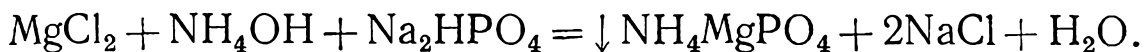
Все указанные углекислые соли растворимы в минеральных кислотах, а основная углекислая соль магния, кроме того, легко растворяется в аммонийных солях:



Это свойство $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ дает возможность отделить катионы магния от остальных катионов пятой группы.

4. Кислый фосфорнокислый натрий со всеми катионами пятой группы образует белые аморфные осадки: с катионами железа, марганца и висмута — средних фосфорнокислых солей $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ и BiPO_4 ; с катионами магния — кислой фосфорнокислой соли MgHPO_4 и с катионами сурьмы — соответствующие гидраты окислов (гидролиз).

В отличие от остальных катионов пятой группы катионы магния с кислым фосфорнокислым натрием в присутствии аммиака и аммонийных солей образуют характерный, мелкокристаллический осадок двойной соли, фосфорнокислого магний-аммония:



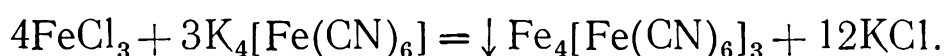
¹ При растворении йода в щелочах образуется сильно сдвинутая вправо равновесная смесь состава:



Эта реакция, как правило, и служит для открытия катионов магния из его растворов.

5. Железистосинеродистый калий (гексациано-ферроат калия) $K_4[Fe(CN)_6]$ с катионами железа и марганца образует осадки соответствующих железистосинеродистых солей, а добавление его к растворам солей висмута и сурьмы увеличивает степень гидролиза последних. С катионами магния $K_4[Fe(CN)_6]$ осадка не образует.

Из всех осадков, образующихся в результате взаимодействия $K_4[Fe(CN)_6]$ с катионами пятой группы, наиболее характерным является железистосинеродистое железо $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (гексацианоферроат железа¹), которое обладает темно-синей окраской и предельно малой растворимостью в воде и кислотах. Этот реактив обычно и служит для открытия катионов трехвалентного железа из его растворов:



Осадки $Fe_2[Fe(CN)_6]$ и $Mn_2[Fe(CN)_6]$ в соляной кислоте растворяются. Поэтому, если на солянокислый раствор смеси катионов пятой группы действовать раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, то из этого раствора выпадает осадок только $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

6. Железосинеродистый калий (гексациано-ферриат калия) $K_3[Fe(CN)_6]$ значительно увеличивает степень гидролиза солей висмута и сурьмы, а с катионами марганца и двухвалентного железа образует осадки соответствующих железосинеродистых солей: $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ и $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

Из этих осадков гексациано-ферриат железа² $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ имеет характерную темно-синюю окраску и обладает ничтожно малой растворимостью: в соляной кислоте он также почти нерастворим. Поэтому $K_3[Fe(CN)_6]$ и служит, как правило, для открытия катионов двухвалентного железа.

Осадок $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ обладает бурой окраской; в соляной кислоте он довольно хорошо растворяется.

Из характеристики продуктов взаимодействия $K_3[Fe(CN)_6]$ с катионами пятой группы следует, что из смеси этих катионов в солянокислой среде железосинеродистый калий будет осаждать только двухвалентное железо.

7. Сероводород из солянокислых растворов осаждает катионы висмута и сурьмы в виде соответствующих сульфидов: Bi_2S_3 — черного цвета, Sb_2S_3 и Sb_2S_5 — ярко-оранжевого цвета. Сульфиды остальных элементов, входящих в состав катионов пятой аналитической группы, в соляной кислоте растворимы. Поэтому с сероводородом в кислой среде они осадка не образуют. Таким образом, если через отдельную пробу анализируемого раствора, подкисленного соляной кислотой, пропустить сероводород, то

¹ Это соединение обычно называют берлинской лазурью.

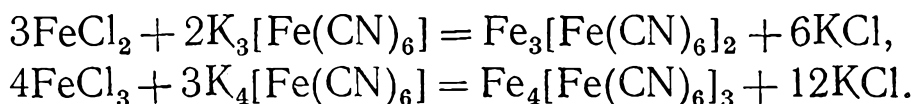
² Гексациано-ферриат железа обычно называют турнбулевой синью.

образование черного осадка будет указывать на наличие в нем катионов висмута. Если же при отсутствии в растворе висмута проба его с сероводородом дает оранжевый осадок, — это указывает на то, что в растворе имеются катионы сурьмы, а катионы висмута отсутствуют. Эта реакция довольно часто применяется для обнаружения Sb^{+++} и Sb^{++++} из растворов, так как окраска Sb_2S_3 и Sb_2S_5 является очень характерной и отличной от окраски сернистых соединений других металлов (см. табл. 14 приложения, рис. 11, а).

8. Орто-оксихинолин¹ в присутствии аммонийных солей со всеми катионами пятой группы образует осадки, из которых осадок внутренней комплексной соли оксихинолината магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ представляет собой характерные зеленовато-желтые кристаллы.

§ 29. Характерные и специфические реакции катионов железа

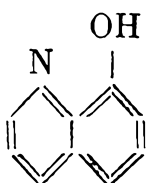
Из общепроаналитических реакций характерными являются: взаимодействие катионов двухвалентного железа с железосинеродистым калием (образование турнбулевой сини) и катионов трехвалентного железа с железистосинеродистым калием (образование берлинской лазури):



Однако другие катионы пятой группы (Mn^{++} и Bi^{+++}) тоже образуют осадки с указанными реактивами. Если же эту реакцию проводить в солянокислой среде с очень разбавленными анализируемыми растворами, то осадков при этом не образуется, а при наличии в растворах катионов железа произойдет окрашивание жидкости в темно-синий цвет.

Реакции эти рекомендуется проводить следующим образом. В отдельные пробирки берут по 1—2 мл растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и к каждому из этих растворов приливают по 2—3 капли подкисленного соляной кислотой исследуемого раствора. При наличии в последнем Fe^{++} и Fe^{+++} раствор в обеих пробирках принимает темно-синюю окраску. Другие катионы пятой группы не мешают открытию Fe^{++} и Fe^{+++} этими реакциями.

Из катионов других групп открытию Fe^{++} и Fe^{+++} этими реакциями могут мешать катионы ртути, меди, кобальта и в особенности никеля, так как продукты взаимодействия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с этими катионами при значительных их концентрациях маски-



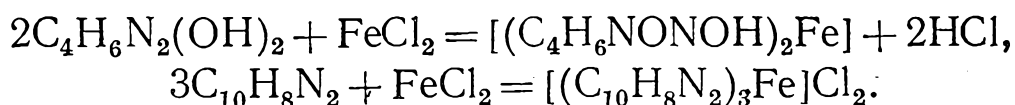
¹ Формула орто-оксихинолина. В качестве реактива готовится двух- трехпроцентный раствор его в этиловом спирте.

руют темно-синюю окраску берлинской лазури и турнбулевой сини (см. табл. 14 приложения, рис. 13).

Предельная открываемая концентрация катионов железа этими реактивами равна 30 мг/л.

Однако имеется ряд специфических реакций на катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , из которых наиболее употребительными являются: на катионы Fe^{2+} — взаимодействие их с α, α' -дипиридилем и диметилглиоксимом, и на катионы Fe^{3+} — взаимодействие с роданистым аммонием или калием, а также с сульфосалициловой кислотой.

1. С диметилглиоксимом $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2(\text{OH})_2$ и α, α' -дипиридилом $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ катионы двухвалентного железа в присутствии аммиака образуют растворимые внутрикомплексные соли, обладающие характерной карминово-красной окраской¹ (см. табл. 15 приложения, рис. 18):

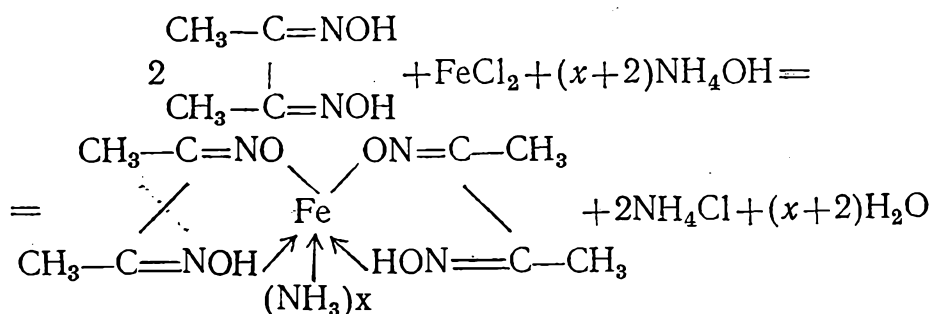


Для выполнения этих реакций берут 0,1 — 1,0 мл анализируемого раствора, приливают к нему равные объемы NH_4Cl и NH_4OH , полученный осадок гидроокисей трехвалентного железа, висмута и сурьмы отфильтровывают и к фильтрату приливают несколько капель диметилглиоксима или α, α' -дипиридила. При наличии в растворе катионов Fe^{2+} раствор окрашивается при этом в карминово-красный цвет.

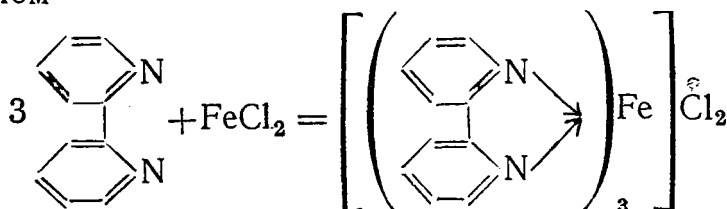
Реакцию эту удобнее проводить капельным методом. Для этого на фарфоровую пластинку помещают каплю анализируемого раствора, на нее — каплю реактива и каплю NH_4OH . В присутствии Fe^{2+} раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

Из катионов пятой группы этой реакции мешают лишь катионы Mn^{2+} , если концентрация их превышает концентрацию Fe^{2+} .

¹ Точнее, реакции протекают следующим образом:
с диметилглиоксимом



с α, α' -дипиридилом



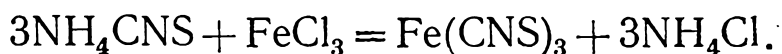
Реактивы готовятся:

Диметилглиоксим — растворением 1 г его в 100 мл этилового спирта.
 α, α' -дипиридил — растворением 0,2 г его в 1 л 3-нормальной соляной кислоты.

не менее чем в 500—600 раз. Из катионов других групп мешают этим реакциям катионы Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++} и Cr^{+++} , окраска которых маскирует карминово-красный цвет комплексных ионов железа; кроме того, катионы Ni^{++} с диметилглиоксимом образуют карминово-красный осадок, а Co^{++} (при высоких концентрациях) образуют с ними бурое окрашивание.

Предельная открываемая концентрация Fe^{++} диметилглиоксимом равна около 2 мг/л, а α, α' -дипиридилем 0,2 мг/л.

2. Роданистый аммоний NH_4CNS или KCNS с катионами трехвалентного железа образует роданистое железо¹, обладающее интенсивной кроваво-красной окраской (см. табл. 14 приложения, рис. 14):



Этой реакцией Fe^{+++} может быть обнаружено в присутствии любых катионов, в особенности если эту реакцию проводить капельным методом (1 капля анализируемого раствора + 1 капля NH_4CNS , см. табл. 15 приложения, рис. 15, а).

Роданистое железо хорошо растворяется в этиловом эфире и изоамиловом спирте, вследствие чего оно из водных растворов извлекается этими растворителями и всплывает на поверхность водного раствора в виде кроваво-красного кольца; при малых же концентрациях Fe^{+++} это кольцо имеет розовую окраску.

Предельная открываемая концентрация Fe^{+++} этой реакцией ~10 мг/л.

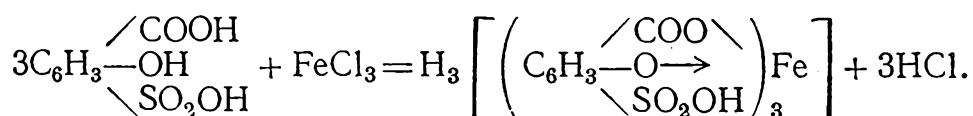
3. Сульфосалициловая кислота $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{SO}_3\text{H}$ с катионами трехвалентного железа образует растворимую внутрикомплексную соль ферро-трисалициловой кислоты², обладающую фиолетовой окраской. Для выполнения этой реакции к анализируемому раствору приливают несколько капель сульфосалициловой кислоты, от действия которой раствор при наличии в нем Fe^{+++} окрашивается в фиолетовый цвет. Ни один из катионов не только пятой, но и других аналитических групп не мешает открытию Fe^{+++} этой реакцией.

Так же как и в случае реакции с роданидом, анионы F' , PO_4''' , лимонной, винной и щавелевой кислот мешают этой реакции, так как они разрушают ферро-салициловый комплексный ион.

Предельная открываемая концентрация Fe^{+++} этой реакцией 2,5 мг/л.

¹ Более детальное исследование показывает, что при избытке Fe^{+++} по сравнению с CNS' -ионами образуются комплексные соли состава $[\text{Fe}(\text{CNS})]\text{Cl}_2$ и $[\text{Fe}(\text{CNS})_2]\text{Cl}$, обладающие менее интенсивной окраской по сравнению с $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

² Реакция образования комплексной соли:



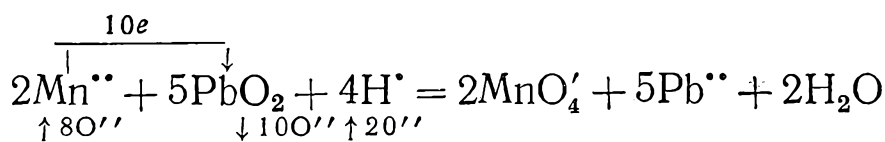
Для реакции готовится 5-процентный раствор сульфосалициловой кислоты.

§ 30. Характерные и специфические реакции катионов марганца

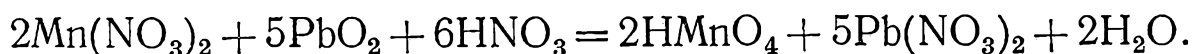
Ни одна из общепроаналитических реакций не является характерной на катионы марганца. Имеются, однако, специфические и в то же время характерные реакции на эти катионы, дающие возможность обнаруживать их в присутствии любых или большинства других катионов. К такого рода реакциям относятся реакции окисления Mn^{2+} до семивалентного MnO_4^- и четырехвалентного MnO_2 .

1. Окисление Mn^{2+} до MnO_4^- . Наиболее характерной и специфической реакцией на катионы марганца, дающей возможность открывать их следы, даже в присутствии смеси катионов всех аналитических групп, является реакция окисления Mn^{2+} до перманганат-иона MnO_4^- , который обладает интенсивной малиновой окраской. Для окисления Mn^{2+} до MnO_4^- применяется двуокись свинца PbO_2 , сурик Pb_3O_4 , надсернокислый аммоний $(NH_4)_2S_2O_8$ и другие окислители, потенциал окисления которых более 1,52 в (см. приложение, табл. 8¹).

Окисление Mn^{2+} двуокисью свинца или суриком. В пробирку кладут небольшое количество (взятое на кончике шпателя или ножа) порошка PbO_2 или Pb_3O_4 , приливают 5—6 мл 2-нормального раствора азотной кислоты, 1—2 капли разбавленного в 10—15 раз исследуемого на Mn^{2+} раствора и содержимое пробирки нагревают до кипения. При наличии в растворе марганца жидкость в пробирке (после отстаивания) принимает малиновую окраску²:



или в молекулярной форме:

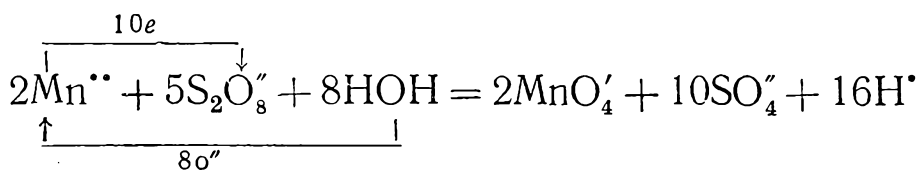


Окисление Mn^{2+} надсернокислым аммонием. В пробирку кладут небольшое количество твердого $(NH_4)_2S_2O_8$, приливают 5—6 мл 2-нормального раствора азотной кислоты,

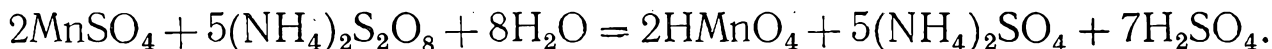
¹ Окисление Mn^{2+} до MnO_4^- следует проводить только в кислой среде, так как в щелочной среде марганец будет выпадать в осадок в виде MnO_2 и окисляться не будет.

² Следует иметь в виду, что очень часто двуокись свинца и сурик содержат в своем составе небольшие количества (следы) марганца, которые будут давать тот же самый эффект, что и анализируемый раствор соли марганца. Поэтому при открытии Mn^{2+} этой реакцией необходимо произвести проверку двуокиси свинца на присутствие в нем марганца. Для этого ставится холостой опыт, т. е. тот же опыт, что и при открытии Mn^{2+} , но без добавления к реагенту анализируемого раствора.

5 — 10 капель 0,01-нормального раствора AgNO_3 ¹ и содержимое пробирки нагревают до 60 — 70° С. Затем вносят сюда на кончике стеклянной палочки или, лучше, алюминиевой проволоочки очень небольшое количество исследуемого раствора, который при наличии в нем катионов Mn^{++} окрашивает жидкость в пробирке в розово-малиновый цвет (окисление Mn^{++} до MnO_4'):



или в молекулярной форме:



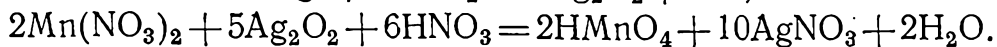
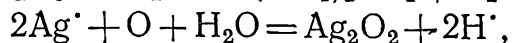
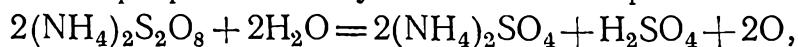
2. Окисление Mn^{++} до MnO_2 (в щелочной среде). К отдельной пробе раствора приливают едкую щелочь. При этом все катионы пятой группы выпадают в осадок в виде гидроокисей, имеющих или белый цвет (гидраты окисей висмута, магния и сурьмы), или же буроватый (гидраты окисей железа и марганца). Если к полученному осадку гидроокисей (не отфильтрованному) прилить несколько капель H_2O_2 , KClO_3 , бромной или хлорной воды и нагреть до кипения, то при наличии в нем $\text{Mn}(\text{OH})_2$ осадок примет темно-бурый (почти черный) цвет, так как двухвалентный марганец при этом окисляется до MnO_2 . Ни один из катионов пятой группы, за исключением катионов железа в очень больших концентрациях, не мешает открытию Mn^{++} этой реакцией. Из катионов других аналитических групп этой реакции мешают: катионы Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Hg_2^{++} , Hg^{++} и Ag^+ , дающие при этом или черные, или цветные осадки.

Предельная открываемая концентрация Mn^{++} этой реакцией равна 3 — 5 мг/л.

§ 31. Характерные и специфические реакции катионов висмута

Из общепроаналитических реакций наиболее характерной на висмут является реакция гидролиза его солей, а в присутствии только катионов пятой группы — взаимодействие с сероводородом. Из катионов пятой группы реакции гидролиза мешают только катионы сурьмы, соли которой подвергаются гидролизу гораздо в большей степени, чем соли висмута. Из катионов других групп этой реакции мешают катионы олова, соли которого так же легко гидролизуются. При значительных концентрациях, в нейтральных растворах, соли трехвалентного железа, хотя и в меньшей степени, но тоже гидролизуют с образованием бурого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

¹ Азотнокислое серебро здесь служит катализатором



Предельная открываемая концентрация висмута реакцией гидролиза его солей зависит от кислотности среды. В нейтральной среде эта концентрация равна 100—150 мг/л, а с увеличением кислотности раствора она значительно увеличивается.

Обнаружению катионов висмута сероводородом ни один из катионов пятой группы не мешает. Таким образом, если к отдельной пробе анализируемого раствора, подкисленного соляной кислотой, прилить сероводородной воды или пропустить через нее газообразный H_2S , то образование при этом черного осадка (Bi_2S_3) будет указывать на наличие в растворе катионов висмута. Катионы сурьмы при этом тоже образуют осадок Sb_2S_3 или Sb_2S_5 , однако оранжевый цвет последнего не маскирует черную окраску Bi_2S_3 .

Из катионов других групп этой реакции на Bi^{+++} мешают катионы меди, свинца и ртути, которые с H_2S в солянокислой среде тоже образуют черные осадки CuS , PbS и HgS ; другие катионы, выпадающие в осадок в этой среде (катионы олова, мышьяка и кадмия), имеют желтую или светло-бурую окраску (см. приложение, табл. 14, рис. 11).

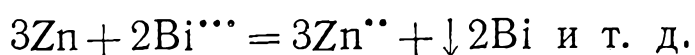
Предельная открываемая концентрация катионов Bi^{+++} осаждением их сероводородом равна 0,2 мг/л.

Наиболее характерными и общеупотребительными реакциями на катионы Bi^{+++} являются следующие специфические его реакции: 1) восстановление катионов Bi^{+++} до металлического висмута, 2) взаимодействие катионов висмута с йодистым калием и 3) реакция их с роданистым калием или аммонием, а также с тиомочевинной.

1. Восстановление катионов Bi^{+++} до металлического висмута (см. также «Характерные и специфические реакции катионов олова», стр. 269). К свежеприготовленному раствору SnCl_2 приливают KOH или NaOH до растворения образующегося вначале осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Затем к полученному раствору $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_2$ приливают испытуемый раствор. Образование при этом черного осадка (выделение металлического висмута) указывает на наличие в растворе катионов висмута.

Следует иметь в виду, что со щелочным раствором хлористого олова остальные катионы пятой группы также дают осадки соответствующих гидроокисей, но последние имеют белую или буроватую окраску. Если, однако, в растворе имеется высокая концентрация катионов трехвалентного железа, то получающийся при этой реакции обильный, темно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будет мешать открытию катионов висмута хлористым оловом.

Восстановление катионов висмута можно также производить металлическими алюминием, цинком и железом. Для этого берут пластинки из алюминия, цинка или железа, поверхность их очищают наждачной бумагой и на очищенное место наносят несколько капель подкисленного соляной кислотой анализируемого раствора. При наличии в растворе катионов висмута через несколько минут под каплями появляются черные пятна восстановленного висмута:



Этой реакции мешают только катионы сурьмы и ртути; предельная открываемая концентрация Bi^{+++} указанной реакцией равна 50 мг/л.

2. Реакция Bi^{+++} с йодистым калием. При действии на растворы солей висмута небольшим количеством раствора KJ образуется черный осадок BiJ_3 ¹. При избытке KJ раствор принимает красновато-желтый цвет (образование комплексной соли $\text{K}[\text{BiJ}_4]$, см. табл. 12 приложения, рис. 5, ж). Из катионов пятой группы открытию Bi^{+++} йодистым калием мешают пентавалентная сурьма и трехвалентное железо, так как они окисляют йод-ионы до J_2 , который будет окрашивать раствор в коричневый цвет. Однако катионы Fe^{+++} из раствора можно удалить восстановлением их до Fe^{++} щавелевой кислотой, а катионы сурьмы—путем гидролиза их из азотно-кислого раствора. Из катионов других групп открытию Bi^{+++} этой реакцией мешают ионы ртути, серебра, свинца и меди.

Реакцию на катионы висмута с йодистым калием удобно проводить капельным методом в присутствии цинхонина ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$) ², так как они при этом образуют оранжевый осадок комплексной соли $\text{BiJ}_3[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2] \cdot \text{HJ}$, которая в избытке KJ нерастворима. Для открытия катионов Bi^{+++} на фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого, подкисленного соляной кислотой раствора и на нее каплю реактива. При этом в присутствии катионов Bi^{+++} на бумаге образуется оранжевое пятно.

Остальные катионы пятой группы не мешают открытию катионов Bi^{+++} этой реакцией. Из катионов других групп мешают открытию этой реакцией только катионы одновалентной ртути, которые дают с указанным реактивом бурое пятно. При сравнительно высоких концентрациях с этим реактивом дают желтые пятна также ионы Ag^+ , Hg^{++} , Pb^{++} , Sb^{+++} . При высоких концентрациях ионы Co^{++} , Ni^{++} и Cr^{+++} мешают этой реакции собственной окраской. Предельная открываемая концентрация Bi^{+++} реакцией с цинхонином равна 50 мг/л.

3. Реакция Bi^{+++} с тиомочевинной $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, роданистым калием KCNS или роданистым аммонием NH_4CNS . На капельную пластинку наносят каплю исследуемого раствора, подкисленного соляной кислотой, и сюда же вносят кристаллик тиомочевины, роданистого калия или роданистого аммония. При наличии в растворе Bi^{+++} пятно принимает характерную солнечно-желтую или красно-бурю окраску (образование комплексного иона $[\text{Bi}(\text{CNS})_4]'$ или, соответственно, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3\text{BiCl}_3$ (см. табл. 15 приложения, рис. 15, б). Этой реакции Bi^{+++} с KCNS или NH_4CNS мешают следующие катионы: Fe^{+++} —дающие с CNS' кроваво-красную окраску, Cu^{++} —зелено-буроватую окраску, Hg^{++} —черный осадок и Co^{++} —розовую, а при высыхании—синюю окраску; с тиомочевинной этой реакции мешают

¹ При открытии Bi^{+++} этой реакцией избытка KJ следует избегать. Для этого йодистый калий к анализируемому раствору следует не приливать, а вносить на кончике стеклянной палочки или алюминиевой проволоки.

² Раствор 1 г цинхонина в 100 г горячей воды, к которой прибавлено 5—10 капель концентрированной HNO_3 ; по охлаждении к этому раствору добавляют 2 г KJ .

катионы сурьмы, дающие тот же эффект, что и Bi^{+++} , а также катионы Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++} и Cr^{+++} , маскирующие своей окраской цвет указанного комплексного иона висмута.

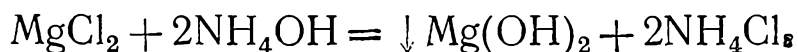
Предельная открываемая концентрация Bi^{+++} этой реакцией 40 мг/л.

§ 32. Характерные и специфические реакции катионов магния

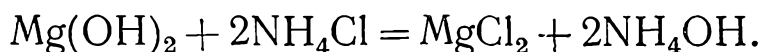
Общедоступных специфических реакций на катионы магния в настоящее время не имеется. Из общепроаналитических же реакций наиболее характерными для них являются: 1) взаимодействие с кислым фосфорнокислым натрием, 2) взаимодействие с ортооксихинолином (в присутствии аммиака и хлористого аммония) и 3) осаждение щелочным раствором йода.

С чистыми растворами солей магния эти реакции проводятся следующим образом.

1. Образование двойной фосфорнокислой магний-аммонийной соли. К раствору соли магния приливают NH_4OH до прекращения образования осадка гидрата окиси магния:



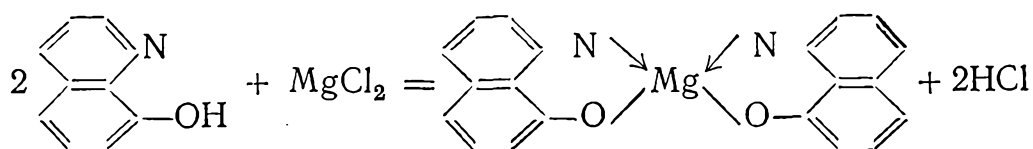
Затем сюда же приливают раствор хлористого аммония до полного растворения полученного гидрата окиси магния:



К полученному аммонийному раствору магниевой соли осторожно, по каплям приливают разбавленный раствор Na_2HPO_4 . При этом из раствора выпадают мелкие белые кристаллы MgNH_4PO_4 , часть которых в виде едва заметной пленки как бы «ползет» вверх по стенкам пробирки (над раствором). Если при действии Na_2HPO_4 осадок образуется аморфный, его следует растворить добавлением нескольких капель HCl , после чего прилить раствора NH_4OH и снова производить осаждение MgNH_4PO_4 . Предельная открываемая концентрация катионов этой реакцией равна 1,2 мг/л.

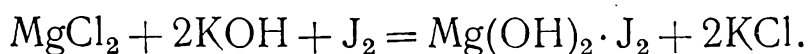
2. Образование оксихинолината магния. К 0,5—1,0 мл раствора магниевой соли приливают равный объем NH_4OH , затем NH_4Cl до полного растворения осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и несколько капель раствора оксихинолина. При этом из раствора выпадает кристаллический, зеленовато-желтый осадок $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ ¹. Предельная открываемая концентрация Mg^{++} этой реакцией равна 10 мг/л.

¹ Реакция протекает следующим образом:



Для осаждения оксихинолината магния требуется слабощелочная среда. Поэтому к раствору и добавляется NH_4OH .

3. Образование $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{J}_2$. К 0,5—1,0 мл 1,5—2-нормального раствора КОН или NaOH приливают йодной воды до появления слабожелтоватой окраски раствора. При добавлении к полученному таким образом раствору гипойодида калия или натрия (KJO или NaJO) нескольких капель раствора соли магния выпадает темно-коричневый осадок:



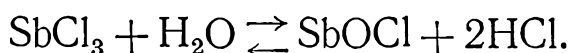
Предельная открываемая концентрация Mg^{++} этой реакцией равна 70 мг/л.

Как уже отмечалось, описанная реакция на катионы Mg^{++} не специфична. Открытию катионов магния этой реакцией мешают не только катионы пятой, но и всех остальных (за исключением первой и третьей) аналитических групп. Кроме того, осаждению магния в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{J}_2$ мешает также наличие в растворе ионов аммония.

§ 33. Характерные и специфические реакции катионов сурьмы

Из общеполитических реакций наиболее характерными на катионы сурьмы являются: реакция гидролиза и образование сернистой сурьмы. Наиболее употребительными специфическими реакциями на эти катионы являются: восстановление катионов сурьмы до металлической сурьмы и до SbH_3 , окисление Sb^{+++} до Sb^{++++} и взаимодействие их с родамином Б или метилфиолетовым красителем.

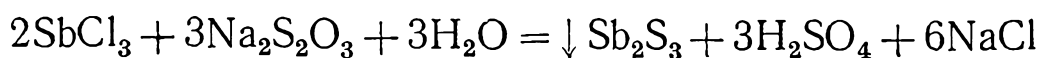
1. Реакция гидролиза. Если пробу анализируемого раствора в 2—3 раза разбавить водой, то при этом происходит гидролиз солей сурьмы с образованием осадка хлористого стибила:



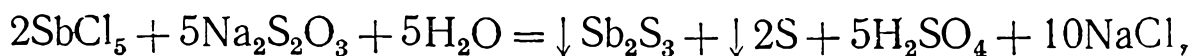
Из катионов пятой группы этой реакции мешают только катионы висмута, так как последние тоже гидролизуются с образованием осадка хлористого или соответственно азотнокислого висмута (BiOCl или BiONO_3). Однако, если гидролиз сурьмы вести в азотнокислой среде, то висмут при этом не гидролизуется, а сурьма подвергается гидролизу. С этой целью к раствору, содержащему катионы сурьмы и висмута, добавляют вначале равный объем разбавленной HNO_3 , затем 2—3-кратный объем воды. При этом уже на холоду выпадает осадок гидроокиси сурьмы.

2. Образование сернистой сурьмы. Если раствор не содержит катионов висмута, то катионы сурьмы из него легко открываются при помощи сероводорода или тиосульфата. Для этого небольшую пробу анализируемого раствора подкисляют 5—10 каплями концентрированной HCl , нагревают до 60—80° и приливают по каплям раствор тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или же пропускают через него несколько пузырьков H_2S . При наличии в растворе сурьмы из него

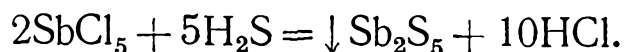
выпадает оранжево-красный осадок Sb_2S_3 или Sb_2S_5 (см. табл. 14 приложения, рис. 11, а):



или:



или:



Предельная открываемая концентрация ионов сурьмы этой реакцией менее 0,1 мг/л.

Если раствор содержит соли висмута, то при подобной обработке его сероводородом или тиосульфатом образуется черный осадок Bi_2S_3 , который будет маскировать окраску сернистой сурьмы. В этом случае для открытия сурьмы из смеси катионов пятой группы необходимо или ее выделить из этой смеси, или отделить от нее катионы висмута.

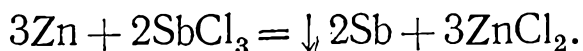
Наиболее простым и быстрым способом выделения и открытия сурьмы из смеси не только пятой, но и всех аналитических групп является следующий.

К раствору приливают равный объем разбавленной HNO_3 , затем разбавляют его 2—4-кратным объемом холодной воды. При этом из раствора выпадает осадок только гидроокиси сурьмы, который фильтруют, промывают разбавленной (0,5—1,0-нормальной) азотной кислотой и на фильтре «окуривают» сероводородом или обливают сероводородной водой. При этом осадок и поверхность фильтра покрывается оранжево-красным налетом сернистой сурьмы.

Можно воспользоваться и другим способом выделения и открытия сурьмы из растворов смеси катионов всех аналитических групп.

К раствору приливают едкую (не в избытке) или углекислую щелочь. Образующийся при этом осадок гидроокисей или соответственно карбонатов отфильтровывают и несколько раз обрабатывают на фильтре разбавленной азотной кислотой. При этом на фильтре остается осадок только гидроокиси сурьмы, который так же, как и в предыдущем случае, проверяют на сурьму «окуриванием» его сероводородом или сероводородной водой.

3. Восстановление ионов сурьмы до металлической сурьмы. К отдельной пробе исследуемого раствора приливают несколько капель HCl , кладут в него пластину (или проволоку) из хорошо очищенного (до блеска) железа, цинка или алюминия и нагревают. При наличии в растворе ионов сурьмы металл (Al , Zn или Fe) покрывается бархатисто-черным налетом сурьмы:



Эту реакцию лучше проводить капельным методом. Для этого на хорошо очищенную наждачной бумагой цинковую, алю-

миниевую или железную пластинку наносится капля подкисленного HCl анализируемого раствора; при наличии в нем сурьмы через некоторое время поверхность пластинки под каплей становится черной (выделение металлической сурьмы). Из катионов пятой и других аналитических групп аналогичный эффект дают только катионы висмута и ртути, которые мешают открытию сурьмы этой реакцией.

4. Восстановление сурьмы до сурьмянистого водорода SbH_3 . Катионы трехвалентной сурьмы легко восстанавливаются водородом в момент выделения до сурьмянистого водорода, который при взаимодействии с катионами серебра восстанавливает их до металлического серебра, а с катионами ртути образует соединения типа $\text{SbH}(\text{HgCl})_2$, $\text{Sb}(\text{HgCl})_3$ и т. п. Эта реакция проводится так же, как это было описано при открытии ионов мышьяка. Концентрация ионов Sb^{+++} , открываемых этим способом, должна быть не менее 50 мг/л.

Обнаружению сурьмы этим способом ни один из катионов пятой группы не мешает; из катионов других групп этой реакции мешают только ионы мышьяка.

5. Родамин Б и метилфиолетовый¹ с катионами пентавалентной сурьмы образуют фиолетово-синее окрашивание. Эту реакцию рекомендуется проводить капельным методом.

Для этого к небольшой пробе исследуемого раствора приливают 1—2-кратный объем концентрированной HCl , затем несколько капель концентрированного раствора KNO_2 или NaNO_2 ² (для окисления могущей быть в растворе трехвалентной сурьмы в пентавалентную) и через 1—2 мин. кипячением или добавлением к раствору мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ удаляют из него избыток NO_2^- . Затем каплю этого раствора помещают на капельную пластинку или фильтровальную бумагу и добавляют к ней одну каплю родамин Б или метилфиолетового (или раствора фиолетовых чернил). При наличии в растворе катионов пентавалентной сурьмы пятно в обоих случаях приобретает фиолетово-синюю окраску, которая хорошо заметна в проходящем свете. Ни один из катионов не мешает открытию сурьмы этой реакцией.

¹ Родамин Б и метилфиолетовый представляют собой органические красители довольно сложного состава.

Для приготовления этих реактивов в 100 мл 2-нормальной HCl растворяют 15 г KCl и 0,06 г родамин Б или метилфиолетового. Солянокислый раствор родамин Б имеет красную окраску, а раствор метилфиолетового — бесцветный.

Вместо метилфиолетового можно применять раствор фиолетовых чернил. Концентрация чернил подбирается следующим образом. Берется 2 мл воды, к которой добавляется 1 капля 7—8-нормальной HCl и одна капля чернил. Полученный таким образом бесцветный раствор должен окрашиваться в фиолетовый цвет от 3—4 капель 20-процентного NH_4CNS и оставаться бесцветным от 2 капель NH_4CNS . Если в последнем случае фиолетовая окраска появляется, то чернила следует разбавить водой.

² Вместо раствора KNO_2 или NaNO_2 лучше пользоваться этими солями в сухом виде. Можно окисление Sb^{+++} производить также перекисью водорода.

Реакции на катионы пятой группы

Реактивы	Катионы						
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	Bi ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	Sb ⁺⁺⁺	Sb ⁺⁺⁺⁺
1. Разбавление раствора водой и нагревание (реакция гидролиза)	—	—	—	Белый осадок BiOCl	—	Белый осадок SbOCl	Белый осадок SbO ₂ Cl
2. Едкие щелочи (групповой реактив)	Зеленоватый осадок Fe(OH) ₂ на воздухе бурет ²	Бурый осадок Fe(OH) ₃	Белый осадок Mn(OH) ₂ на воздухе бурет ²	Белый осадок Bi(OH) ₃	Белый осадок Mg(OH) ₂ ²	Белый осадок HSbO ₂	Белый осадок Sb ₂ O ₅ ·H ₂ O
3. Углекислый калий и натрий	Белый осадок FeCO ₃ на воздухе бурет	Бурый осадок Fe(OH)CO ₃	Белый осадок MnCO ₃	Белый осадок Bi(OH)CO ₃	Белый осадок (MgOH) ₂ CO ₃	То же	То же
4. Na ₂ HPO ₄	Белый осадок Fe ₃ (PO ₄) ₂	Желтоватый осадок FePO ₄	Белый осадок Mn ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок BiPO ₄	Белый осадок MgHPO ₄ ³	Продукты гидролиза	Продукты гидролиза
5. K ₄ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок Fe ₂ [Fe(CN) ₆] на воздухе синеет	Синий осадок Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	Зеленоватый осадок Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок BiOCl (гидролиз)	—	То же	То же
6. K ₃ [Fe(CN) ₆]	Синий осадок Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	—	Бурый осадок Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	То же	—	То же	То же

7. KJ	—	Выделение J ₂	—	Черный осадок BiJ ₃ ; растворим в избытке KJ	—	—	Выделение J ₂
8. KJ + цинхонин	—	—	—	Оранжевый осадок BiJ ₃ · [C ₁₉ H ₂₂ ON ₂] · HJ	—	—	—
9. KCNS или NH ₄ CNS	—	Кроваво-красное окрашивание раствора	—	Желтая или бурая окраска ⁴	—	—	—
10. Щелочной раствор SnCl ₂	Белый осадок Fe(OH) ₂ ; на воздухе бурет	Бурый осадок Fe(OH) ₃	Белый осадок Mn(OH) ₂	Черный осадок Bi	Белый осадок Mg(OH) ₂	Белый осадок HSbO ₂	Белый осадок HSbO ₃
11. H ₂ S или Na ₂ S ₂ O ₃ в солянокислой среде	—	—	—	Черный осадок Bi ₂ S ₃	—	Оранжевый осадок Sb ₂ S ₃	Оранжевый осадок Sb ₂ S ₅
12. PbO ₂ , Pb ₃ O ₄ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ в азотнокислой среде	Fe ⁺⁺⁺	—	Окисление до MnO ₄ ⁺ (малиновая окраска раствора)	—	—	Sb ⁺⁺⁺⁺	—

¹ Соли двухвалентного железа на воздухе легко окисляются. Поэтому растворы этих солей практически всегда содержат в своем составе некоторое количество трехвалентного железа.

² При действии аммиака осаждение гидроокисей неполное, так как гидраты закисей железа и марганца и окиси магния в присутствии аммонийных солей растворимы (особенно легко — гидрат окиси магния). В присутствии перекиси водорода Mn⁺⁺ образует черный осадок MnO₂.

³ В присутствии аммиака и хлористого аммония выпадает характерный белый, мелкокристаллический осадок MgNH₄PO₄.

⁴ Аналогичный эффект с Bi⁺⁺⁺ дает также тиомочевина.

Реактивы	Катионы						
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	Bi ⁺⁺⁺	Mg ⁺	Sb ⁺⁺⁺	Sb ⁺⁺⁺⁺
13. Диметилглиоксим	Красная окраска	—	—	—	—	—	—
14. Металлические Zn, Al, Fe	—	—	—	Восстановление: черный осадок Bi	—	Восстановление: черный осадок Sb	
15. Восстановление водородом в момент выделения	—	Fe ⁺⁺	—	—	—	↑ SbH ₃	—
16. (NH ₄) ₂ PO ₄ · 12 MoO ₃	Образование молибденовой сини	—	—	—	—	Образование молибденовой сини	—
17. Родамин Б (тетраэтилродамин) и метилфиолетовый	—	—	—	—	—	—	Фиолетово-синяя окраска
18. Сульфосалициловая кислота	—	Фиолетовая окраска	—	—	—	—	—
19. α, α'-дипиридил	Карминово-красная окраска	—	—	—	—	—	—
20. NH ₄ OH + NH ₄ Cl + орто-оксихинолин (оксин)	Осадок	Осадок	Осадок	Осадок	Зеленовато-желтый осадок	Осадок	Осадок

Предельная открываемая концентрация сурьмы для этой реакции равна 100 мг/л.

Все рассмотренные выше общепроаналитические и специфические реакции катионов пятой группы даны в обобщенном виде в таблице 17.

§ 34. Ход анализа смеси катионов группы гидроокисей, нерастворимых в щелочах и аммиаке

Если данный для анализа раствор содержит осадок (продукты возможного гидролиза солей висмута, сурьмы и трехвалентного железа), к нему приливают небольшое количество HNO_3 , в течение 2—3 мин. нагревают до кипения и фильтруют¹. При этом продукты гидролиза солей висмута и железа полностью переходят в раствор, а значительная часть гидроокиси сурьмы остается в осадке, который отфильтровывают, промывают и проверяют на сурьму «окуриванием» сероводородом.

1. Систематический ход анализа. При систематическом ходе анализа катионов пятой группы выделение отдельных катионов из их смеси основано на следующих свойствах, соответствующих им соединений: 1) полная гидролизуемость солей сурьмы в азотнокислой среде и отсутствие гидролиза в этой среде у солей висмута, 2) нерастворимость MnO_2 в разбавленной азотной кислоте, 3) растворимость гидрата окиси магния в растворах аммонийных солей и 4) высокая степень гидролиза хлористого висмута. Используя эти свойства элементов, входящих в состав катионов пятой группы, открытие их систематическим ходом анализа сводится к следующему.

Открытие двухвалентного железа. Катионы двухвалентного железа открываются из отдельной пробы анализируемого раствора в присутствии остальных катионов пятой группы диметилглиоксимом, раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в солянокислой среде и α , α' -дипиридилем (см. «Характерные и специфические реакции катионов железа», стр. 292).

Выделение и открытие катионов сурьмы. Выделение сурьмы из смеси катионов пятой группы можно производить двумя путями.

1) К анализируемому раствору приливают вначале равный объем азотной кислоты, затем 2—3-кратный объем воды и образовавшийся при этом в результате гидролиза осадок гидроокиси сурьмы отфильтровывают. Затем растворяют этот осадок в небольшом количестве HCl и полученный раствор проверяют на катионы сурьмы любой характерной для них реакцией: а) восстановлением их до металлической сурьмы, б) то же—до SbH_3 , в) осаждением в виде сернистой сурьмы, г) родамином Б или метилфиолетовым (см. «Характерные и специфические реакции катионов сурьмы», стр. 299).

¹ Если раствор фильтровать холодным, без предварительного нагревания, то фильтрат всегда получается мутным, так как осадок гидроокисей висмута и сурьмы легко проходит через фильтр, если даже фильтр будет двойным или тройным.

2) К анализируемому раствору приливают едкую щелочь до слабощелочной реакции раствора или углекислый натрий и полученный осадок гидроокисей или соответственно карбонатов отфильтровывают. Затем осадок обрабатывают при нагревании в фарфоровой чашке небольшим количеством очень разбавленной азотной кислоты или же непосредственно на фильтре горячей азотной кислотой. При этом все гидроокиси или соответственно карбонаты, кроме сурьмы, переходят в раствор азотнокислых солей, а сурьма в виде $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ остается в осадке. Этот осадок отфильтровывают, промывают и проверяют на катионы сурьмы «окуриванием» его сероводородом или действием сероводородной воды.

Выделение катионов марганца и магния. К фильтрату от гидроокиси сурьмы (азотнокислому раствору) приливают едкую щелочь до слабощелочной реакции. Не отфильтровывая полученного при этом осадка гидроокисей железа, марганца, магния и висмута, добавляют сюда перекись водорода или твердого KClO_3 . После этого осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ отфильтровывают и промывают¹. Затем осадок на фильтре обрабатывают вначале раствором NH_4Cl [для растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$], затем азотной кислотой [для растворения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$], оба фильтрата (аммонийный раствор магния² и азотнокислый раствор железа и висмута) собирают в отдельные пробирки. На фильтре при этом остается двуокись марганца.

Открытие катионов магния. К аммонийному раствору магния добавляют небольшое количество NH_4OH , затем приливают сюда по каплям Na_2HPO_4 или *орто*-оксихинолина. При наличии в растворе Mg^{++} из него выпадают осадки: в первом случае—белый мелкокристаллический MgNH_4PO_4 , во втором случае—зеленовато-желтый оксихинолината магния.

Открытие катионов марганца. Небольшое количество осадка MnO_2 переносят в пробирку с раствором HNO_3 и PbO_2 [или Pb_3O_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$] и нагревают. Происходит окисление марганца до MnO_4^- ; см. «Характерные и специфические реакции катионов марганца», стр. 299).

Разделение и открытие катионов железа и висмута. К азотнокислому раствору катионов висмута и железа приливают NH_4OH до появления осадка, затем приливают несколько капель HCl и кипятят. При этом висмут, гидролизуясь, выпадает в осадок хлористого висмута BiOCl , а железо остается в растворе. После фильтрования раствора с осадком BiOCl из фильтрата открывают Fe^{+++} роданистым аммонием, железистосинероди-

¹ Если в осадке имеется $\text{Bi}(\text{OH})_3$, то промывная вода фильтруется иногда мутной; в этом случае к ней следует добавить небольшое количество NH_4OH .

² Для полной гарантии в том, что аммонийный раствор магния не содержит в своем составе катионов марганца [в результате недостаточно полного окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$ до MnO_2], к этому раствору рекомендуется добавить небольшое количество NH_4OH и H_2O_2 , нагреть до кипения и в случае образования осадка профильтровать.

стым калием и другими характерными для него реакциями (см. «Характерные и специфические реакции катионов железа», стр. 291).

Осадок BiOCl растворяют в азотной кислоте и раствор проверяют на Bi^{+++} любой характерной для него реакцией (см. «Характерные и специфические реакции катионов висмута», стр. 295).

Для наглядности описанная схема анализа приведена на рисунке 20.

2. Дробное открытие катионов пятой группы (из отдельных порций раствора в количестве 0,5—1,0 мл). При открытии катионов пятой группы наиболее надежным по своим результатам и быстрым по выполнению является дробный ход анализа, так как любые из катионов этой группы довольно легко открываются или непосредственно из анализируемого раствора, в присутствии других катионов, или же с небольшой предварительной обработкой раствора.

Открытие катионов железа. Катионы двухвалентного и трехвалентного железа открываются непосредственно из анализируемого раствора, без удаления из него остальных катионов: Fe^{++} —железосинеродистым калием (в солянокислой среде) и диметилглиоксимом или α , α' -дипиридилем (в аммиачной среде), а Fe^{+++} —роданистым аммонием, железистосинеродистым калием (в солянокислой среде) и сульфосалициловой кислотой (см. «Характерные и специфические реакции катионов железа», стр. 291).

Открытие катионов марганца производится окислением Mn^{++} до MnO_4^- , а также до MnO_2^1 из общего раствора. Выполнение этих реакций рассмотрено выше (см. «Характерные и специфические реакции катионов марганца», стр. 294).

Открытие катионов висмута и сурьмы (совместное). Пробу анализируемого раствора разбавляют в 2—3 раза водой. Появление при этом осадка (гидролиз) указывает на наличие в растворе катионов висмута или сурьмы, или тех и других вместе.

Открытие катионов висмута. Открытие катионов висмута можно производить из анализируемого раствора, в присутствии остальных катионов пятой группы:

а) сероводородом или сероводородной водой в солянокислой среде (образование черного осадка Bi_2S_3);

б) восстановлением Bi^{+++} до металлического висмута свежеприготовленным щелочным раствором SnCl_2 или капельным методом на пластинках цинка, алюминия или железа;

в) йодистым калием в присутствии цинхонина.

Кроме того, в случае отсутствия в растворе катионов Fe^{+++} висмут легко обнаруживается:

¹ Открытие Mn^{++} окислением его до MnO_2 рекомендуется производить лишь при отсутствии в растворе катионов трехвалентного железа Fe^{+++} , так как последние с едкой щелочью образуют бурый осадок, который при очень больших концентрациях имеет темный цвет, по внешнему виду похожий на цвет смеси осадков MnO_2 и гидроокисей висмута, магния и сурьмы.

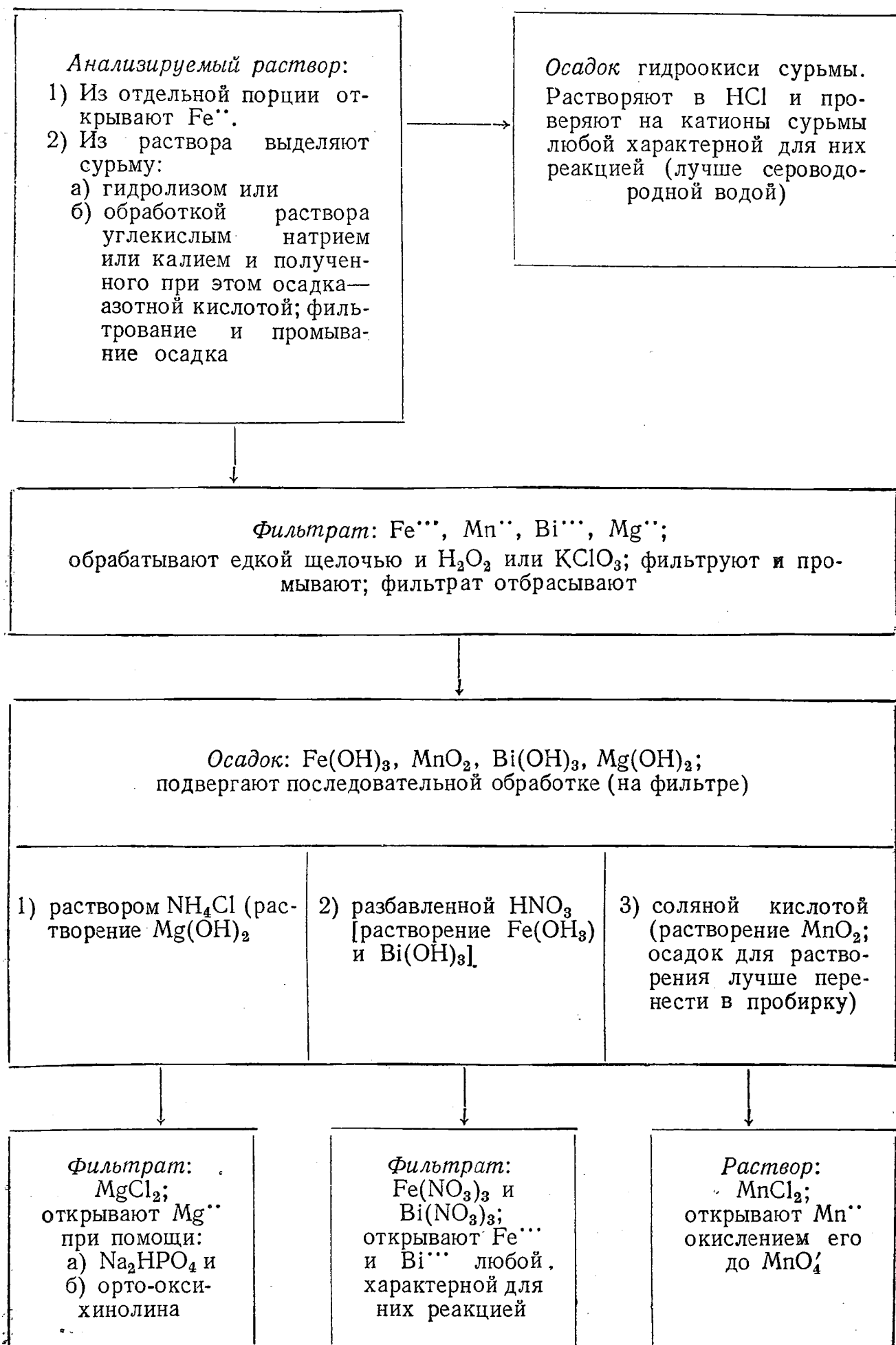


Рис. 20. Схема систематического хода анализа катионов пятой группы.

г) роданистым аммонием, а при отсутствии катионов сурьмы—реакцией гидролиза солей висмута и тиомочевинной (см. «Характерные и специфические реакции катионов висмута», стр. 295).

Открытие катионов сурьмы. Катионы сурьмы из анализируемого раствора в присутствии (без отделения) всех катионов пятой группы могут быть обнаружены:

а) реакцией гидролиза в азотнокислой среде с последующим «окуриванием» осадка гидроокиси сурьмы сероводородом;

б) восстановлением их до SbH_3 ;

в) реакцией с роданидом Б или метилфиолетовым.

При отсутствии в растворе катионов висмута сурьма легко обнаруживается: г) осаждением ее из солянокислого раствора сероводородной водой и д) восстановлением ионов ее до металлической сурьмы.

Методика открытия Sb^{+++} этими реакциями подробно описана выше (см. «Характерные и специфические реакции катионов сурьмы», стр. 299).

Открытие катионов магния. Открытие Mg^{++} в присутствии остальных катионов пятой группы невозможно, так как все реактивы (Na_2HPO_4 и орто-оксихинолин), дающие с магнием характерные осадки, с другими катионами также образуют нерастворимые соединения, по внешнему виду трудно различимые от осадков солей магния.

Поэтому для открытия катионов магния они должны быть выделены из раствора и очень тщательно освобождены от других катионов. Для этого используются свойства растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ в хлористом или азотнокислом аммонии. Отделение катионов магния, основанное на этих свойствах гидрата окиси и основной углекислой соли магния, можно проводить двумя способами: а) обработкой раствора углекислым аммонием и б) обработкой его едкой щелочью в присутствии перекиси водорода.

а) К отдельной пробе анализируемого раствора приливают вначале хлористый или азотнокислый аммоний, затем углекислый аммоний. При этом все катионы пятой группы выпадают в осадок соответствующих углекислых солей, а катионы магния остаются в растворе. Отфильтровав осадок, к фильтрату, содержащему в своем составе значительное количество NH_4^+ -ионов, добавляют несколько капель NH_4OH и открывают катионы Mg^{++} действием на него (по каплям) раствором Na_2HPO_4 или орто-оксихинолина. При наличии в фильтрате катионов Mg^{++} из него при этом выпадают осадки: в первом случае—белый, мелкокристаллический MgNH_4PO_4 , во втором—зеленовато-желтый, кристаллический оксихинолинат магния.

Открыть катионы магния из фильтрата щелочным раствором йода нельзя, так как он содержит в своем составе значительное количество аммонийных солей, которые, как уже указывалось, препятствуют образованию осадка гидрата окиси магния.

Этот способ отделения магния не всегда бывает надежным, так как при очень высоких концентрациях в растворе катионов Fe^{2+} и Mn^{2+} по сравнению с концентрацией Mg^{2+} их углекислые соли частично тоже будут удерживаться аммонийной средой в растворе и в дальнейшем, при действии Na_2HPO_4 , образовывать соответствующие осадки фосфорнокислых солей.

б) К отдельной пробе анализируемого раствора приливают едкую щелочь, перекись водорода и нагревают. При этом все катионы пятой группы переходят в осадок соответствующих гидратов окислов, из которых $\text{Fe}(\text{OH})_2$ под действием перекиси водорода окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а $\text{Mn}(\text{OH})_2$ —до MnO_2 ; эти соединения в аммонийных солях нерастворимы. Полученный осадок отфильтровывают, промывают и на фильтре обрабатывают раствором NH_4Cl . При этом имеющийся в осадке $\text{Mg}(\text{OH})_2$ переходит в раствор (фильтрат), из которого катионы магния, как и в предыдущем случае, открываются кислым фосфорнокислым натрием или орто-оксихинолином (но не щелочным раствором йода). Надежность этого способа зависит от того, насколько полно гидрат закиси марганца окислен до MnO_2 , так как в случае неполного окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$ под действием NH_4Cl тоже растворяется и в дальнейшем с Na_2HPO_4 образует осадок $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

ГЛАВА VII

КАТИОНЫ ГРУППЫ ГИДРООКИСЕЙ, РАСТВОРИМЫХ В АММИАКЕ

(шестая аналитическая группа Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+})

§ 35. Общеаналитические реакции катионов группы гидроокисей, растворимых в аммиаке

Из характеристики катионов данной группы известно, что все они со щелочами образуют осадки, растворимые в NH_4OH с образованием соответствующих комплексных солей—аммиакатов¹.

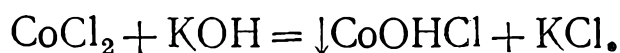
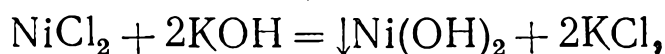
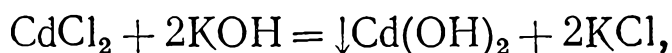
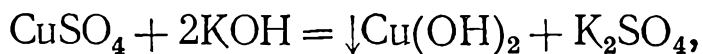
Хлористые, азотнокислые и сернокислые соли меди, двухвалентной ртути, кадмия, кобальта и никеля в воде растворимы. Следовательно, большинство осадков, образуемых катионами этих металлов, переходит в раствор при обработке их соляной, азотной или серной кислотами. Особенно легко под действием этих кислот растворяются окислы, гидраты окислов и карбонаты указанных металлов. Нерастворимыми в кислотах (разбавленных) являются

¹ Из катионов других аналитических групп этим свойством обладают только катионы серебра и цинка, которые при данной классификации принципиально могут быть отнесены и к шестой аналитической группе. Однако исходя из последовательности проведения химического анализа, а следовательно, и из практической целесообразности, первые из них отнесены к группе нерастворимых хлоридов, вторые—к группе амфотерных гидроокисей.

лишь сернистые ртуть, медь и кадмий, железистосинеродистые кобальт, никель и медь и некоторые другие.

Большинство осадков, образуемых этими катионами, растворимы также в аммиаке.

1. Едкие щелочи со всеми катионами шестой группы образуют аморфные осадки окисей (с катионами ртути), или гидратов окислов (с катионами меди, кадмия никеля), или соответствующих основных солей (с катионами кобальта):



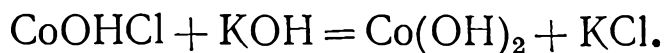
Все эти осадки растворяются в минеральных кислотах; кроме окиси ртути HgO , все они растворимы также в аммиаке.

Гидрат окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ темно-голубого цвета; при нагревании разлагается с образованием окиси меди (черного цвета); окись меди в отличие от $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в гидрате окиси аммония не растворима. Это свойство CuO часто используется при химическом анализе для отделения катионов меди от других катионов.

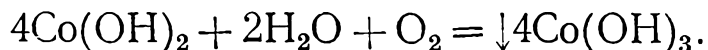
Окись ртути HgO желтого цвета; так же, как и окись меди, HgO в гидрате окиси аммония не растворяется.

Гидрат окиси кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ белого цвета; на воздухе и при нагревании в воде не изменяется.

Основные соли закиси кобальта CoOHCl синего цвета; при избытке едкой щелочи переходят в гидрат закиси кобальта (розового цвета):



На воздухе гидрат закиси кобальта, а также основные соли кобальта постепенно окисляются, переходя в гидроокись:

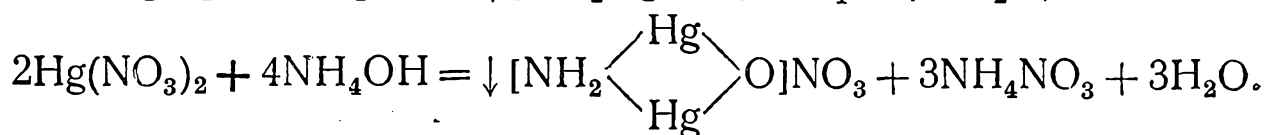
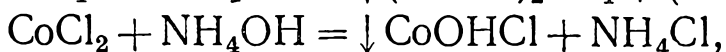
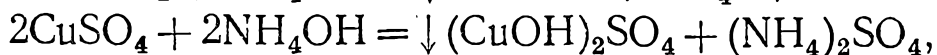
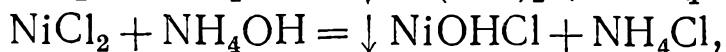
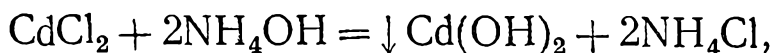


Гидрат закиси никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ светло-зеленого цвета. В отличие от гидрата закиси кобальта $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на воздухе устойчив, но под действием сильных окислителей (Br_2 , Cl_2 и т. д.) переходит в гидрат окиси черного цвета:

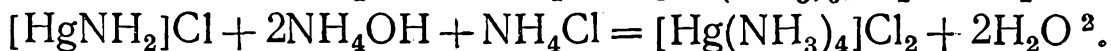
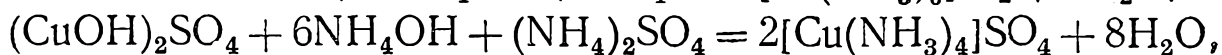
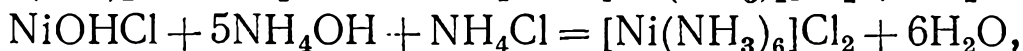


2. Раствор аммиака NH_4OH (не в избытке) с катионами кадмия образует гидроокись кадмия, с катионами меди, кобальта и никеля — соответствующие основные соли, а с катионами двухвалентной ртути — комплексные соли: хлористый меркураммоний

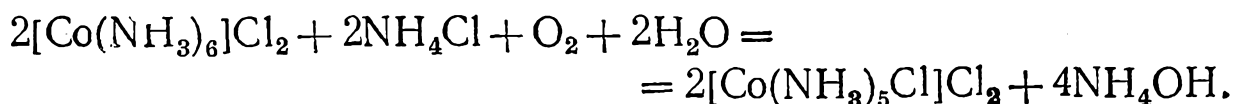
(из раствора HgCl_2) или азотнокислый димеркураммоний (из раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$):



Все эти осадки растворяются в минеральных кислотах, аммиаке и аммонийных солях. При растворении этих осадков в аммиаке и аммонийных солях образуются соответствующие комплексные соли. Таким образом, при действии на растворы катионов пятой группы избытком NH_4OH образующиеся вначале осадки переходят в раствор:



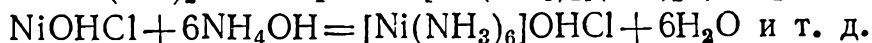
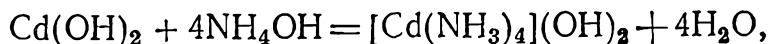
Растворы комплексных солей кадмия и ртути бесцветны, никеля — синеватые с красным оттенком, кобальта — грязно-желтые и меди — лазурно-синего цвета (см. табл. 15 приложения, рис. 16). Все растворы этих солей на воздухе вполне устойчивы за исключением аммиаката кобальта (гексаммин-кобальтохлорида), который под влиянием кислорода воздуха постепенно, а в присутствии окислителей (например, H_2O_2) мгновенно переходит в аммиакат трехвалентного кобальта (хлоро-пентаммин-кобальтихлорид), обладающего вишнево-красной окраской:



Аммиакат трехвалентного кобальта обладает очень высокой устойчивостью ($K_{\text{неуст}} = 6 \cdot 10^{-36}$) и разрушается только при кипячении его с концентрированной HNO_3 или под действием сильных восстановителей (формальдегида, сернистого газа и т. п.).

Образование комплексных солей кадмия, никеля и меди про-

¹ Если раствору в аммиаке подвергаются отфильтрованные гидроокиси или основные соли, т. е. полученные в отсутствии соответствующих аммонийных солей (NH_4Cl , NH_4NO_3 и т. д.), то состав комплексных солей будет иной:



² Состав растворимой комплексной соли ртути точно не установлен.

текает очень легко: достаточно к раствору любой соли этих металлов прилить небольшой избыток NH_4OH , как тотчас же на холоду произойдет растворение образовавшегося вначале осадка.

В отличие от гидроокиси кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и основных солей никеля и меди (NiOHCl , CuOHCl и т. п.) хлористый меркураммоний $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ и азотнокислый димеркураммоний $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{NO}_3$ переходят в растворимые комплексные соли ртути только под действием концентрированного NH_4OH .

Аммиакаты кобальта в отличие от аммиакатов кадмия, никеля и меди образуются только в том случае, если на осадок основной соли кобальта CoOHCl подействовать или избытком концентрированного раствора аммиака (так как аммиакат двухвалентного кобальта очень неустойчив, $K_{\text{неуст}} = 0,8 \cdot 10^{-5}$), или же растворение этой соли аммиаком производить в присутствии значительного количества NH_4Cl или NH_4NO_3 ; последние способствуют образованию очень устойчивого трехвалентного аммиаката кобальта, так как с увеличением концентрации NH_4^+ -ионов в растворе значительно повышается скорость окисления комплексообразователя (см. реакцию выше).

Указанные свойства аммиаката трехвалентного кобальта и условия образования растворимых аммиачных комплексных солей ртути и кобальта могут быть использованы в химическом анализе для отделения катионов Co^{3+} и Hg^{2+} от других катионов из их смеси в растворах. Так, например:

а) если на смесь катионов шестой группы подействовать небольшим избытком разбавленного NH_4OH , то почти весь кобальт и ртуть при этом останутся в осадке, а катионы Cd^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} перейдут в раствор соответствующих аммиакатов;

б) если к раствору, содержащему катионы шестой группы, прилить вначале раствора NH_4Cl или, лучше, NH_4NO_3 , затем разбавленного NH_4OH , то в осадке при этом останется хлористый меркураммоний или соответственно азотнокислый димеркураммоний и очень незначительная часть кобальта;

в) если к раствору смеси катионов шестой группы прилить перекись водорода и избыток NH_4OH , то все катионы кобальта при этом перейдут в очень устойчивый комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$.

3. Углекислый калий и натрий осаждают катионы кобальта, никеля и кадмия в виде смеси карбонатов и основных углекислых солей переменного состава ($\text{RCO}_3 \cdot n\text{R}(\text{OH})_2$): катионы меди—в виде основной углекислой меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и катионы ртути—в виде карбоната и окиси ртути переменного состава $(\text{HgCO}_3 \cdot n\text{HgO})$. Все эти осадки растворимы в кислотах и в аммиаке.

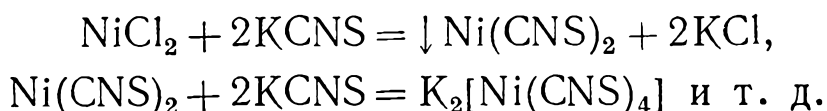
4. Железо- и железистосинеродистый калий со всеми катионами шестой группы образуют осадки соответствующих железистых или железистосинеродистых солей ($\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т. д.)¹. Наиболее характерным из этих осадков является осадок

¹ Состав образующихся при этом осадков с катионами ртути неизвестен.

железистосинеродистой меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, обладающий красно-бурой окраской, в то время как соответствующие осадки других катионов шестой группы имеют недостаточно характерные окраски, а именно: железистосинеродистый кобальт—серо-зеленого цвета, никель—бледно-зеленого, кадмий—белого и ртуть—желтоватого. Эта характерная окраска железистосинеродистой меди иногда используется для открытия Cu^{++} .

5. Кислый фосфорнокислый натрий (гидрофосфат натрия) Na_2HPO_4 осаждает все катионы шестой группы в виде соответствующих средних фосфорнокислых солей, растворимых в минеральных кислотах и в аммиаке.

6. Роданистый калий или аммоний с катионами ртути, меди и никеля образуют соответствующие осадки роданистых солей $[\text{Hg}(\text{CNS})_2, \text{Cu}(\text{CNS})_2 \text{ и } \text{Ni}(\text{CNS})_2]$, из которых роданистая ртуть и роданистый никель в избытке реактива очень легко растворяются, образуя соответствующие комплексные соли:



Раствор этих солей или бесцветный (соль ртути), или зеленоватый (соль никеля).

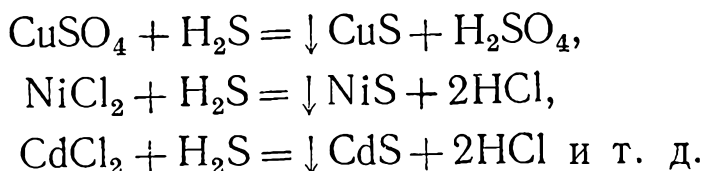
Роданистая медь $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ черного цвета (см. табл. 14 приложения, рис. 14, 2); в избытке роданида она нерастворима, но с течением времени постепенно разлагается на родан и роданистую одновалентную медь (белого цвета):



Катионы кобальта с концентрированными растворами KCNS или NH_4CNS дают характерное синее окрашивание, обусловленное образованием растворимого комплексного иона $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^-$.

Указанные свойства роданида меди и комплексного роданида кобальта используются в химическом анализе для открытия катионов Cu^{++} и Co^{++} .

7. Сероводород из нейтральных растворов осаждает все катионы шестой группы в виде соответствующих сернистых соединений:



Сульфиды меди, ртути, никеля и кобальта черного цвета, а сульфид кадмия CdS имеет характерную ярко-желтую окраску («канареечный» цвет). При взаимодействии с кислотами каждый из этих сульфидов проявляет свои индивидуальные свойства, а именно:

Сернистые кобальт и никель CoS и NiS из кислых растворов в осадок не выпадают. Однако, если осадки CoS и NiS

образовались, то эти осадки в разбавленных кислотах на холоду не растворяются. Таким образом, если на растворы солей никеля и кобальта действовать сероводородом, то они будут выпадать в осадок CoS и NiS далеко не полностью, так как выделяющаяся при этом свободная минеральная кислота будет препятствовать их осаждению; если же эти растворы слегка подкислить, то осадков CoS и NiS совсем не образуется. В разбавленной азотной кислоте CoS и NiS при нагревании легко переходят в раствор.

Сернистый кадмий CdS выпадает в осадок не только из нейтральных, но (на холоду) и из слабокислых растворов солей кадмия. Однако в разбавленных кислотах при кипячении CdS легко переходит в раствор. Из горячих (нагретых до кипения) кислых растворов осадок CdS не образуется, если же через такой раствор пропустить сероводород, а затем охлаждать и сильно разбавить водой, то из него выпадает осадок CdS .

Сернистая медь CuS выпадает в осадок из солянокислых и сернокислых растворов ее солей; однако в разбавленной HNO_3 при нагревании CuS легко растворяется.

Сернистая ртуть HgS в разбавленных кислотах нерастворима; она растворяется только в концентрированной HNO_3 и в царской водке при нагревании.

Указанные свойства сульфидов ртути, меди, кадмия, кобальта и никеля используются в химическом анализе для выделения и открытия катионов пятой группы. Так, например:

а) если осаждение смеси катионов шестой группы сероводородом производить из слабокислых растворов на холоду, то в осадок соответствующих сульфидов будут переходить катионы кадмия, ртути и меди, а катионы никеля и кобальта останутся в растворе;

б) если осаждение сероводородом вести из кислых, нагретых до кипения растворов, то в осадок сульфидов будут переходить только CuS и HgS ;

в) если осадок, состоящий из смеси CuS и HgS , обработать разбавленной азотной кислотой при нагревании, то CuS при этом перейдет в раствор, а HgS останется в осадке;

г) если фильтрат от осадка сернистых меди и ртути разбавить водой, то из него выпадет осадок CdS , а никель и кобальт останутся в растворе и т. д.

§ 36. Характерные и специфические реакции катионов меди

Из общеполитических реакций наиболее характерными и чувствительными на катионы меди являются: взаимодействие их с избытком аммиака, с железистосинеродистым калием и с роданистым аммонием. Из общераспространенных, но менее характерных или недостаточно чувствительных на эти катионы являются также следующие реакции: взаимодействие их: а) с тетрароданомеркуриатом аммония, б) с йодистым калием и в) с металлическим цинком, алюминием или железом.

1. Взаимодействие катионов меди с аммиаком. Как уже отмечалось выше, катионы меди в избытке раствора аммиака переходят в комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, который обладает характерным лазурно-синим цветом. Особенно интенсивная окраска получается с азотнокислой медью. Если же избыток NH_4OH прилить к серно-кислой меди, то полученная при этом окраска аммиаката меди бледна, но при добавлении сюда HNO_3 она усиливается. В связи с тем, что комплексные аммиачные соли кадмия и ртути бесцветны, двухвалентного кобальта—грязно-желтоватые, а никеля—синеватые с красным оттенком, катионы меди могут быть открыты в их присутствии непосредственным действием на смесь катионов шестой группы избытком разбавленного раствора аммиака. При этом образующийся вначале осадок в избытке NH_4OH растворяется и, если в нем присутствует медь, раствор приобретает лазурно-синюю окраску.

Предельная открываемая концентрация катионов меди этой реакцией равна 10 мг/л.

Если в растворе имеется Ni^{2+} в значительной концентрации по сравнению с концентрацией Cu^{2+} , то окраска аммиаката никеля будет маскировать окраску медно-аммиачной комплексной соли. В таком случае катионы меди следует предварительно из раствора выделить.

Наиболее удобными служат следующие два способа выделения и последующего открытия меди из растворов смеси катионов не только пятой, но и всех аналитических групп.

Первый способ выделения катионов меди. К анализируемому раствору приливают равный объем H_2SO_4 , затем добавляют сюда 2—3 кристалла $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или равный объем свежеприготовленного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2—3 минуты кипятят. Полученный при этом осадок CuS и HgS^1 отфильтровывают и промывают. Затем этот осадок обрабатывают на фильтре разбавленным, нагретым до кипения раствором HNO_3 и полученный азотнокислый фильтрат, содержащий в своем составе катионы Cu^{2+} , приливают по каплям к раствору NH_4OH , который с ионами Cu^{2+} образует комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Второй способ выделения катионов меди. К раствору смеси катионов шестой группы приливают 0,4—0,5 объема едкой щелочи и образовавшийся при этом осадок (не отфильтровывая) нагревают до кипения (перевод основной соли меди в CuO). Затем приливают сюда избыток растворов NH_4NO_3 или NH_4Cl и нерастворившийся при этом черный осадок CuO отфильтровывают². Осадок CuO растворяют в небольшом количестве

¹ Если осаждение меди производится из раствора смеси катионов всех аналитических групп, то осадок будет содержать также PbS , Bi_2S_3 , As_2S_3 , Sb_2S_3 и SnS .

² Осадок CuO может содержать в своем составе нерастворимые соли ртути (азотнокислый димеркураммоний или соответственно хлористый меркураммоний). Однако последние не мешают дальнейшему открытию катионов меди.

HNO_3 и к полученному при этом раствору приливают избыток NH_4OH . При наличии в нем меди окраска раствора приобретает лазурно-синий цвет.

При первом способе медь отделяется от катионов Co^{++} , Ni^{++} и Hg^{++} полностью, при втором это отделение может быть не полным, так как в присутствии Co^{++} и в особенности Hg^{++} гидрат окиси меди очень трудно разлагается на CuO и H_2O .

2. С железистосинеродистым калием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ катионы меди образуют красно-бурый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Хотя все остальные катионы шестой группы с этим реактивом также дают осадки, однако при значительной концентрации катионов Cu^{++} в растворе цвет железистосинеродистой меди можно очень легко отличить среди этих осадков, так как цвет железистосинеродистых солей: кадмия и ртути—белый, кобальта—серо-зеленый и никеля—бледно-зеленый. Если концентрация катионов Cu в растворе очень мала по сравнению с концентрацией остальных катионов шестой группы, то осадки железистосинеродистых солей кадмия, ртути и в особенности кобальта и никеля будут маскировать окраску $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. В таком случае медь необходимо из раствора выделить одним из методов, указанных при открытии ее раствором аммиака (осаждение катионов Cu^{++} в виде основной соли и дальнейший перевод этой соли в окись меди CuO нагреванием или же осаждением ее в виде CuS и дальнейшее растворение CuS в азотной кислоте).

Реакция катионов меди с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ является более чувствительной, чем реакция образования аммиаката меди.

3. С роданистым калием или аммонием катионы меди образуют черный осадок роданида двухвалентной меди $\text{Cu}(\text{CNS})_2$, который с течением времени постепенно белеет вследствие разложения его на родан $(\text{CNS})_2$ и роданистую одновалентную медь CuCNS (см. стр. 314).

Осадок роданидов меди $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ и CuCNS в избытке KCNS нерастворим. Другие катионы шестой группы не мешают открытию Cu^{++} этой реакцией, так как катионы кадмия и кобальта осадка при этом не образуют, а осадки роданистых никеля и ртути в избытке реактива легко растворяются.

Таким образом, если к раствору смеси катионов шестой группы прилить избыток KCNS или NH_4CNS , то появление черного осадка (с течением времени белеющего) будет указывать на наличие в растворе катионов меди.

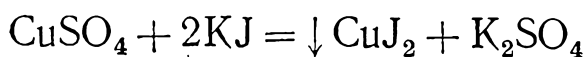
Предельная открываемая концентрация катионов Cu^{++} этой реакцией меньше 1 мг/л.

4. Тетрароданомеркуриат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ с катионами меди образует оливково-зеленый кристаллический осадок $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, который в присутствии катионов цинка выпадает при ничтожно малых концентрациях катионов Cu^{++} в растворе (образование практически нерастворимой двойной соли состава $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ (см. «Характерные и специфические реакции катионов цинка», стр. 267).

Из катионов шестой группы этой реакции мешают катионы кобальта, так как они с $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ образуют сине-голубой осадок $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ или (в присутствии цинка) нерастворимую двойную комплексную соль $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ тоже сине-голубого цвета. Катионы кадмия с указанным реактивом тоже образуют осадок $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, но этот осадок имеет белую окраску.

Из катионов других аналитических групп могут мешать открытию Cu^{++} этой реакцией катионы Fe^{+++} , так как они окрашивают раствор в красный цвет, который будет маскировать окраску осадка ртутно-родановой комплексной соли меди.

5. Йодистый калий восстанавливает ионы двухвалентной меди с образованием осадка йодида закисной меди Cu_2J_2 (белого цвета), который выделяющимся при этом свободным йодом окрашивается в бурый цвет:

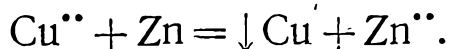


и, далее,



Из катионов шестой группы могут мешать открытию меди этой реакцией катионы ртути, так как они с J' -ионами образуют ярко-красный осадок HgJ_2 . Однако этот осадок очень легко растворяется в избытке KJ с образованием бесцветного комплексного иона $[\text{HgJ}_4]^{--}$. Следовательно, если действовать на раствор смеси катионов шестой группы избытком KJ , то при этом будет образовываться осадок только Cu_2J_2 , а раствор окрасится выделяющимся йодом в коричневый цвет. Из катионов других групп этой реакции при открытии Cu^{++} мешают Ag^+ , Pb^{++} , Hg_2^{++} и Bi^{+++} , которые с KJ образуют цветные осадки, а также ионы-окислители (Fe^{+++} , Sb^{++++} и др.), которые из растворов KJ выделяют свободный J_2 (см. стр. 303 и табл. 12 приложения, рис. 5).

6. Восстановление Cu^{++} до металлической меди. Если раствор, содержащий катионы меди, подкислить серной кислотой и поместить в него алюминиевую, цинковую или железную пластинку, то через некоторое время пластинка покроется красноватым налетом металлической меди:



Реакцию эту рекомендуется проводить капельным методом, для чего на хорошо очищенную алюминиевую, цинковую или железную пластинку наносят каплю подкисленного серной кислотой раствора, содержащего катионы меди. Через некоторое время на пластинке, под каплей образуется красноватое пятно металлической меди.

Ни один из катионов не только пятой, но и других аналитических групп не мешает открытию катионов меди этой реакцией.

§ 37. Характерные и специфические реакции катионов двухвалентной ртути

Из общепроаналитических реакций на катионы ртути характерной реакцией является образование нерастворимого в кислотах черного

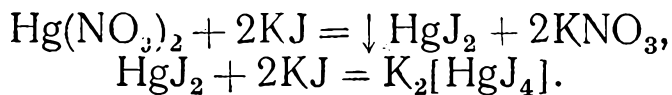
осадка сернистой ртути. Наиболее же распространенными реакциями для обнаружения этих катионов являются специфические реакции с йодистым калием, дифенилкарбазидом, дифенилкарбазоном и восстановления до металлической ртути.

1. Образование сернистой ртути HgS . Если к раствору солей ртути прилить соляной или серной кислоты и через этот раствор, подогретый до $60-80^\circ\text{C}$, пропустить сероводород или прилить к нему сероводородной воды, или же, добавив к нему раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прокипятить, то во всех случаях из раствора выпадет черный осадок HgS .

Эта реакция настолько чувствительна, что ею открываются ничтожные следы катионов ртути.

Из катионов пятой и других аналитических групп этой реакции мешают катионы Cu^{++} , Bi^{+++} , Ag^+ , и Pb^{++} , которые с указанными реактивами в кислой среде тоже образуют черные осадки соответствующих сульфидов. Однако в отличие от HgS сульфиды меди, висмута, серебра и свинца сравнительно легко переходят в раствор при действии на них разбавленной азотной кислоты при нагревании. Таким образом, если к осадку HgS , CuS , Bi_2S_3 и PbS прилить разбавленной HNO_3 , то после 5—10-минутного нагревания (не до кипения) в осадке останется только сернистая ртуть.

2. С йодистым калием катионы Hg^{++} образуют ярко-красный осадок йодной ртути HgJ_2 . Однако последняя в избытке KJ очень легко растворяется, переходя при этом в очень устойчивую комплексную соль состава $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]^1$:



Водный раствор $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ бесцветный. Константа неустойчивости йодно-ртутного комплекса чрезвычайно мала ($5 \cdot 10^{-31}$), а произведение растворимости HgJ_2 равно $6,8 \cdot 10^{-13}$. Следовательно, из растворов солей двухвалентной ртути при действии на них раствором KJ практически получить осадок HgJ_2 чрезвычайно трудно, так как в момент своего образования он тотчас же переходит в более устойчивый комплексный ион $[\text{HgJ}_4]^{--}$. Однако, если к раствору, содержащему ионы Hg^{++} , приливать по каплям сильно разбавленный раствор KJ , то осадок HgJ_2 получается довольно отчетливо. Кроме того, применяя микроспособы, эта реакция может быть использована для открытия Hg^{++} в присутствии почти всех катионов любой аналитической группы.

Эти микроспособы состоят в следующем:

1) На фильтровальную бумагу наносят последовательно каплю исследуемого раствора, на нее — каплю раствора KJ (образование $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$), а затем каплю концентрированного раствора KOH (образование реактива Несслера). После того как полученное пятно

¹ Щелочной раствор этой соли носит название реактива Несслера и служит для открытия ионов аммония (см. стр. 217).

полностью разойдется на бумаге, его обрабатывают парами аммиака, для чего бумагу с пятном помещают над горлышком склянки с раствором NH_4OH . При этом пятно становится черным (выделение металлической ртути)¹.

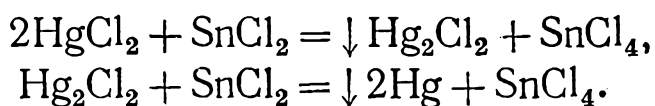
2) В раствор, содержащий катионы двухвалентной ртути, осторожно погружают кончик стеклянной палочки, смоченный раствором KJ ; при этом вокруг палочки образуется яркое оранжево-красное кольцо йодистой ртути, которое очень быстро исчезает.

3) На фильтрованную бумагу наносят каплю разбавленного раствора KJ . Затем в капилляр набирают испытуемый раствор и кончик капилляра прижимают в течение 5—10 секунд к центру полученного от KJ пятна. При этом в присутствии ионов Hg^{++} под капилляром образуется красное пятно HgJ_2 .

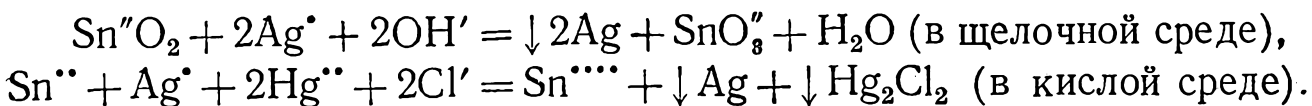
Указанные микрореакции дают возможность обнаружить Hg^{++} в присутствии катионов всех аналитических групп. Иногда мешают катионы серебра и свинца. Однако эти катионы можно удалить из раствора осаждением смесью растворов KCl и K_2SO_4 .

Концентрация Hg^{++} для обнаружения их этой реакцией должна быть не менее 10 мг/л.

3. Восстановление Hg^{++} до металлической ртути. При действии избытком раствора хлористого олова на соли двухвалентной ртути вначале образуется белый осадок хлористой ртути, который постепенно чернеет (выделение металлической ртути):



Открытие Hg^{++} при помощи SnCl_2 наиболее удобно производить капельной реакцией, которая основана на следующем. Из значений окислительно-восстановительных потенциалов серебра, олова и ртути следует, что ион Ag^+ при действии SnCl_2 в щелочной среде восстанавливается до металлического серебра. Однако, если при этом в растворе присутствуют ионы двухвалентной ртути, то восстановление ионов серебра двухвалентным оловом протекает и в кислой среде:

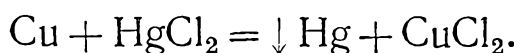


Открытие Hg^{++} этой реакцией производится следующим образом. На фильтровальную бумагу наносят каплю свежеприготовленного соляно-кислого раствора SnCl_2 и в центр полученного при этом пятна помещают сначала каплю AgNO_3 , затем каплю исследуемого раствора. При наличии в последнем Hg^{++} пятно чернеет (выделение серебра). Если на это пятно нанести новую каплю AgNO_3 ,—черный цвет его усиливается.

Восстановление Hg^{++} до свободной ртути капельным методом можно также производить металлической медью. Для этого каплю

¹ См. «Реакции катионов аммония» (стр. 216).

кислого раствора солей окисной ртути наносят на медную пластинку; через некоторое время на поверхности пластинки образуется темно-серое пятно металлической ртути:



При протирании полученного пятна бумагой оно становится серебристым.

Открытию ионов ртути (Hg^{2+}) хлористым оловом и на медной пластинке ни один из катионов шестой группы не мешает. Из катионов других групп аналогичный эффект дают Ag^{+1} , Bi^{3+} , Hg_2^{2+} и Sb^{3+} . Однако катионы Ag^{+} и Hg_2^{2+} полностью из раствора можно удалить осаждением их HCl , а для подавления реакции SnCl_2 с Bi^{3+} и Sb^{3+} к раствору добавляют анилин². Для этого на фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора, свободного от Ag^{+} и Hg_2^{2+} , затем каплю свежеприготовленного раствора SnCl_2 и каплю анилина. При наличии в растворе катионов ртути под каплей образуется темно-бурое или черное пятно металлической ртути.

Этой реакцией можно открывать катионы ртути из смеси катионов всех аналитических групп. Следует, однако, учесть, что катионы Cu^{2+} в значительных концентрациях дают при этой реакции бурое пятно, а Fe^{3+} — оранжевое.

Концентрация ионов Hg^{2+} для обнаружения их этой реакцией должна быть не менее 10 мг/л.

4. Взаимодействие Hg^{2+} с дифенилкарбазидом и дифенилкарбазоном. На капельную (фарфоровую) пластинку помещают каплю исследуемого раствора, на нее — каплю азотной кислоты и каплю раствора дифенилкарбазида или дифенилкарбазона³. При наличии в исследуемом растворе ионов ртути образуется сине-фиолетовая окраска дифенилкарбазоновой соли, состав которой точно не установлен (см. табл. 15 приложения, рис. 17).

Предельная открываемая концентрация катионов Hg^{2+} этой реакцией 10 мг/л.

Дифенилкарбазидом и дифенилкарбазоном ионы Hg^{2+} можно открывать лишь в отсутствии ионов Ag^{+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Cu^{2+} и AsO_4^{3-} , так как эти ионы при концентрации выше 1,0 мг/л с указанными реактивами тоже образуют сине-фиолетовое окрашивание.

§ 38. Характерные и специфические реакции катионов кадмия

Одной из самых характерных реакций на катионы кадмия является общеаналитическая реакция их с сероводородом или тиосульфатом. Из специфических реакций наиболее распространенной и

¹ За исключением реакции с SnCl_2 в кислой среде.

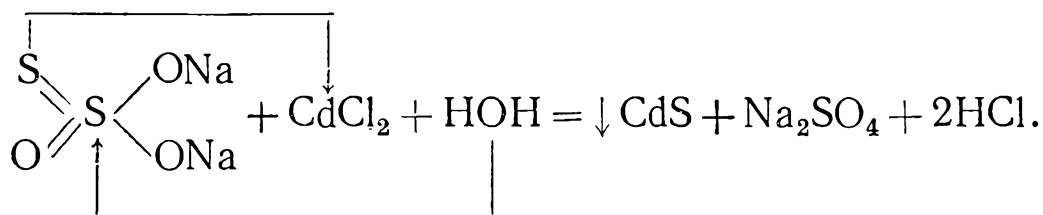
² Анилин придает раствору такую слабощелочную среду, в которой восстановление Bi^{3+} и Sb^{3+} не происходит.

³ Однопроцентный раствор дифенилкарбазида или дифенилкарбазона в этиловом спирте. Структурные формулы дифенилкарбазида или дифенилкарбазона см. на стр. 229.

общедоступной является реакция образования нерастворимой комплексной соли йодистого тетрааммин-кадмия, состава $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$.

1. Осаждение Cd^{++} в виде сернистого кадмия. К нейтральному раствору солей кадмия приливают сероводородную воду или пропускают сероводород. При этом из раствора выпадает желтый осадок CdS (см. табл. 14 приложения, рис. 11, 2).

Осадок сернистого кадмия образуется также при кипячении нейтральных растворов его солей с тиосульфатом натрия:



Однако открытию Cd^{++} этими реакциями мешают все катионы шестой группы, так как из нейтральных растворов все они осаждаются в виде черных осадков соответствующих сульфидов¹. Таким образом, для открытия катионов кадмия в виде CdS их необходимо отделить от остальных катионов или создать такие условия, при которых остальные катионы осадка сульфидов не образуют.

С этой целью к отдельной пробе раствора, содержащего смесь катионов шестой группы, приливают 0,5 — 1,0 объем 2-нормального раствора H_2SO_4 , добавляют сюда равный объем свежеприготовленного концентрированного раствора или 2 — 3 кристаллика твердого тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и в течение 2 — 3 минут кипятят. При этом HgS и CuS выпадают в осадок, а Co^{++} , Ni^{++} и Cd^{++} остаются в растворе.

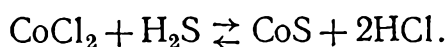
Затем осадок CuS и HgS отфильтровывают и 3 — 5 капель фильтрата приливают к 3 — 5 мл очень слабого раствора сероводородной воды. При этом из него немедленно выпадает светло-желтый осадок сернистого кадмия. С течением времени этот осадок начинает темнеть, так как из раствора начинает выделяться NiS .

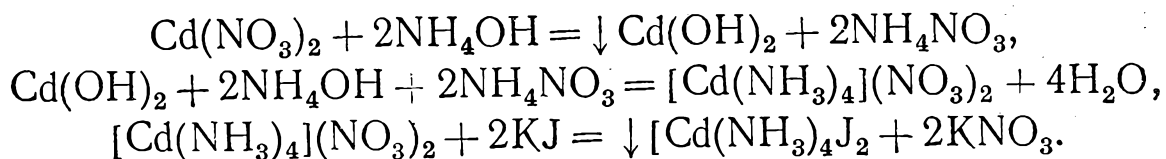
Примечание. Если в растворе катионы кадмия отсутствуют, то при разбавлении фильтрата сероводородной водой раствор становится молочного цвета (выпадает коллоидная сера).

Если в фильтрате присутствуют Hg^{++} и Cu^{++} (вследствие неполного их выделения при помощи тиосульфата), то они из солянокислого раствора также осаждаются сероводородом в виде черных осадков HgS и CuS .

2. Открытие Cd^{++} при помощи КЖ. Катионы кадмия с избытком КЖ и NH_4OH образуют белый осадок комплексной соли $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$. Для открытия катионов Cd^{++} к раствору соли кадмия приливают раствор аммиака до полного растворения образовавшегося вначале осадка, затем — небольшое количество 30 — 40-процентного свежеприготовленного раствора КЖ. При этом через некоторое время из раствора выделяется белый осадок йодистого тетрааммина-кадмия:

¹ Осаждение Ni^{++} и Co^{++} при этом происходит не полностью, так как выделяющаяся при реакции минеральная кислота препятствует этому осаждению:





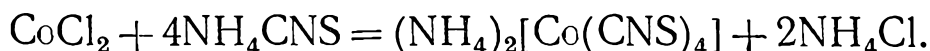
Открытию Cd^{++} этой реакцией не мешает ни один из катионов шестой группы. Катионы других аналитических групп также не мешают этой реакции, так как после добавления NH_4OH к анализируемому раствору большинство из них выпадает в осадок гидроксидов или оксидов и, прежде чем приливать сюда KJ , этот осадок отфильтровывается.

Несмотря на специфичность этой реакции на катионы кадмия, она обладает сравнительно невысокой чувствительностью: открываемая концентрация Cd^{++} при этом должна быть не менее 50 — 100 мг/л.

§ 39. Характерные и специфические реакции катионов кобальта

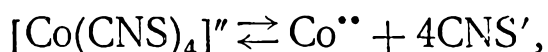
Характерных общепаналитических реакций на катионы кобальта не имеется. Поэтому обнаружение их всегда производится специфическими реакциями, из которых наиболее распространенными являются: 1) образование растворимой комплексной соли кобальтороданида аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ (тетрароданокобальтоат аммония), обладающей яркой сине-голубой окраской, 2) образование нерастворимой комплексной соли кобальтинитрита калия (гексанитрокобальтиат калия) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, обладающей желтой окраской, и 3) взаимодействие Co^{++} с тетрароданомеркуриатом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, в результате чего образуется кристаллический осадок $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, обладающий сине-голубой окраской.

1. Взаимодействие Co^{++} с роданид-ионами. К нейтральному раствору, содержащему катионы кобальта, приливают избыток концентрированного раствора KCNS или NH_4CNS , около 0,5 мл амилового спирта и этилового эфира и полученную смесь взбалтывают:



После отстаивания раствора на поверхность его всплывает темно-синее спирто-эфирное кольцо (слой), окраска которого обусловливается наличием в его растворе недиссоциированных молекул $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

Следует иметь в виду, что при незначительных концентрациях CNS' в растворе синяя окраска роданового комплекса не обнаруживается, так как ион $[\text{Co}(\text{CNS})_4]''$ очень неустойчив и для того, чтобы сдвинуть равновесие его распада влево



требуется большой избыток роданид-ионов. Это достигается применением для реакции высококонцентрированных растворов роданида. Сдвинуть указанное равновесие в сторону образования $[\text{Co}(\text{CNS})_4]''$

повышенной концентрацией Co^{++} не удастся, так как чем выше концентрация ионов Co^{++} в растворе, тем интенсивнее его розовая окраска, а следовательно, тем сильнее эта окраска будет маскировать синюю окраску ионов $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^-$.

Ни один из катионов пятой группы не мешает открытию Co^{++} этой реакцией, так как катионы Cd^{++} с роданид-ионами осадка не образуют, катионы Cu^{++} дают с CNS^- осадок, который можно отфильтровать, а катионы Hg^{++} и Ni^{++} с концентрированным раствором CNS^- образуют неокрашенные растворимые комплексные соли.

Таким образом, если при добавлении к раствору смеси катионов шестой группы роданистого калия или аммония образуется осадок, его отфильтровывают и к фильтрату приливают смесь изоамилового спирта и этилового эфира. После взбалтывания и последующего отстаивания раствора всплывший на поверхность жидкости темно-синий спирто-эфирный слой (кольцо) будет содержать в своем составе только кобальто-родановую комплексную соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$.

Из катионов других аналитических групп открытию Co^{++} этой реакцией мешают только катионы Fe^{+++} и Bi^{+++} , так как Fe^{+++} с роданид-ионом, даже в очень незначительной концентрации, дает кроваво-красное, а Bi^{+++} при больших концентрациях — красновато-бурое окрашивание. Образующиеся при этом соединения $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$ и $\text{K}^+[\text{Bi}(\text{CNS})_4]^-$ также растворимы в спирто-эфирной смеси и придают ей соответствующие этим соединениям окраски.

Наиболее удобной при открытии ионов кобальта роданид-ионом является капельная реакция. Эта реакция очень проста в выполнении, достаточно чувствительна и позволяет открывать Co^{++} в присутствии (без отделения) катионов всех аналитических групп.

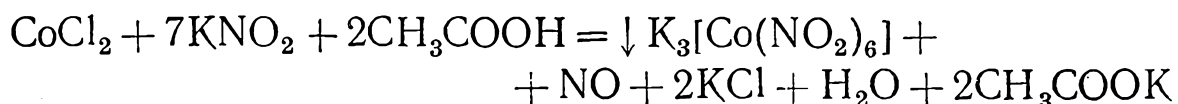
Производится эта реакция одним из следующих способов.

1) На фильтровальную бумагу наносят по одной капле: роданистого аммония или калия, на нее — испытуемого раствора, затем снова KCNS или NH_4CNS . Полученное при этом коричнево-красное пятно, интенсивность которого зависит от концентрации в нем кобальта, висмута и железа, обрабатывают парами NH_3 до перехода окраски пятна в буровато-желтую (переход $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{K}^+[\text{Bi}(\text{CNS})_4]^-$ — в $\text{Bi}(\text{OH})_3$), затем высушивают. При наличии в растворе кобальта высушенное пятно приобретает интенсивно синюю окраску по периферии, за счет недиссоциированных молекул $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$, а центр его, если в растворе было железо, окрашивается при этом в светло-коричневый цвет (переход $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в Fe_2O_3) (см. табл. 15 приложения, рис. 15, в, г и д).

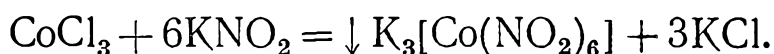
2) На фильтровальную бумагу помещают небольшой кристаллик KCNS или NH_4CNS , на этот кристаллик помещают каплю нейтрального исследуемого раствора. При наличии в растворе Co^{++} кристаллик KCNS или NH_4CNS принимает синюю окраску. Открытию Co^{++} этим способом мешают катионы Cu^{++} , Fe^{+++} и Bi^{+++} .

Капельные реакции открытия Co^{++} являются наиболее распространенными; предельная открываемая концентрация Co^{++} из растворов этими реакциями равна 10 мг/л.

2. Взаимодействие Co^{++} с азотнокислым калием. Раствор, содержащий катионы Co^{++} , подкисляют уксусной кислотой, приливают небольшое количество 10—20-процентного раствора KNO_2 , нагревают и дают раствору некоторое время стоять. При наличии в растворе кобальта из него выпадает желтый кристаллический осадок кобальтинитрита калия:



или в случае трехвалентного кобальта:



Вместо KNO_2 для выполнения этой реакции можно пользоваться смесью $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (в отношении 2:1); в этом случае также образуется желтый осадок состава $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

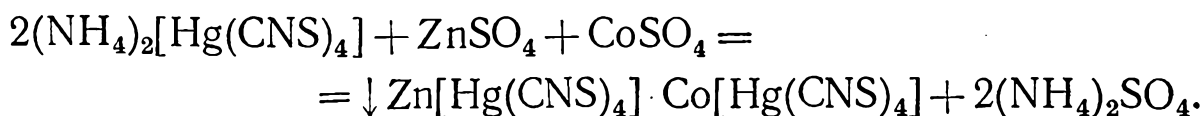
С катионами трехвалентного кобальта эта реакция протекает сравнительно легко; с двухвалентными ионами кобальта она протекает труднее. Поэтому перед открытием катионов кобальта к раствору рекомендуется предварительно добавить небольшое количество H_2O_2 и нагреть до кипения.

При малых концентрациях катионов кобальта осадок кобальтинитрита появляется через 20—30 мин.

Предельная концентрация катионов Co^{++} для открытия их этой реакцией должна быть не менее 80—100 мг/л.

Наличие других катионов не только пятой, но и остальных аналитических групп не мешает открытию кобальта этой реакцией. Однако, если в растворе имеются катионы Ni^{++} , то открытию Co^{++} этой реакцией мешают катионы Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} и Pb^{++} , так как в их присутствии Ni^{++} образует также желтый осадок двойной соли $\text{H}_2\text{Me}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^1$.

3. Взаимодействие Co^{++} с тетрароданомеркуриатом аммония. Небольшое количество (0,5—1,0 мл) тетрароданомеркуриата аммония подкисляют 5—10 каплями 2-нормального раствора H_2SO_4 и приливают к нему равные объемы: вначале 10-процентного раствора ZnSO_4 , затем раствора соли кобальта. При этом из раствора тотчас же выпадает сине-голубой кристаллический осадок двойной комплексной соли (см. табл. 13 приложения, рис. 9,б):



Из катионов шестой группы открытию Co^{++} этой реакцией мешают катионы меди, которые с тетрароданомеркуриатом аммония в присутствии ионов цинка образуют оливково-зеленый осадок (см. «Характерные и специфические реакции катионов цинка», стр. 267).

¹ Me означает атомы Ca, Ba, Sr или Pb.

Кроме того, этой реакции мешают при значительной концентрации катионы Fe^{+++} , дающие с реактивом темно-бурую или темно-красную окраску (не осадок), которая может маскировать цвет осадка двойной ртутно-родановой соли.

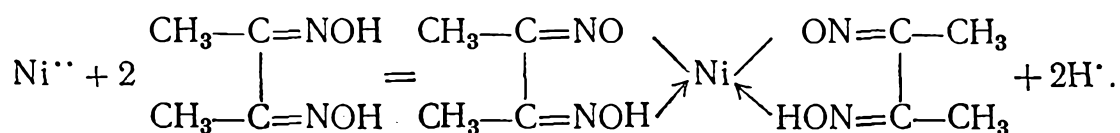
Из катионов других групп с тетрароданомеркуриатом аммония образуют осадки: Ag^+ , Hg_2^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , Sn^{++} , Zn^{++} , As^{+++} и Sb^{+++} — белого цвета, Bi^{+++} и Cr^{+++} — бледно-фиолетового, Fe^{+++} — светло-серого и Ni^{++} — светло-зеленой окраски.

Предельная открываемая концентрация Co^{++} этой реакцией 10 мг/л.

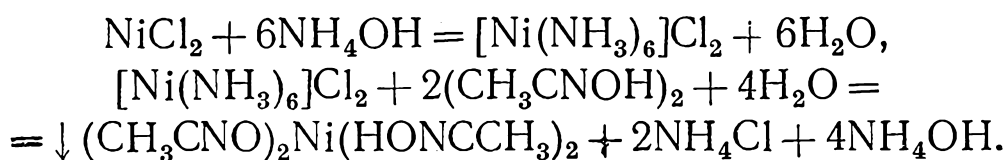
§ 40. Характерные и специфические реакции катионов никеля

Характерных общеаналитических реакций на катионы никеля не имеется. Обнаружение их всегда производится специфическими реакциями, из которых наиболее распространенной и общепринятой является взаимодействие Ni^{++} с диметилглиоксимом (реакция Л. А. Чугаева)¹.

В результате этой реакции образуется внутрикомплексная соль диметилглиоксимины никеля, обладающая характерной ало-красной окраской (см. табл. 15 приложения, рис. 18, а):



Эта реакция протекает легко в аммиачной среде, когда никель предварительно переведен в комплексный ион-аммиакат. Проводится она следующим образом. К небольшой порции раствора соли никеля приливают NH_4OH до полного растворения образующегося вначале осадка основной соли никеля, затем — несколько капель диметилглиоксима. В результате из раствора выпадает ало-красный осадок комплексной соли:



Остальные катионы шестой группы не мешают открытию Ni^{++} этой реакцией. Если же в растворе содержится значительное количество катионов меди, то эти катионы, образуя с избытком NH_4OH интенсивную лазурно-синюю окраску раствора, маскируют осадок диметилглиоксимины никеля, так как ало-красная окраска его выступает при этом не вполне рельефно, особенно при малых концентрациях Ni^{++} . Однако при некотором навыке в работе катионы никеля обнаруживаются этим реактивом сравнительно легко и при

¹ В настоящее время для открытия Ni^{++} вместо диметилглиоксима иногда применяются дифенилглиоксим, диацетилмоноксим, ортоциклогексил-диондиоксим и другие органические реактивы. Диметилглиоксим готовится растворением 1 г реактива в 100 мл этилового спирта или в 100 мл концентрированного раствора аммиака.

наличии Cu^{++} в растворе, так как яркий ало-красный цвет комплексной соли никеля можно заметить и на фоне лазурной окраски раствора. Если же при этом возникает неуверенность в наличии катионов никеля, то ионы Cu^{++} рекомендуется из раствора удалить. Для этого к раствору смеси катионов шестой группы приливают едкой щелочи и нагреванием переводят гидроокись меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в окись меди CuO (черного цвета), которая в NH_4OH практически нерастворима. После этого осадок отфильтровывают, промывают и на фильтре два-три раза обрабатывают раствором NH_4OH . При этом основная часть никеля и кадмия переходит в раствор в форме соответствующих аммиакатов. Из полученного аммиачного раствора (фильтрата) открывают Ni^{++} (диметилглиоксимом, как указано выше).

Кроме того, катионы меди (совместно с катионами ртути) можно из раствора удалить в виде CuS и HgS , как это было описано на странице 316.

Из катионов других групп этой реакции мешают только катионы двухвалентного железа, которые с диметилглиоксимом дают красное окрашивание. Однако Fe^{++} легко перевести в Fe^{+++} окислением перекисью водорода.

Указанную реакцию на Ni^{++} удобнее проводить одним из следующих капельных методов (в присутствии катионов всех аналитических групп):

1) К небольшой порции раствора приливают несколько капель H_2O_2 (для окисления Fe^{++} до Fe^{+++}), затем избыток аммиака и, если осадок не полностью растворился, его отфильтровывают¹. После этого каплю фильтрата помещают на капельную (фарфоровую) пластинку и прибавляют к ней каплю раствора диметилглиоксима. При наличии в фильтрате ионов никеля вначале образуется ярко-розовое окрашивание, затем выпадает ало-красный осадок (см. табл. 15 приложения, рис. 18).

2) На фильтровальную бумагу наносят: а) каплю раствора Na_2HPO_4 , б) в центр образовавшегося при этом пятна—каплю исследуемого раствора и, если в растворе имеется Fe^{++} ,—каплю H_2O_2 , в) туда же—еще каплю Na_2HPO_4 и каплю диметилглиоксима. Затем полученное на бумаге пятно обрабатывают газообразным аммиаком. При наличии в растворе Ni^{++} все пятно или его периферия окрашивается в розовый цвет.

Предельная открываемая концентрация Ni^{++} диметилглиоксимом равна 4 мг/л.

Все рассмотренные общепроаналитические и специфические реакции катионов шестой группы обобщены в таблице 18, которая дает возможность более правильно ориентироваться в их выборе для обнаружения того или иного катиона.

¹ При наличии в растворе катионов других аналитических групп в осадок переходят все катионы второй, четвертой (кроме Zn^{++} и ионов мышьяка) и пятой групп, а также основная часть катионов кобальта и двухвалентной ртути.

Реакции катионов шестой группы

Реактивы	Катионы				
	Hg ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺
1. Едкие щелочи	Желтый осадок HgO	Белый осадок Cd(OH) ₂	Темно-голубой осадок Cu(OH) ₂ ¹	Синий осадок основной соли	Зеленоватый осадок Ni(OH) ₂
2. NH ₄ OH (не в избытке)	Белый осадок [NH ₂ Hg]Cl ²	То же	Зелено-синий осадок основной соли	То же	Зеленый осадок основной соли
3. NH ₄ OH в избытке (групповой реактив)	Бесцветный раствор аммиака ртуть ³	Бесцветный раствор аммиака кадмия	Лазурно-синий раствор аммиака меди	Грязно-желтый раствор аммиака кобальта	Сине-красноватый раствор аммиака никеля
4. H ₂ S или Na ₂ S ₂ O ₃ в слабокислой среде	Черный осадок HgS	Ярко-желтый осадок CdS ⁴	Черный осадок CuS	—	—
5. K ₄ [Fe(CN) ₆]	Коричневатый осадок Hg ₂ [Fe(CN) ₆]	Белый осадок Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	Красно-бурый осадок Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	Серо-зеленый осадок Co ₂ [Fe(CN) ₆]	Зеленоватый осадок Ni ₂ [Fe(CN) ₆]
6. Na ₂ HPO ₄	Белый осадок Hg ₃ (PO ₄) ₂	Белый осадок Cd ₃ (PO ₄) ₂	Голубой осадок Cu ₃ (PO ₄) ₂	Фиолетовый осадок Co ₃ (PO ₄) ₂	Зеленый осадок Ni ₃ (PO ₄) ₂
7. KJ	Ярко-красный осадок HgJ ₂ ; в избытке KJ растворим	—	Буроватый осадок Cu ₂ J ₂ + J ₂	—	—

8. КJ в избытке NH_4OH	—	Белый осадок $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$	—	—	—
9. NH_4CNS	Белый осадок $\text{Hg}(\text{CNS})_2$; в избытке реак- тива растворим	—	Черный осадок $\text{Cu}(\text{CNS})_2$; при стоянии белеет	Синяя окраска раствора (при избытке реактива)	Светло-зеленый осадок; растворим в избытке реактива
10. Щелочной раствор SnCl_2	Осадок металли- ческой ртути	—	—	—	—
11. Металлическая медь	То же	—	—	—	—
12. Металлические Al, Zn и Fe	То же	—	Осадок металли- ческой меди	—	—
13. KNO_2 в уксусно- кислой среде	—	—	—	Желтый осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	—
14. $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в присутствии ZnSO_4	—	Белый осадок	Оливково-зеленый осадок	Сине-голубой осадок	Светло-зеленый осадок
15. Диметилглиоксим	—	—	—	—	Ало-красный осадок
16. Дифенилкарбазид или дифенилкарба- зон в азотнокислой среде	Фиолетовая окраска раствора	—	Фиолетово-синяя окраска раствора	—	—

¹ При нагревании осадок чернеет (образование CuO).

² Из азотнокислых солей ртути состав осадка $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{NO}_3$.

³ Образуется только с концентрированными растворами NH_4OH , точный состав ртутно-аммиачного комплекса не установлен.

⁴ В умеренно- и сильнокислой среде осадка не образуется.

§ 41. Ход анализа смеси катионов группы гидроокисей, растворимых в аммиаке

1. Систематический ход анализа. При систематическом ходе анализа катионов пятой группы используется отношение их к раствору аммиака и отношение их сернистых соединений к кислотам. При этом выделение каждого из катионов этой группы: 1) начальной обработкой его разбавленным раствором NH_4OH или 2) начальной обработкой анализируемого раствора гипосульфитом в кислой среде. При этом в первом случае из раствора осаждаются катионы ртути и основная часть катионов кобальта, во втором случае— катионы меди и ртути.

Первый путь систематического хода анализа

Выделение ртути и кобальта. К анализируемому раствору¹ добавляют 1,5—2-кратный объем 2,0—1,0-нормального раствора аммиака и полученный при этом осадок меркуриата аммония и основной соли кобальта отфильтровывают и промывают. В фильтрате остаются катионы меди, никеля и кадмия в виде соответствующих аммиачных комплексов.

Выделение и открытие кобальта. Осадок солей ртути и кобальта обрабатывают разбавленной соляной или, лучше, серной кислотой, под действием которой основная соль кобальта переходит в раствор, а меркураммоний остается в осадке, который отфильтровывают. Из фильтрата открывают Co^{++} роданистым калием или аммонием (макроспособами или лучше капельной реакцией), а также тетрароданомеркуриатом аммония (см. «Характерные и специфические реакции катионов кобальта», стр. 323).

Открытие ртути. Осадок меркураммония растворяют в небольшом количестве концентрированной азотной кислоты и из полученного раствора открывают катионы ртути любой характерной на них реакцией (см. «Характерные и специфические реакции на катионы двухвалентной ртути», стр. 318).

Выделение и открытие меди. К фильтрату, содержащему в своем составе аммиакаты меди, никеля и кадмия, приливают избыток H_2SO_4 (до явно кислой реакции раствора), кладут в этот раствор 2—3 кристаллика твердого тиосульфата и в течение 2—3 минут кипятят. При этом катионы меди выпадают в осадок CuS , а катионы кадмия и никеля остаются в растворе. Осадок CuS отфильтровывают, растворяют при нагревании в разбавленной азотной кислоте и полученный при этом раствор проверяют на катионы меди любой характерной для них реакцией (см. «Характерные и специфические реакции катионов меди», стр. 315).

Фильтрат от CuS делят на две части и в одной из них открывают кадмий, в другой—никель.

¹ Если раствор кислый, его вначале нейтрализуют раствором аммиака.

Открытие кадмия. Три-пять капель из первой части фильтрата от CuS приливают к 3—5 мл слабого раствора сероводородной воды. Выпадение ярко-желтого осадка CdS указывает на наличие в растворе катионов кадмия (см. «Характерные и специфические реакции катионов кадмия», стр. 321).

Открытие никеля (а также и кадмия). Вторую часть фильтрата несколько минут кипятят (для удаления из раствора H_2S и серы). Если при этом образуется осадок, — его отфильтровывают и к охлажденному фильтрату приливают NH_4OH до полного растворения образовавшегося вначале осадка. Затем из полученного аммиачного раствора открывают никель диметилглиоксимом (см. «Характерные и специфические реакции катионов никеля», стр. 326).

Из этого же раствора можно открывать катионы кадмия действием на него концентрированным раствором KJ (см. стр. 322).

Описанная схема анализа приведена на рисунке 21.

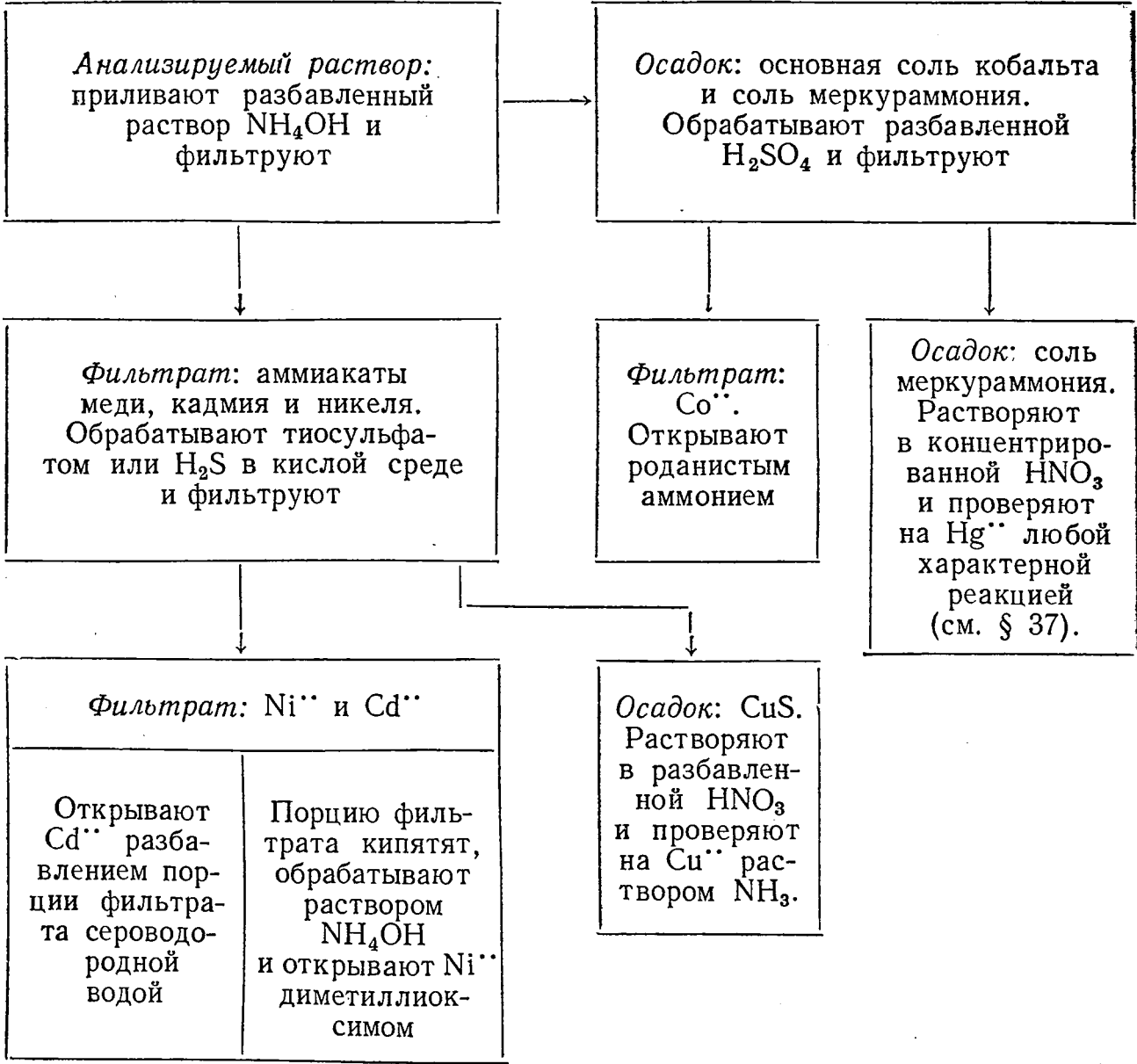


Рис. 21. Первая схема систематического хода анализа катионов шестой группы.

Выделение меди и ртути. К анализируемому раствору приливают около 0,5 объема 2-нормального раствора серной кислоты и один объем свежеприготовленного концентрированного раствора или 2—3 кристаллика тиосульфата, после чего полученную смесь кипятят в течение 2—3 мин. При этом медь и ртуть переходят в осадок CuS и HgS , а катионы Cd^{++} , Co^{++} и Ni^{++} остаются в растворе¹.

Выделение и открытие меди. Осадок $\text{CuS} + \text{HgS}$ отфильтровывают и обрабатывают разбавленной азотной кислотой при нагревании. При этом сернистая медь переходит в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, а HgS остается в осадке, который отфильтровывают и из фильтрата открывают Cu^{++} действием избытка NH_4OH или любой другой характерной на эти катионы реакцией (см. «Характерные и специфические реакции катионов меди», стр. 315).

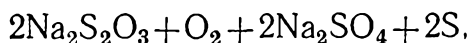
Открытие ртути. Осадок HgS растворяют при нагревании в концентрированной HNO_3 или в царской водке² и полученный раствор проверяют на катионы ртути любой характерной для них реакцией (см. «Характерные и специфические реакции катионов ртути», стр. 318).

Выделение и открытие катионов кадмия. Фильтрат от сульфидов меди и ртути, содержащий в своем составе катионы Cd^{++} , Co^{++} и Ni^{++} , разбавляют в 3—4 раза сероводородной водой. При наличии кадмия он выпадает в осадок CdS , который отфильтровывают, растворяют в небольшом количестве HCl и полученный раствор проверяют на катионы кадмия любой характерной для них реакцией (см. «Характерные и специфические реакции катионов кадмия», стр. 321).

Выделение и открытие катионов кобальта. Фильтрат от CdS несколько упаривают (так как он получается слишком разбавленный), после чего приливают к нему около 1,0—1,5 объема разбавленного раствора NH_4OH . При этом почти весь кобальт переходит в осадок в виде основной соли³, а никель остается в растворе в виде аммиаката никеля. Осадок основной соли кобальта отфильтровывают, растворяют в небольшом количестве HCl или HNO_3 и из полученного раствора открывают Co^{++} любой характерной на эти катионы реакцией (см. «Характерные и специфические реакции катионов кобальта», стр. 323).

Открытие катионов никеля. К аммиачному фильтрату от основной соли кобальта приливают несколько капель

¹ Следует иметь в виду, что при обработке раствора тиосульфатом последний частично окисляется с выделением свободной серы:



² Смесь одного объема концентрированной HNO_3 с тремя объемами концентрированной HCl .

³ С разбавленными растворами аммиака двухвалентный кобальт практически не образует растворимой комплексной соли (см. стр. 313).

раствора диметилглиоксима. При наличии в фильтрате никеля выпадает ало-красный осадок.

Примечание. Из фильтрата от CuS и HgS катионы кадмия, кобальта и никеля можно открывать непосредственно, т. е. без отделения их друг от друга следующими реакциями:

Кадмий—при добавлении 3—5 капель фильтрата к 3—5 мл сероводородной воды немедленно выпадает желтый осадок CdS , который через некоторое время становится грязным, так как из фильтрата начинают выпадать CoS и NiS .

Кобальт—роданистым калием или аммонием (капельными способами) или тетрароданомеркуриатом аммония.

Никель—реакцией с диметилглиоксимом.

Для наглядности описанная схема анализа приведена на рисунке 22.

2. Дробный ход анализа катионов шестой группы. Все катионы шестой группы сравнительно легко открываются дробными реакциями из отдельных порций анализируемого раствора.

Открытие катионов меди. Катионы меди обнаруживаются из общего раствора смеси катионов шестой группы; а) действием избытка NH_4OH , б) восстановлением их до металлической меди, в) железистосинеродистым калием и г) роданистым калием или аммонием.

Если при обнаружении катионов меди действием избытка NH_4OH и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ раствор (в первом случае) или осадок (во втором случае) получаются не вполне характерными для меди (за счет маскировки их другими катионами, главным образом Co^{++} и Ni^{++}), то катионы меди из раствора следует предварительно выделить. Для этого анализируемый раствор предварительно обрабатывают или тиосульфатом натрия (в кислой среде) или едкой щелочью (при нагревании, см. первый и второй способы выделения катионов меди, стр. 316).

Открытие катионов ртути. Катионы двухвалентной ртути из общего раствора смеси катионов шестой группы открываются: а) восстановлением их до металлической ртути хлористым оловом или медной пластинкой, б) дифенилкарбазидом, в) йодистым калием (капельными реакциями), а в отсутствии катионов Cu^{++} , кроме того, г) получением нерастворимой в кислотах сернистой ртути (см. «Характерные и специфические реакции катионов ртути», стр. 318). Последняя реакция (получение HgS) является наиболее чувствительной.

Открытие катионов кадмия. В присутствии остальных катионов шестой группы Cd^{++} можно открыть при помощи йодистого калия (см. стр. 322). Однако эта реакция на Cd^{++} недостаточно чувствительна. Наиболее простым способом открытия катионов кадмия является осаждение их в виде CdS . Для этого к раствору приливают 1,0—1,5-кратный объем 2 н. H_2SO_4 или HCl , затем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2—3 мин. кипятят и фильтруют в пробирку с сероводородной водой. Образование из последней характерного желтого осадка CdS будет указывать на наличие в фильтрате катионов кадмия (см. «Осаждение Cd^{++} в виде CdS », стр. 322).

Открытие катионов кобальта. Катионы кобальта открываются из общего раствора смеси катионов шестой группы: а) роданистым калием или аммонием (капельной реакцией) и б) азотисто-

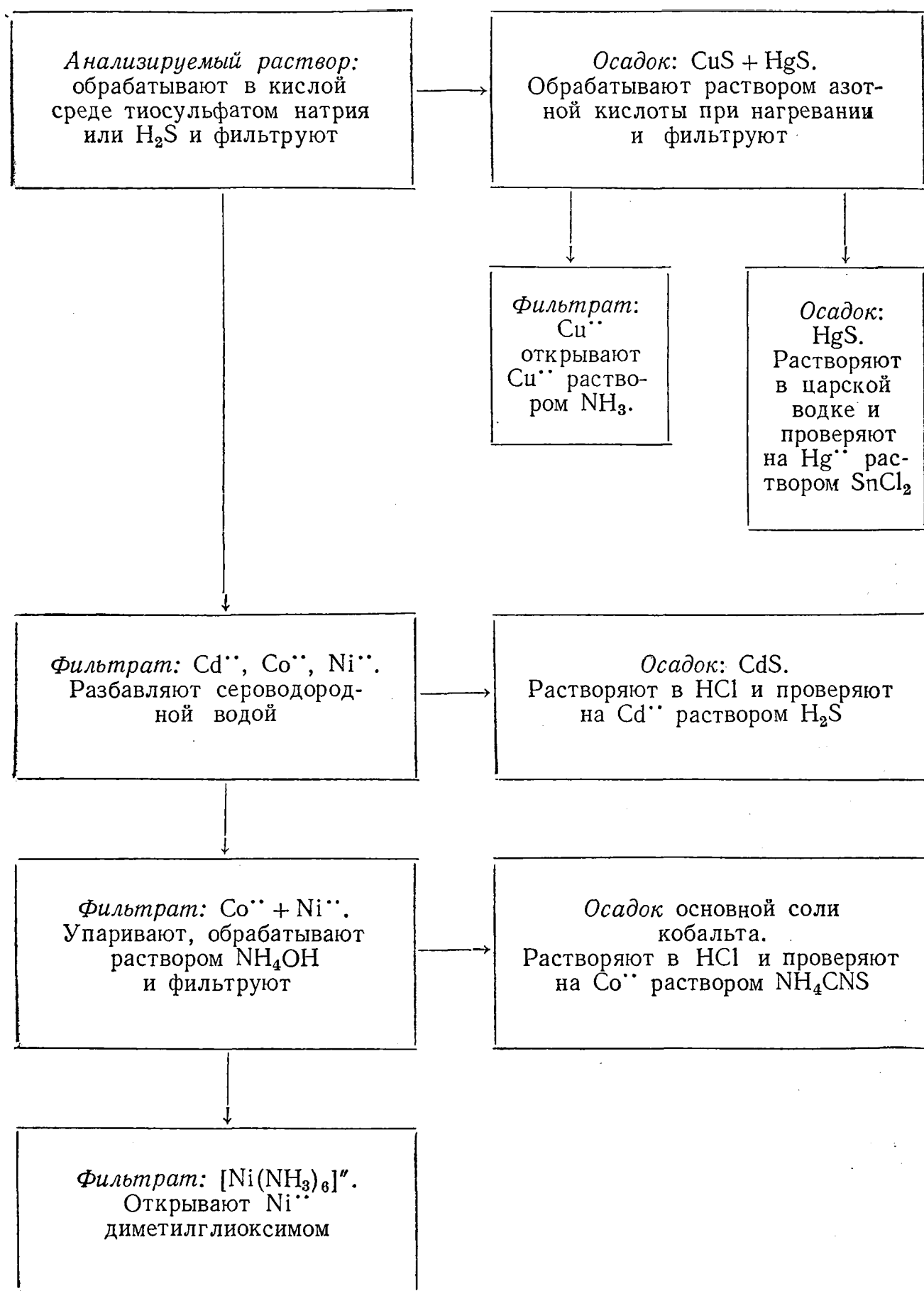


Рис. 22. Вторая схема систематического хода анализа катионов шестой группы.

кислым калием или смесью KNO_3 и NaNO_2 (см. «Характерные и специфические реакции катионов кобальта», стр. 323).

Открытие катионов никеля. Катионы Ni^{2+} открываются диметилглиоксимом из отдельной порции общего раствора. Если в растворе присутствуют катионы меди, то последние могут маскировать окраску осадка диметилглиоксими́на никеля. В этом случае их следует из раствора удалить в виде CuS или CuO (см. «Характерные и специфические реакции катионов никеля», стр. 326).

§ 42. Ход анализа смеси катионов группы щелочей (четвертой, пятой и шестой групп)

1. Систематический ход анализа. Систематический ход открытия катионов группы щелочей основан на различном отношении их к щелочам и к раствору аммиака. Следует иметь в виду, что в составе катионов четвертой, пятой и шестой групп имеется ряд таких катионов, которые могут быть отнесены одновременно к различным группам.

Так, например, гидроокись цинка обладает ярко выраженными амфотерными свойствами, однако Zn^{2+} легко переходит в раствор и под действием аммиака, т. е. цинк является в то же время хорошим комплексообразователем аммиакатов. Следовательно, катионы цинка могут быть отнесены как к четвертой, так и к шестой аналитической группе.

Точно так же по свойствам гидроокисей сурьмы катионы ее могут быть отнесены и к четвертой, и к пятой аналитическим группам, так как свежееосажденная гидроокись сурьмы, особенно трехвалентной, хорошо растворяется в едкой щелочи.

Катионы кобальта и двухвалентной ртути могут быть отнесены и к пятой, и к шестой группам, так как при действии избытка NH_4OH (без добавки к раствору NH_4Cl или NH_4NO_3) эти катионы в растворимые комплексные соли практически не переходят.

Таким образом, в зависимости от последовательности обработки раствора, состоящего из смеси катионов четвертой-шестой групп, щелочами и раствором аммиака, а также в зависимости от концентрации последних и условий обработки ими этого раствора можно получить различные результаты отделения групп тех или иных катионов. Так, например:

1) если на анализируемый раствор смеси катионов четвертой-шестой групп действовать избытком разбавленного (1—2 н.) раствора NH_4OH , то в осадок при этом перейдут все катионы четвертой-шестой групп за исключением Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и, при наличии в растворе Cr^{3+} , —некоторой части цинка; если ионы Cr^{3+} в растворе отсутствуют, то ионы Zn^{2+} полностью перейдут в растворимые аммиакаты;

2) если анализируемый раствор обработать 2—3 объемами концентрированного NH_4OH , то в растворе, кроме того, окажутся и катионы Hg^{2+} и Co^{2+} , т. е. все катионы шестой группы и Zn^{2+} ;

3) если анализируемый раствор обработать при нагревании раствором углекислого калия или натрия в присутствии H_2O_2 , то все катионы при этом перейдут в осадок, за исключением хрома и мышьяка, которые окажутся в растворе в виде CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} ;

4) при обработке раствора избытком едкой щелочи в присутствии H_2O_2 в растворе останутся только катионы четвертой группы;

5) если обработку раствора производить едкой щелочью без перекиси водорода, то при совместном присутствии в растворе катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} они в эквивалентном соотношении перейдут в осадок (соосаждение), а раствор будет содержать только AsO_4^{3-} , KAlO_2 , SnO_2 , SbO_2 и избыточную часть CrO_2 или соответственно ZnO_2 ;

6) если анализируемый раствор разбавить в 3—4 раза водой, то из него частично выпадут в осадок гидроокиси олова, сурьмы и висмута (гидролиз); аналогичная же обработка раствора в азотнокислой среде осаждает из него только гидроокись сурьмы и т. д.

Следовательно, в зависимости от той или иной обработки анализируемого раствора аммиаком, углекислым натрием или калием, едкой щелочью и водой можно по-разному составить и схему систематического хода анализа, т. е. схему последовательного их выделения и открытия.

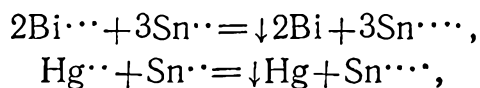
В таблице 19 (стр. 338) приведена схема систематического хода анализа путем последовательного разделения катионов группы щелочей из их смеси на отдельные аналитические группы кислотно-щелочной систематики.

Примечание. Данный для анализа раствор может содержать осадок. При этом следует иметь в виду:

1) Если осадок *не черного цвета*, то он может состоять из гидроокисей олова, висмута и сурьмы, получающихся в результате гидролиза солей этих металлов. Кроме того, в осадке могут содержаться гидроокиси и других металлов, образующиеся в результате взаимодействия катионов четвертой-шестой групп с продуктами гидролиза солей мышьяковой или мышьяковистой кислот, которые могут присутствовать в растворе.

В таком случае к анализируемому раствору приливают небольшое количество азотной кислоты и в течение 2—3 мин. нагревают до кипения. При этом все гидроокиси за исключением гидроокиси сурьмы и незначительной части гидрата окиси олова переходят в раствор. Если осадок при этом полностью не растворяется, его отфильтровывают, тщательно промывают разбавленной HNO_3 и проверяют на катионы сурьмы «окуриванием» сероводородом или обливанием сероводородной водой.

2) Если в данном для анализа растворе после добавления к нему HNO_3 и последующего 2—3-минутного нагревания остается *черный* или *темно-серый* осадок, это означает, что, кроме возможной пятиокиси сурьмы ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), осадок содержит восстановленные висмут или ртуть, или то и другое вместе; раствор же при этом будет содержать ионы четырехвалентного олова. Другими словами, в данный раствор были добавлены: двухвалентное олово, с одной стороны, и соли висмута или ртути—с другой, в результате чего произошло восстановление последних¹:



¹ Восстановление Bi^{\cdots} и Hg^{\cdots} хлористым оловом производится обычно в щелочной среде (см. стр. 296 и 320). Однако этот процесс (восстановления), хотя и более медленно, протекает и в кислой среде.

В этом случае после обработки анализируемого раствора азотной кислотой (при нагревании) оставшийся темный осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в концентрированной HNO_3 . Полученный при этом азотнокислый раствор анализируют отдельно от общего раствора, открывая в нем катионы сурьмы, висмута и двухвалентной ртути.

Для этого раствор, после предварительного выделения из него сурьмы (путем разбавления водой—см. стр. 305), нейтрализуют едкой щелочью (до появления слабой мути), приливают несколько капель HCl и нагревают (для растворения мути). Из полученного раствора открывают Hg^{++} и Bi^{+++} соответствующими капельными реакциями (см. стр. 300 и 323).

В целях дальнейшего упрощения анализа из раствора (не освобождая его от осадка, если таковой имеется) предварительно открывают катионы сурьмы и двухвалентного железа, так как первые из них при разделении катионов на аналитические группы могут оказаться и в четвертой, и в пятой группе, а катионы двухвалентного железа будут окислены при этом в трехвалентное железо.

Открытие катионов сурьмы. К небольшой порции (0,5—1,0 мл) анализируемого раствора (не освобожденного от осадка) приливают HNO_3 , кипятят и разбавляют в 3—4 раза водой (реакция гидролиза). Полученный при этом осадок «окуривают» на фильтре сероводородом или обливают сероводородной водой (образование сернистой сурьмы, обладающей характерной оранжево-красной окраской).

Кроме того, катионы сурьмы можно определить и следующим образом. Отфильтрованный после реакции гидролиза осадок промывают, затем растворяют в небольшом количестве концентрированной HCl , после разбавления этого раствора в 2—3 раза водой открывают из него катионы сурьмы: а) восстановлением их до SbH_3 , б) то же—до металлической сурьмы и в) взаимодействием их с метилфиолетовым или родамином Б (см. стр. 301).

Открытие катионов двухвалентного железа. Для открытия Fe^{++} раствор следует освободить от ряда других катионов и прежде всего от катионов Ni^{++} и Cu^{++} . Для этого к небольшой порции анализируемого раствора (не освобожденного от осадка) приливают 2—3-кратный объем концентрированного раствора NH_4OH , полученный при этом осадок отфильтровывают и промывают. Затем к этому осадку на фильтре приливают разбавленной HCl и из полученного солянокислого фильтрата открывают Fe^{++} при помощи: а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и б) диметилглиоксима или α , α' -дипиридила.

2. Дробный ход анализа. Каждый из катионов четвертой, пятой и шестой групп сравнительно легко открывается из отдельных порций анализируемого раствора в присутствии остальных катионов или же после очень несложной предварительной обработки этих порций раствора.

Дробные реакции по обнаружению катионов четвертой-шестой групп приведены в таблице 20. В этой таблице последовательность открытия катионов дана не по признаку аналитических групп, а по признаку того, какие из катионов необходимо открывать

**Систематический ход открытия катионов из смеси
четвертой-шестой групп**

Анализируемый раствор (может содержать осадок).

1) Предварительно открывают катионы сурьмы и двухвалентного железа (см. стр. 337).

2) Если раствор содержит осадок, к нему (не отфильтровывая) приливают $\frac{1}{4} - \frac{1}{6}$ объема 2-нормального раствора HNO_3 и нагревают до кипения (см. примечание 1, стр. 336—337). Если при этом осадок полностью не растворяется, его отфильтровывают и анализируют отдельно на катионы сурьмы, висмута и двухвалентной ртути (см. примечание 2, стр. 336). Освобожденный таким образом от осадка раствор (или первоначальный анализируемый раствор, если в нем не было осадка) нейтрализуют едкой щелочью, приливают 1—1,5-кратный объем этой же щелочи и 0,5—1,0 мл перекиси водорода, а затем 1—2 мин. кипятят и фильтруют.

Фильтрат: щелочной раствор CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , ZnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , AlO_2^- . Нейтрализуют соляной кислотой (до появления осадка), приливают раствор Na_2CO_3 и фильтруют.

Осадок: гидроокиси катионов пятой и шестой аналитических групп. Растворяют в HNO_3 при нагревании. затем по охлаждении разбавляют вдвое водой. При этом выпадает осадок $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который отфильтровывают и на фильтре проверяют на сурьму «окуриванием» сероводородом. К фильтрату приливают 3—4 объема концентрированного раствора NH_4OH , слегка нагревают и фильтруют.

<p><i>Фильтрат:</i> CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-}. Открывают в отдельных порциях: ионы CrO_4^{2-}: дальнейшим окислением их до CrO_5 (см. стр. 261); ионы AsO_4^{3-}: а) магниальной смесью (из нейтрального или слабощелочного раствора), б) сероводородом (в солянокислой среде), в) молибденовой жидкостью (в азотнокислой среде) или г) восстановлением AsO_4^{3-} до AsH_3.</p>	<p><i>Осадок:</i> $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Растворяют в HCl и в дальнейшем для открытия Zn^{2+}, Al^{3+} и Sn^{4+} поступают, как указано на рисунке 19 (стр. 282).</p>	<p><i>Фильтрат:</i> аммиакаты катионов шестой группы. Раствор несколько упаривают (для удаления избытка NH_3) и нейтрализуют HCl. Если при этом образуется осадок (возможное образование хлористого меркураммония) его отфильтровывают, растворяют в концентрированной HNO_3 и проверяют на Hg^{2+} любой характерной реакцией. Фильтрат, или нейтрализованный соляной кислотой раствор (если в нем не было осадка), анализируют по схеме, указанной на рисунке 21 (стр. 331) или на рисунке 22 (стр. 334).</p>	<p><i>Осадок:</i> гидроокиси пятой группы (без сурьмы). Смывают осадок в пробирку, приливают H_2O_2 и слегка нагревают. При этом $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется до MnO_2, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Затем сюда же приливают небольшое количество NH_4OH, равный объем NH_4Cl и фильтруют.</p>
		<p><i>Фильтрат:</i> MgCl_2 Открывают Mg^{2+}: а) раствором Na_2HPO_4 и б) орто-оксихинолином.</p>	<p><i>Осадок:</i> MnO_2, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Делят на две части. Первую часть растворяют в HCl и из раствора открывают Fe^{3+} и Bi^{3+} (см. стр. 306). Небольшую порцию второй части осадка нагревают в пробирке с HNO_3 в присутствии PbO_2 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (открытие марганца окислением его до MnO_4^{+} — см. стр. 294).</p>

Дробное открытие катионов четвертой, пятой и шестой групп из их смеси

№ операции	Открываемые катионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора объемом 0,5—1,0 мл или из отдельных капель при капельном методе)
1	Катионы сурьмы, олова и висмута	К 0,5—1,0 мл раствора приливают 3—5-и кратный объем воды (реакция гидролиза). Образование при этом осадка указывает на наличие в растворе катионов или сурьмы, или олова, или висмута, или всех вместе.
2	Sb^{+++} и Fe^{++}	Открываются из отдельных порций, как указано для предварительного их открытия при систематическом ходе анализа (см. стр. 337).
3	Sn^{++}	При отсутствии в растворе катионов сурьмы открываются пробирочным способом: а) восстановлением солей висмута или ртути и б) молибденовой жидкостью; при наличии же катионов сурьмы олово открывается теми же реакциями капельным методом (см. стр. 270).
4	Fe^{+++}	К небольшой порции раствора приливаются равные объемы растворов NH_4NO_3 или NH_4Cl и NH_4OH . Полученный осадок гидроокисей отфильтровывают и тщательно промывают. К промытому осадку на фильтре приливают разбавленную HCl , и образующийся при этом фильтрат собирают в пробирку с раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ или NH_4CNS . Появление синего осадка (окрашивания) в первом случае или кроваво-красного окрашивания во втором случае будет служить признаком наличия катионов Fe^{+++} . При помощи роданистого аммония или калия катионы Fe^{+++} можно открывать и в присутствии остальных катионов четвертой-шестой групп капельной реакцией, как это указано на странице 293.
5	Mn^{++}	Открываются окислением Mn^{++} до MnO_4^- в присутствии остальных катионов, как это указано на странице 294.
6	Co^{++}	Открываются при помощи: а) раствора роданистого калия или аммония (капельным методом) и б) азотистокислого калия (пробирочным методом) в присутствии остальных катионов (см. стр. 323).
7	Cd^{++} и Cu^{++}	К 1—2 мл раствора приливают равный объем H_2SO_4 , кладут несколько кристаллов $Na_2S_2O_3$, 2—3 мин. кипятят и фильтруют. Фильтрат приливают по каплям к очень слабому раствору сероводородной воды. Немедленное выпадение характерного желтого осадка CdS —признак наличия в растворе катионов кадмия ¹ .

¹ Следует иметь в виду, что с течением времени осадок может принимать грязную окраску, так как из раствора при этом очень медленно могут выпадать сульфиды марганца, олова и других металлов, если катионы их присутствуют в растворе. Вследствие этого, если фильтрат и не содержит катионов Cd^{++} , из него со временем начинает выпадать темный осадок. Для катионов же Cd^{++} характерным является немедленное образование осадка светло-желтого цвета CdS .

№ операции	Открываемые катионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора объемом 0,5 — 1,0 мл или из отдельных капель при капельном методе)
8	Ni ⁺⁺	<p>Осадок на фильтре (HgS, CuS, As₂S₃, Sb₂S₃, и Bi₂S₃) обливают нагретым до кипения разбавленным раствором HNO₃ и получающийся при этом фильтрат приливают к растворам NH₄OH или K₄[Fe(CN)₆]. Лазурно-синий цвет раствора в первом случае и коричневый осадок — во втором указывает на наличие в растворе ионов Cu⁺⁺. Катионы меди открываются также из общего раствора в присутствии всех катионов восстановлением их до металлической меди на цинковой, алюминиевой или железной пластинках (см. стр. 318).</p> <p>Открывается диметилглиоксимом без удаления из раствора остальных катионов, кроме Fe⁺⁺ и Cu⁺⁺ (в больших концентрациях), так как Fe⁺⁺ взаимодействует с диметилглиоксимом аналогично катионам никеля, а ионы меди в аммиачном растворе маскируют окраску диметилглиоксимином никеля. Для удаления из раствора Fe⁺⁺ и Cu⁺⁺ первые из этих катионов (Fe⁺⁺) окисляют до Fe⁺⁺⁺ добавлением к раствору нескольких капель H₂O₂, а вторые (Cu⁺⁺) — осаждают в виде CuS или CuO (см. стр. 327).</p>
9	Cr ⁺⁺⁺ и Zn ⁺⁺	<p>Пробу раствора обрабатывают при нагревании избытком едкой щелочи в присутствии H₂O₂ и осадок отфильтровывают. Из фильтрата, содержащего CrO₄²⁻, AsO₄³⁻, AlO₂⁻, ZnO₂²⁻, SnO₂²⁻ и, возможно, SbO₃⁻, открывают ионы хрома и цинка.</p> <p>Открытие CrO₄²⁻: к небольшой порции фильтрата вначале приливают 3—4 капли H₂O₂, затем избыток раствора HCl или HNO₃; при наличии в фильтрате CrO₄²⁻ он окрашивается в сине-голубой цвет (образование CrO₅), который довольно быстро исчезает (см. стр. 261).</p> <p>Катионы Zn⁺⁺ открывают (см. стр. 267):</p> <p>а) тетрароданомеркуриатом аммония (в серноокислой среде), б) железо-или железистосинеродистым калием (в уксуснокислой среде), в) сероводородом (в уксуснокислой среде); если при создании серноокислой или уксуснокислой среды выпадает осадок, его следует отфильтровать и соответствующим реактивом действовать на фильтрат при открытии Zn⁺⁺.</p>
10	As ⁺⁺⁺⁺ и As ⁺⁺⁺	<p>Примечание. При отсутствии в анализируемом растворе катионов Cu⁺⁺, Co⁺⁺ и Mn⁺⁺ тетрароданомеркуриатом аммония можно открывать катионы цинка из общего раствора, т. е. в присутствии всех остальных катионов.</p> <p>К небольшой порции анализируемого раствора приливают Na₂CO₃, осадок отфильтровывают и фильтрат нейтрализуют соляной кислотой и кипятят (для удаления из него CO₂). Из нейтрализованного фильтрата, содержащего только AsO₄³⁻ или AsO₃³⁻, открывают мышьяк (см. стр. 272): а) восстановлением его до AsH₃ (открытие AsO₄³⁻ и AsO₃³⁻), б) магниальной смесью</p>

№ операции	Открываемые катионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора объемом 0,5 — 1,0 мл или из отдельных капель при капельном методе)
		<p>(открытие $\text{AsO}_4^{'''}$), в) молибденовой жидкостью в присутствии небольшого количества SnCl_2 (открытие $\text{AsO}_4^{'''}$)¹, г) сероводородом в солянокислой среде (открытие $\text{AsO}_4^{''}$ и $\text{AsO}_3^{''}$), д) раствором йодистого калия в солянокислой среде (открытие $\text{AsO}_4^{''}$) или йода (открытие $\text{AsO}_3^{''}$).</p> <p>Примечание. Ионы $\text{AsO}_4^{''}$ можно так же открывать из фильтрата от операции 8. Для этого фильтрат, содержащий CrO_4^{2-}, $\text{AsO}_4^{''}$, AlO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_2^{2-}, нейтрализуют соляной кислотой, фильтруют (если при нейтрализации выпадает осадок) и из полученного фильтрата открывают $\text{AsO}_4^{''}$ любой характерной реакцией на этот ион.</p>
11	$\text{Hg}^{''}$ и $\text{Bi}^{'''}$	<p>При отсутствии в растворе катионов сурьмы: на хорошо отполированную алюминиевую, цинковую или железную пластинку наносят каплю HCl и на нее каплю анализируемого раствора; появление под каплей черного или темно-серого пятна — признак наличия в растворе $\text{Hg}^{''}$ или $\text{Bi}^{'''}$, или того и другого вместе.</p> <p>Если в растворе имеются катионы сурьмы, их удаляют путем гидролиза из азотнокислого раствора (см. стр. 299).</p>
12	$\text{Hg}^{''}$	<p>Открываются в присутствии всех катионов капельным методом: а) при помощи йодистого калия (см. стр. 319) и б) хлористого олова в присутствии анилина (см. стр. 321). Катионы двухвалентной ртути сравнительно легко можно выделить из анализируемого раствора. Для этого к отдельной порции раствора приливают равный объем 2—3 н. H_2SO_4, кладут сюда несколько кристаллов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2—3 мин. кипятят. Полученный при этом осадок сульфидов ртути, меди, олова, мышьяка, сурьмы и висмута отфильтровывают, промывают и обрабатывают на фильтре несколько раз нагретым разбавленным раствором HNO_3; в фильтрате — $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.</p> <p>Нерастворившуюся часть осадка, в которой содержится HgS, растворяют в концентрированной азотной кислоте или в царской водке, упаривают, разбавляют водой, фильтруют и из фильтрата открывают $\text{Hg}^{''}$: а) восстановлением до металлической ртути, б) йодистым калием и в) сероводородом (см. стр. 319—320).</p>
13	$\text{Bi}^{'''}$	<p>При отсутствии в растворе катионов сурьмы и ртути катионы $\text{Bi}^{'''}$ открываются из отдельной пробы раствора, без удаления из него других катионов,</p>

¹ Реакцию с молибденовой жидкостью рекомендуется проводить в присутствии «свидетеля», т. е. параллельным действием молибденовой жидкости на разбавленный раствор HCl , к которой добавлено небольшое количество SnCl_2 .

№ операции	Открываемые катионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора объемом 0,5—1,0 мл или из отдельных капель при капельном методе)
		<p>щелочным раствором SnCl_2 (см. стр. 296), а при отсутствии в растворе катионов Fe^{+++}, Cu^{++}, Hg^{++} и Co^{++} роданистым калием или аммонием, а также тиомочевинной (см. стр. 297).</p> <p>Если, однако, указанные катионы в растворе были обнаружены, то для открытия Bi^{+++} их из раствора следует удалить. Для этого к азотнокислomu фильтрату, полученному при операции № 12, путем обработки сульфидов ртути, меди, олова, мышьяка, сурьмы и висмута приливают избыток NH_4OH, осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$ отфильтровывают, промывают разбавленным раствором NH_4OH, и растворяют в HCl или HNO_3. Из полученного раствора открывают Bi^{+++} любой характерной на эти катионы реакцией (см. стр. 295).</p> <p>Катионы висмута можно выделить из раствора путем их дробного осаждения гидролизом. Для этого берут в пробирку 2—3 мл анализируемого раствора, приливают несколько капель H_2O_2 (для окисления Sb^{+++} в Sb^{++++}) и, если раствор содержит осадок, добавляют в него 0,5—1,0-кратный объем HNO_3. После этого раствор нагревают до кипения и разбавляют холодной водой до появления осадка (образование $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), осадок отфильтровывают и фильтрат вновь разбавляют раствором NaCl до появления осадка (образование BiOCl). Этот осадок отфильтровывают, тщательно промывают разбавленным раствором NaCl и на фильтре «окуривают» сероводородом или обливают сероводородной водой. Почернение осадка (образование Bi_2S_3) будет служить признаком наличия катионов висмута.</p>
14	Al^{+++}	<p>Осадок BiOCl можно растворить в азотной кислоте и из полученного раствора открывать Bi^{+++} любой характерной реакцией.</p>
15	Mg^{++}	<p>Открываются так же, как из смеси катионов четвертой группы (см. стр. 282, 284).</p> <p>Первый способ (наиболее точный). К небольшой порции подкисленного соляной кислотой анализируемого раствора приливают равный объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или кладут немного твердого $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и после 2—3-минутного кипячения осторожно приливают сюда раствор Na_2CO_3 до слабощелочной реакции раствора (полнота осаждения). Полученный при этом осадок сульфидов, гидроокисей и карбонатов отфильтровывают, очень тщательно промывают горячей водой и на фильтре обрабатывают раствором NH_4Cl, в результате чего находящийся в осадке $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяется. К полученному, таким образом, аммонийному раствору приливают вначале небольшое количество NH_4OH, затем по каплям Na_2HPO_4 или орто-оксихинолина. Образование белого мелкокристаллического осадка будет указывать на наличие в нем магния.</p>

№ операции	Открываемые катионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора объемом 0,5—1,0 мл или из отдельных капель при капельном методе)
		<p>Второй способ. К небольшой порции анализируемого раствора приливают раствор NH_4OH и, если в нем имеются катионы Mn^{2+} и Fe^{2+}, несколько капель H_2O_2. Затем осадок отфильтровывают, очень тщательно промывают и после обработки его раствором NH_4Cl из полученного аммиачного раствора открывают Mg^{2+} кислым фосфорнокислым натрием или орто-оксихинолином.</p>

в первую очередь, так как одни из них с течением времени переходят в иные формы, другие мешают в дальнейшем открытию последующих катионов и т. д.

Так, например, вначале рекомендуется открывать катионы двухвалентного железа и катионы олова, так как с течением времени первые из них могут полностью окислиться кислородом воздуха до трехвалентного железа, а вторые «стареют», вследствие чего обнаруживаются довольно трудно. Одними из первых открываются также катионы сурьмы, так как в зависимости от наличия или отсутствия их в растворе может несколько измениться методика открытия олова, и т. д.

После открытия катионов олова, сурьмы и двухвалентного железа приступают к открытию тех катионов, которые легко обнаруживаются или в присутствии остальных катионов (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и др.), или после предварительного проведения одной несложной операции выделения их из анализируемого раствора (Cr^{3+} , Cu^{2+} и т. д.).

Такие катионы, как Al^{3+} и Mg^{2+} , приведены в таблице последними, так как открытию их мешают все или почти все катионы и при их выделении из анализируемого раствора необходимо провести не одну предварительную операцию. Кроме того, количество характерных реакций на эти катионы очень ограничено. Поэтому выделение Al^{3+} и Mg^{2+} из раствора следует проводить с особенной тщательностью и четкостью.

Примечание. Если анализируемый раствор содержит осадок, то раствор предварительно обрабатывают соляной кислотой, фильтруют и осадок анализируют отдельно.

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ВСЕХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

§ 43. Предварительные испытания и обработка анализируемого раствора

1. Предварительные испытания. Прежде чем приступить к открытию того или иного катиона из смеси катионов всех аналитических групп, рекомендуется в отдельных пробах (по 0,5 — 1,0 мл) анализируемого раствора произвести ряд предварительных операций (по табл. 21), по результатам которых можно судить о наличии или отсутствии целого ряда катионов.

Таблица 21

Предварительное исследование анализируемого раствора

№ операции	Признаки	Отсутствуют катионы
1	Раствор бесцветный (судить можно об отсутствии указанных ионов ориентировочно)	Cr^{+++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} и, возможно, Fe^{+++}
2	В растворе нет черного или темно-серого осадка	Sn^{++} , совместно с катионами Bi^{+++} , Hg_2^{++} и Hg^{++}
3	Раствор имеет нейтральную реакцию Примечание. Если раствор кислый, в нем могут присутствовать катионы Sb^{+++} , Sb^{+} , Sn^{++} , Sn^{+} , Hg_2^{++} и Hg^{++}	Ионы сурьмы, олова, висмута и ртути
4	От прибавления HCl к отдельной порции раствора осадка не образуется	Ag^+ , Hg_2^{++} и, возможно, Pb^{++}
5	К отдельной порции раствора приливают разбавленную H_2SO_4 — осадка не образуется	Ba^{++} , Sr^{++} , Pb^{++} и, возможно, Ca^{++}
6	Отдельную порцию раствора приливают в щелочной раствор свежеприготовленного SnCl_2 — не образуется черного осадка	Bi^{+++} , Hg_2^{++} и Hg^{++}

2. Обработка анализируемого раствора. Если в анализируемом растворе имеется осадок, то этот осадок может содержать в своем составе: 1) продукты гидролиза сурьмы, олова и висмута, 2) хлориды серебра, свинца и одновалентной ртути, 3) сульфаты бария, стронция, кальция и свинца и 4) гидроокиси большинства катионов четвертой-шестой групп, образовавшиеся в результате взаимодействия этих катионов с продуктами гидролиза солей мышьяковой и мышьяковистой кислоты, если таковые присутствуют в растворе.

В этом случае к раствору приливают небольшое количество разбавленной HNO_3 и нагревают до кипения, в результате чего все гидроокиси, кроме сурьмы и очень незначительной части олова,

переходят в раствор. После такой обработки раствора его фильтруют и полученный осадок и фильтрат (раствор) подвергают анализу отдельно.

§ 44. Анализ осадка из анализируемого раствора

В осадке подлежат открытию: катионы серебра, свинца, одновалентной ртути, бария, стронция, кальция и сурьмы. Для этого используется следующая методика их обнаружения.

Открытие катионов свинца. Осадок на фильтре обрабатывают горячей водой до полного растворения в нем $PbCl_2$ и из этого раствора открывают Pb^{2+} йодистым калием.

Открытие сурьмы. Освобожденный от катионов свинца осадок в течение 3—5 мин. обрабатывают при нагревании небольшим количеством 5—6-нормальной соляной кислоты, фильтруют и фильтрат разбавляют 2—3 объемами холодной воды (реакция гидролиза хлористой сурьмы). Если при этом вновь образуется осадок, его отфильтровывают и проверяют на катионы сурьмы «окуриванием» сероводородом.

Открытие катионов одновалентной ртути и серебра. После удаления из осадка хлорида свинца и гидроокиси сурьмы к нему на фильтре приливают разбавленный раствор NH_4OH . Почернение осадка будет указывать на наличие в нем Hg_2Cl_2 . Затем к аммиачному фильтрату приливают азотной кислоты до слабокислой реакции или йодистого калия. Образование при этом белого осадка или мути (в первом случае), или желтого осадка (во втором) будет служить признаком наличия в нем ионов серебра.

Открытие бария, стронция, кальция и свинца. Эти катионы могут находиться в осадке в виде сульфатов, которые в кислотах нерастворимы. Поэтому их предварительно переводят в карбонаты. Для этого оставшийся на фильтре осадок (после удаления и открытия из него катионов свинца, сурьмы, одновалентной ртути и серебра) переносят в стакан или коническую колбу и подвергают двукратной обработке раствором Na_2CO_3 или K_2CO_3 (см. стр. 247). Полученные карбонаты промывают, растворяют в уксусной кислоте, если нужно, фильтруют и фильтрат анализируют на катионы Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} .

§ 45. Анализ раствора, освобожденного от осадка

В целях большей наглядности и лучшей ориентации в выборе того или иного реактива для обнаружения отдельных ионов в таблице 22 приводятся качественные реакции каждого из них с наиболее распространенными и общепринятыми реактивами.

1. Систематический ход анализа. Открытие катионов первой группы (NH_4^+ , K^+ и Na^+). В связи с тем что первая группа не имеет группового реактива, выделение ее из смеси катионов всех

Качественные реакции катионов с обще

Условные обозначения: Ос.—осадок, окр.—окрашивание, (м)—осадок выпадает
 рается в избытке реактива, гз.—происходит гидролиз с выпадением осадка гидрата
 красный, син.—синий, зел.—зеленый, гол.—голубой, ж.—желтый, сер.—серый,
 новый, кир.—кирпичный, с.-з.—серо-зеленый. Кругочек \bigcirc означает, что из раство-
 реакций катионов отдельных групп.

Катионы Реактивы	Первая группа			Вторая группа			Третья группа			Четвертая		
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺
1. HCl и ее соли	—	—	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	—	—	—	—	—	—
2. H ₂ SO ₄ и ее соли	—	—	—	\bigcirc	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел. ¹	—	—	—
3. KOH и NaOH не в избытке	—	—	—	Ос. бур.	Ос. чер.	Ос. бел.	—	\bigcirc	\bigcirc	Ос. бел.	Ос. с.-з.	Ос. бел.
4. KOH и NaOH в избытке	—	—	—	Ос. бур.	Ос. чер.	—	—	\bigcirc	\bigcirc	—	²	³
5. KOH и NaOH в избытке при кипячении	—	—	—	Ос. бур.	Ос. чер.	—	—	\bigcirc	\bigcirc	—	Ос. с.-з.	³
6. То же в присутствии H ₂ O ₂	—	—	—	То же	То же	—	—	—	—	—	Рас- твор CrO ₄ ²⁻	—
7. NH ₄ OH не в избытке	—	—	—	Ос. бур.	Ос. чер.	Ос. бел.	—	—	—	Ос. бел.	Ос. с.-з.	Ос. бел.
8. NH ₄ OH в избытке	—	—	—	(р)	Ос. чер.	Ос. бел.	—	—	—	Ос. бел.	Ос. с.-з.	(р)
9. NH ₄ OH + NH ₄ Cl	—	—	—	—	Ос. чер.	Ос. бел.	—	—	—	Ос. бел.	Ос. с.-з.	—
10. Na ₂ CO ₃ и K ₂ CO ₃	—	—	—	Ос. ж.	Ос. бур.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. с.-з.	Ос. бел.
11. (NH ₄) ₂ CO ₃ в присутствии NH ₄ OH + NH ₄ Cl	—	—	—	—	Ос. чер.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. с.-з.	—
12. Na ₂ HPO ₄	—	—	—	Ос. ж.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. с.-з.	Ос. бел.
13. Na ₂ HPO ₄ в присутствии NH ₄ OH + NH ₄ Cl	—	—	—	—	Ос. чер.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. с.-з.	Ос. бел.

¹ С растворами CaSO₄ осадок не выпадает.
² В присутствии ионов цинка—осадок.
³ В присутствии ионов хрома—осадок.
⁴ Fe³⁺ осадка не образует.

принятыми в анализе реактивами

медленно или через некоторое время, при стоянии раствора, (р)—осадок раство-
оxygen, бел.—белый, бур.—бурый или бурущий на воздухе, чер.—черный, кр.—
ф.—фиолетовый, роз.—розовый, ор.—оранжевый, карм.—карминовый, мал.—мали-
ров с концентрацией выше 1% выпадает осадок. Состав осадков см. выше—таблицы

группа		Пятая группа						Шестая группа				
	Sn ⁺⁺ , Sn ⁺⁺⁺	As ⁺⁺⁺ , As ⁺⁺⁺⁺	Sb ⁺⁺⁺ , Sb ⁺⁺⁺⁺	Bi ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Co ⁺⁺
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ос. бел.	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бур.	Ос. бур.	Ос. бел.	Ос. гол.	Ос. ж.	Ос. бел.	Ос. зел.	Ос. син.
	—	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бур.	Ос. бур.	Ос. бел.	Ос. гол.	Ос. ж.	Ос. бел.	Ос. зел.	Ос. роз.
	—	—	—	Ос. бел.	Ос. бур.	Ос. бур.	Ос. бел.	Ос. гол.	Ос. ж.	Ос. бел.	Ос. зел.	Ос. роз.
	Sn ⁺⁺ — в Sn ⁺⁺⁺	As ⁺⁺⁺ — в As ⁺⁺⁺⁺	Ос. бел.	То же	То же	То же	То же	Ос. чер.	То же	То же	То же	Ос. син.
	Ос. бел.	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бур.	Ос. бур.	Ос. бел.	Ос. син.	Ос. ж.	Ос. бел.	Ос. зел.	Ос. син.
	Ос. бел.	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бур.	Ос. бур.	Ос. бел.	(р)	(р)	(р)	(р)	—
	Ос. бел.	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бур. ⁴	—	—	—	—	—	—	—
	Ос. бел.	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бур.	Ос. бур.	Ос. бел.	Ос. зел.	Ос. бур.	Ос. бел.	Ос. зел.	Ос. син.
	Ос. бел.	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бур.	Ос. бур.	—	—	—	—	—	—
	Ос. бел.	—	гз.	Ос. бел.	Ос. бур.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. гол.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. зел.	Ос. ф.
	Ос. бел.	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. ж.	Ос. бел.	Ос. бел.	—	—	—	—	—

Катионы Реактивы	Первая группа			Вторая группа			Третья группа			Четвертая		
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺
14. Na ₂ HPO ₄ присутствии CH ₃ COOH	—	—	—	—	Ос. бел.	Ос. бел.	—	—	—	Ос. бел.	—	—
15. K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	—	—	Ос. бел.	Ос. ж.	Ос. бел.	—	—	— ¹	—	—	Ос. бел.
16. K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	—	—	Ос. ор.	Ос. зел.	Ос. зел.	—	—	—	—	—	Ос. ж.
17. K ₂ CrO ₄	—	—	—	Ос. кр.	Ос. кр.	Ос. ж.	Ос. ж.	Ос. ж.	—	—	Ос. ж.	Ос. ж.
18. KJ	—	—	—	Ос. ж.	Ос. зел.	Ос. ж.	—	—	—	—	—	—
19. (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	—	—	—	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	—	—	—
20. KH ₂ SbO ₄	Ос. бел.	—	—	—	Ос. ж.	Ос. бел.	Ос. бел. (м)	Ос. бел. (м)	Ос. бел. (м)	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.
21. Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	—	Ос. ж.	Ос. ж.	Ос. ж.	Ос. сер.	Ос. ж.	—	—	—	—	—	—
22. H ₂ S в соляно- кислой среде	—	—	—	Ос. чер.	Ос. чер.	Ос. чер.	—	—	—	—	—	—
23. H ₂ S в нейтр. или уксусно- кислой среде	—	—	—	Ос. чер.	Ос. чер.	Ос. чер.	—	—	—	—	—	Ос. бел.
24. Окислители	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Рас- твор CrO ₄ ²⁻	—
25. SnCl ₂	—	—	—	Ос. бел.	Ос. сер.	Ос. бел.	—	—	—	—	—	—
26. Разбавление раствора водой	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27. KCNS и NH ₄ CNS	—	—	—	Ос. бел.	Ос. чер.	—	—	—	—	—	—	—

¹ В присутствии NH₄Cl при нагревании выпадает белый осадок.

² Трехвалентное железо Fe³⁺ образует темно-синий осадок, а двухвалент

³ Двухвалентное железо Fe²⁺ дает темно-синий осадок, а трехвалентное Fe³⁺—

⁴ В избытке реактива осадок легко растворяется.

⁵ Двухвалентное железо дает бурый осадок, трехвалентное—осадка не

⁶ Двухвалентное железо окраски не дает.

группа			Пятая группа					Шестая группа				
	Sn ^{··} , Sn ^{····}	As ^{····} , As ^{·····}	Sb ^{····} , Sb ^{·····}	Bi ^{····}	Fe ^{··} , Fe ^{····}	Mn ^{··}	Mg ^{··}	Cu ^{··}	Hg ^{··}	Cd ^{··}	Ni ^{··}	Co ^{··}
	Ос. бел.	—	—	Ос. бел.	Ос. ж.	—	—	—	—	—	—	—
	гз.	—	гз.	Ос. бел.	Ос. син. ²	Ос. бел.	— ¹	Ос. кр.	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. зел.	Ос. зел.
	гз.	—	гз.	Ос. бур.	— ³	Ос. бур.	—	Ос. бур.	Ос. ж.	Ос. зел.	Ос. бур.	Ос. кр.
	гз. (м)	—	гз. (м)	Ос. ж.	Ос. бур.	—	—	Ос. кор.	Ос. ж.	Ос. ж.	—	Ос. бур.
	—	—	гз. (м)	Ос. чер. ⁵	—	—	—	Ос. бел.	Ос. кр. ⁴	—	—	—
	гз. (м)	—	гз. (м)	Ос. бел.	—	—	—	Ос. бел.	—	Ос. бел.	—	—
	гз.	Ос. бел.	гз.	гз.	Ос. бел.	Ос. бел. (м)	Ос. бел. (м)	Ос. бел.	Ос. бел.	Ос. бел.	—	—
	гз.	—	гз. (м)	Ос. бел.	— ⁵	—	—	—	—	—	—	—
	Ос. ж.	Ос. ж.	Ос. ор.	Ос. чер. ⁴	—	—	—	Ос. чер.	Ос. чер.	Ос. ж.	—	—
	Ос. ж.	—	Ос. ор.	Ос. чер.	—	—	—	Ос. чер.	Ос. чер.	Ос. ж.	Ос. чер.	Ос. чер.
	Sn ^{····} в Sn ^{····}	As ^{····} в As ^{····}	Sb ^{····} в Sb ^{····}	—	Fe ^{····} в Fe ^{····}	Mn ^{··} в MnO ₄ ['] или MnO ₂	—	—	—	—	—	Co ^{··} в Co ^{····}
	—	—	Sb ^{····} в Sb ^{····}	Ос. чер.	e ^{····} в Fe ^{····}	—	—	—	Ос. сер.	(р)	—	—
	гз.	—	гз.	гз.	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	гз. (м)	ж. окр.	Кро- ваво- кр. окр. ⁶	—	—	Ос. чер.	(р)	—	—	Син. окр.

ное Fe^{··}—белый осадок.
осадка не образует.

образует.

Катионы Реактивы	Первая группа			Вторая группа			Третья группа			Четвертая		
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺
28. (NH ₄) ₂ · [Hg(CNS) ₄]	—	—	—	Ос. бел.	—	Ос. бел.	—	—	—	—	—	Ос. бел.
29. (NH ₄) ₂ MoO ₄ или (NH ₄) ₃ PO ₄ · ·12 MoO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30. Ализарин	—	—	—	—	—	—	Лак мал.	Лак мал.	Лак мал.	Лак кр.	Ос. ор.	Ос. ф.
31. Металлические Al, Zn, Fe	—	—	—	Ос. чер.	Ос. сер.	Ос. сер.	—	—	—	—	—	—
32. Металличе- ская медь	—	—	—	Ос. чер.	Ос. сер.	Ос. сер.	—	—	—	—	—	—
33. Окрашивание пламени го- релки	ж.	ф.	—	—	—	гол.	ж.- зел.	карм.	кир.	—	—	—

аналитических групп при кислотно-щелочной систематике не представляется возможным. Поэтому указанные катионы (NH₄⁺, K⁺ и Na⁺) открываются из общего раствора дробным методом, как это указано в таблице 15; первыми из них открываются катионы аммония.

Выделение и открытие катионов группы соляной кислоты: Pb²⁺, Ag⁺ и Hg₂²⁺. К анализируемому раствору приливают разбавленную соляную кислоту до полноты осаждения, полученный осадок хлоридов серебра, свинца и одновалентной ртути отфильтровывают и анализируют, как указано в гл. III, § 14.

Примечание. Если концентрация катионов свинца в растворе незначительная, то они с соляной кислотой могут не выпасть в осадок, так как растворимость PbCl₂ сравнительно велика. Поэтому в случае необнаружения указанных катионов в осадке хлоридов их следует открывать также в осадке сульфатов второй группы вместе с Ba²⁺, Sr²⁺ и Ca²⁺.

Выделение и открытие катионов группы серной кислоты: Ba²⁺, Sr²⁺ и Ca²⁺. К фильтрату от хлоридов свинца, серебра и одновалентной ртути приливают разбавленную H₂SO₄ и в течение 5 — 10 мин. нагревают до 70 — 80° С (лучше на водяной бане). Затем осадок сульфатов бария, стронция, кальция и свинца из горячего раствора отфильтровывают, промывают до полноты удаления SO₄²⁻ (проба промывной воды с BaCl₂) и переводят сульфаты указанных металлов в карбонаты (см. стр. 247). Раство-

группа		Пятая группа						Шестая группа				
Sn ^{··} , Sn ^{····}	As ^{···} , As ^{····}	Sb ^{···} , Sb ^{····}	Bi ^{···}	Fe ^{··} , Fe ^{···}	Mn ^{··}	Mg ^{··}		Cu ^{··}	Hg ^{··}	Cd ^{··}	Ni ^{··}	Co ^{··}
гз.	—	гз.	—	Крова- во-кр. окр. ¹	Ос. бел.	—		Ос. зел.	—	—	Ос. зел.	Ос. ф.
Sn ^{··} = с = син.	AsO ^{'''} ₄ ос. ж.	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—
окр. р-ра. Лак ж.	—	Лак роз. ²	Лак ф.	Лак. ф.	Лак кор. ²	Лак кор. ²		—	—	Ос. бур.	—	Лак. ж.
—	—	Ос. чер.	Ос. чер.	—	—	—		Ос. красн.	Ос. сер.	—	—	—
—	—	То же	То же	—	—	—		—	Ос. сер.	—	—	—
—	гол.	гол.	зел.	—	—	—		зел.- гол-	—	—	—	—

рив последние в уксусной кислоте, полученный раствор подвер-
гают анализу на Ba^{··}, Sr^{··}, Ca^{··} и Pb^{··}.

Примечание. Если концентрация катионов кальция в растворе не-
значительна, то они с серной кислотой могут не образовать осадка, так как
растворимость CaSO₄ сравнительно велика. В таком случае все катионы Ca^{··}
останутся в фильтрате. Для их обнаружения к небольшой порции фильтрата
от сульфатов приливают равный объем спирта или ацетона. При наличии
в фильтрате Ca^{··} выпадает кристаллический осадок CaSO₄.

Открытие Ca^{··} из фильтрата можно также произвести следующим образом.
Берут две небольшие порции фильтрата и к одной из них приливают раствор
K₄[Fe(CN)₆], к другой K₂CrO₄. Затем полученные осадки тяжелых металлов
отфильтровывают и к обоим фильтратам приливают щавелевокислый аммоний.
При наличии в растворе Ca^{··} в обоих случаях выпадает белый кристалли-
ческий осадок CaC₂O₄.

Выделение и открытие катионов группы щело-
чей. Фильтрат от сульфатов бария, стронция, кальция и свинца
нейтрализуют едкой щелочью, наполовину упаривают и анализи-
руют по схеме, приведенной в таблице 19. Следует при этом
учесть, что при обнаружении в растворе катионов кальция они
в небольшой концентрации (в пределах растворимости CaSO₄) также
будут находиться в этой группе. Однако по приведенной схеме

¹ Двухвалентное железо окраски не дает.
² Выпадает очень медленно.

Дробное открытие катионов из смеси всех аналитических групп

Открываемые катионы	Способ открытия
NH_4^+ , K^+ , Na^+ Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	<p>Открываются, как указано в таблице 15.</p> <p>К небольшой порции анализируемого раствора приливают разбавленную HCl, полученный при этом осадок хлоридов серебра, свинца и одновалентной ртути отфильтровывают и из осадка открывают Ag^+, Pb^{2+} и Hg_2^{2+}, как указано при описании систематического хода анализа катионов второй группы (см. гл. III, § 14, стр. 230).</p> <p>При недостаточной концентрации ионов свинца в анализируемом растворе они могут не выпасть в осадок от соляной кислоты в виде PbCl_2. В таком случае их следует открывать следующим образом.</p> <p>К небольшой порции анализируемого раствора приливают избыток раствора йодистого калия, который осаждает из раствора только катионы второй группы и меди (см. табл. 22). Осадок фильтруют, промывают небольшой порцией холодной воды, а затем обрабатывают на фильтре горячей водой (растворение PbJ_2). По охлаждении полученного раствора из него выпадает характерный золотистого цвета осадок йодистого свинца.</p>
Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	<p>К 5—6 мл раствора приливают равный объем разбавленной серной кислоты, 5—10 мин. нагревают до $80-70^\circ$ и полученный осадок BaSO_4, SrSO_4 и CaSO_4 (а также PbSO_4, если в растворе присутствуют катионы свинца) отфильтровывают и промывают. Затем этот осадок переводят в карбонаты, растворяют в уксусной кислоте и в полученном уксуснокислом растворе после доосаждения из него Pb^{2+} йодистым калием открывают Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+}, как это указано в главе IV, § 19 (см. стр. 242, «Дробный ход анализа»).</p> <p>Кроме того, катионы Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+} можно выделить из анализируемого раствора следующим образом.</p> <p>К 5—6 мл анализируемого раствора приливают едкую щелочь и полученный при этом осадок отфильтровывают. Фильтрат нейтрализуют соляной или уксусной кислотами, «доосаждают» из него катионы четвертой группы (амфотерные) раствором NH_4OH, снова фильтруют и в этом фильтрате открывают Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+}, как указано в таблице 15.</p> <p>Каждый из катионов Ba^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+} можно обнаруживать также и из отдельных порций анализируемого раствора следующими способами.</p> <p><i>Катионы бария.</i> К небольшой порции анализируемого раствора приливают едкую щелочь и нагревают до кипения (для осаждения могущих быть в растворе катионов Sr^{2+}). Затем полученный осадок гидроокисей отфильтровывают и к фильтрату приливают уксусную кислоту до явного запаха последней. Если в растворе были обнаружены катионы Pb^{2+}, то добавляют сюда же неболь-</p>

Открываемые катионы	Способ открытия
<p data-bbox="105 277 347 316">Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}</p> <p data-bbox="86 1350 382 1487">Катионы четвертой-шестой групп (группы щелочей)</p>	<p data-bbox="428 277 1366 454">шое количество сероводородной воды (для доосаждения Pb^{++}). Если при этом образуется осадок PbS, его отфильтровывают и к вновь полученному фильтрату приливают K_2CrO_4. Образование при этом желтого осадка будет являться признаком наличия в растворе катионов Ba^{++}.</p> <p data-bbox="428 454 1366 897"><i>Катионы стронция.</i> Небольшую порцию анализируемого раствора нейтрализуют едкой щелочью (если раствор имеет кислую реакцию) до появления слабой мути, после чего приливают сюда уксусную кислоту и K_2CrO_4. Затем осадок $PbCrO_4$, $BaCrO_4$ и других хроматов в течение 10—15 мин. нагревают (лучше на водяной бане) и отфильтровывают. К фильтрату приливают гипсовую воду и снова в течение 5—10 мин. нагревают. При наличии в фильтрате Sr^{++} из него при этом выпадает (очень медленно) осадок $SrSO_4$. Для проверки осадок $SrSO_4$ испытывают на окрашивание пламени горелки, которое в присутствии стронция приобретает карминово-красную окраску.</p> <p data-bbox="428 897 1366 1350"><i>Катионы кальция.</i> К порции анализируемого раствора приливают едкую щелочь и полученный при этом осадок гидроокисей тяжелых металлов отфильтровывают. К фильтрату приливают серную кислоту до явно кислой реакции, затем раствор NH_4OH до нейтральной или слабощелочной реакции и в течение 3—5 мин. нагревают до кипения (для полноты осаждения $BaSO_4$, $PbSO_4$ и $SrSO_4$). Образовавшийся осадок сульфатов отфильтровывают, фильтрат делят на две части и к одной из них приливают щавелевокислый аммоний, к другой — спирт или ацетон. При наличии в растворе Ca^{++} в обоих случаях выпадают белые кристаллические осадки CaC_2O_4 или соответственно $CaSO_4$.</p> <p data-bbox="428 1350 1366 1425">Все катионы группы щелочей открываются, как указано в таблице 20 (стр. 339).</p> <p data-bbox="428 1425 1366 1878">Если в растворе были обнаружены катионы группы соляной и серной кислот (Ag^+, Pb^{++}, Ba^{++} и т. д.), то при открытии катионов Hg^{++} (методом, описанным в таблице 20) из раствора должны быть удалены катионы Hg_2^{++}. При открытии Al^{+++} необходимо полностью удалить из раствора катионы Ba^{++}, Sr^{++} и Ca^{++}. Открытию мышьяка сероводородом и йодистым калием, а также обнаружению Zn^{++} мешают катионы свинца. Поэтому прежде чем приступить к открытию катионов группы щелочей, к раствору рекомендуется прилить небольшое количество разбавленной HCl и H_2SO_4 и полученный при этом осадок $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $CaSO_4$ отфильтровать.</p> <p data-bbox="428 1878 1366 2054">Следует отметить, что все остальные катионы (кроме указанных Hg^{++}, AsO_4^{--}, Al^{+++} и Zn^{++}) могут быть обнаружены методом, описанным в таблице 20, и без удаления из анализируемого раствора катионов группы серной и соляной кислот.</p>

анализа они в такой концентрации не мешают открытию катионов группы щелочей.

Примечание. Катионы кальция мешают открытию алюминия ализарином. Однако при растворении осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (в составе которого будет и CaCO_3) в соляной кислоте и последующей обработке полученного раствора аммиаком и хлористым аммонием (NH_4OH и NH_4Cl) катионы Ca^{++} останутся в фильтрате с катионами $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$.

2. Дробный ход анализа. Дробные реакции для открытия каждого вида катионов из смеси всех аналитических групп дробными реакциями приведены в таблице 23.

Из всех катионов наиболее трудно обнаруживаются катионы бария, стронция и кальция, так как для их открытия служат исключительно общеаналитические реакции (отношение к SO_4^{--} - и CrO_4^{--} -ионам), которые к тому же по своему внешнему эффекту недостаточно характерны. Поэтому выделение этой группы катионов из анализируемого раствора должно быть проведено особенно тщательно.

Как уже отмечалось выше (стр. 343), по тем же причинам с особой четкостью должны быть проведены операции по выделению из анализируемого раствора катионов Al^{+++} и Mg^{+} .

ГЛАВА IX

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ

§ 46. Основы качественного анализа анионов

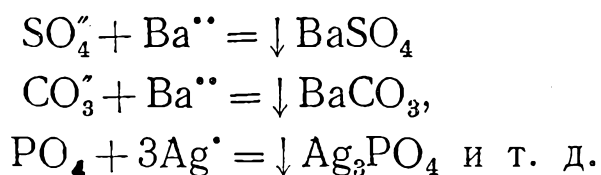
Открытие анионов основано на тех же принципах, что и открытие катионов, а именно: каждый вид анионов с определенными реактивами образует такие новые химические соединения, которые можно легко обнаружить по их внешним признакам. Так же как и для катионов, на анионы имеются и общеаналитические и специфические реакции. Отличительной особенностью анионов является то, что систематического хода анализа для их открытия не имеется и в практике лабораторных работ они обнаруживаются дробными реакциями.

Для того чтобы иметь возможность устанавливать наличие или отсутствие той или иной группы анионов в анализируемом растворе, все они делятся на определенные аналитические группы.

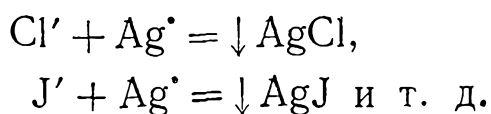
По наиболее распространенной классификации, основанной на реакциях обменного разложения, все анионы делятся на три аналитические группы¹.

¹ В данном учебном пособии рассматриваются только те анионы, которые охватываются программой курса аналитической химии для педагогических

К первой группе анионов относятся те из них, которые с хлористым или азотнокислым барием в *нейтральной среде* образуют осадки. Сюда относятся: сульфат-, сульфит-, фосфат-, карбонат- и силикат-ионы ($\text{SO}_4^{''}$, $\text{SO}_3^{''}$, $\text{PO}_4^{'''}$, $\text{CO}_3^{''}$ и $\text{SiO}_3^{''}$):



Ко второй группе относятся анионы, образующие осадок с азотнокислым серебром в *азотнокислой среде*: хлор-, бром-, йод- и сульфид-ионы (Cl^+ , Br^+ , J^+ и $\text{S}^{''}$):



К третьей группе относятся те анионы, которые с азотнокислым или хлористым барием, а также с азотнокислым серебром осадка не образуют; эти анионы группового реактива не имеют: нитрат-, нитрит- и ацетат-ионы (NO_3^+ , NO_2^+ и CH_3COO^+).

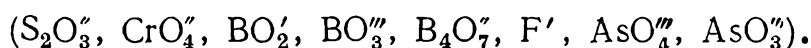
Наряду с первой классификацией анионов имеется и вторая их классификация, основанная на их окислительных свойствах по отношению к J^+ -ионам и восстановительных — по отношению к $\text{MnO}_4^{'}$ -ионам. При этой классификации все анионы делятся тоже на три группы.

Первую группу анионов по этой классификации составляют те из них, которые окисляют йод-ионы в кислой среде до свободного йода. К этой группе анионов относятся нитрит-ионы; они называются *ионами-окислителями*¹.

Вторую группу анионов составляют те из них, которые в кислой среде восстанавливают перманганат-ионы и тем самым обесцвечивают раствор. Сюда относятся: $\text{SO}_3^{''}$ -, $\text{S}^{''}$ -, NO_2^+ -, J^+ -, Br^+ - и при некоторых условиях Cl^+ -ионы; эти ионы носят название *ионы-восстановители*.

К третьей группе относятся те анионы, которые в слабо и умеренно кислой среде не проявляют окислительно-восстановительных свойств по отношению к J^+ - и $\text{MnO}_4^{'}$ -ионам; сюда относятся: $\text{PO}_4^{'''}$ -, $\text{CO}_3^{''}$ -, $\text{SiO}_3^{''}$ -, CH_3COO^+ -, $\text{SO}_4^{''}$ - и Cl^+ -ионы.

институтов. Из анионов, не включенных в эту программу, к первой группе относятся также тиосульфат-, хромат-, борат-, фторид-, арсенат- и арсенит-ионы



¹ К ионам-окислителям относятся также ионы $\text{CrO}_4^{''}$, $\text{AsO}_4^{''}$ и другие анионы, изучение которых по программе педвузов не предусмотрено ($\text{CrO}_4^{''}$ и $\text{AsO}_4^{''}$ изучаются только при открытии катионов).

§ 47. Общеаналитические реакции анионов

Общеаналитические реакции анионов приведены в таблице 24. Для химического анализа важнейшими из этих реакций являются:

- 1) взаимодействие хлористого бария с сульфат-ионами,
- 2) взаимодействие серной кислоты со всеми анионами за исключением SiO_3^{2-} - и PO_4^{3-} -ионов,

Общеаналитические реак

Реактивы	Анионы				
	I группа: групповой реактив BaCl_2 в нейтральном растворе				
	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
1. BaCl_2 в нейтральной среде	Белый осадок BaSO_4	Белый осадок BaSO_3	Белый осадок BaCO_3	Белый осадок BaSiO_3	Белый осадок BaHPO_4
2. BaCl_2 в кислой среде	То же	—	—	— ¹	—
3. AgNO_3 в азотнокислой среде	—	—	—	— ¹	—
4. AgNO_3 в нейтральной среде	Белый осадок ² Ag_2SO_4	Белый осадок Ag_2SO_3	Белый осадок Ag_2CO_3	Белый осадок Ag_2SiO_3	Желтый осадок $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)$
5. Серная кислота (разбавленная, 2—3 н.)	—	Выделение SO_2	Выделение CO_2	Белый осадок $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—
6. Серная кислота концентрированная	—	То же	То же	—	—
7. KJ в сернокислой среде	—	—	—	—	—
8. Раствор J_2	—	Обесцвечивание раствора J_2	⁵	⁵	—
9. KMnO_4 в сернокислой среде	—	Обесцвечивание KMnO_4	—	—	—

¹ Из концентрированных растворов выпадает осадок $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

² Выпадает только из концентрированных растворов.

³ При концентрации $\text{CH}_3\text{COO}'$ - и Ag' -ионов выше 0,1 г-мол/л выпадает осадок.

⁴ Образуется только при действии H_2SO_4 на сухие соли или очень концентри

⁵ При значительных концентрациях углекислых и кремнекислых солей калия, условиях вследствие гидролиза указанных солей в растворе накапливается доста соответственно, KJO).

- 3) взаимодействие в кислой среде анионов-восстановителей с KMnO_4 и анионов-окислителей с KJ ,
 4) реакция йода с $\text{SO}_3^{''}$ - и $\text{S}^{''}$ -ионами и, наконец,
 5) образование солей серебра галоидоводородных кислот.
 Эти реакции широко используются в практике обнаружения анионов, так как многие из них при определенных условиях становятся специфическими.

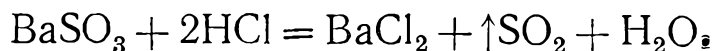
Т а б л и ц а 24

ции анионов

Анионы						
II группа: групповой реактив AgNO_3 в присутствии HNO_3				III группа: группового реактива не имеет		
Cl'	Br'	J'	S''	NO_3'	NO_2'	$\text{CH}_3\text{COO}'$
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Белый осадок AgCl	Светло-желтый осадок AgBr	Желтый осадок AgJ	Черный осадок Ag_2S	—	—	— ³
То же	То же	То же	То же	—	—	— ³
—	—	—	Выделение H_2S	—	Выделение NO_2	Образование CH_3COOH
Выделение HCl	Выделение HBr и Br_2	Выделение J_2	То же	Образование ⁴ NO_2	То же	То же
—	—	—	—	—	Выделение J_2	—
—	—	—	Обесцвечивание раствора J_2	—	—	—
Обесцвечивание KMnO_4	Обесцвечивание KMnO_4 и появление окраски Br_2	Обесцвечивание KMnO_4 и появление окраски J_2	Обесцвечивание KMnO_4	—	Обесцвечивание KMnO_4	—

уксуснокислого серебра CH_3COOAg .
 рованные растворы солей азотной кислоты.
 и натрия происходит обесцвечивание раствора J_2 , так как при этих
 точное количество едкой щелочи, которая с J_2 образует гипойодид (NaJO или,

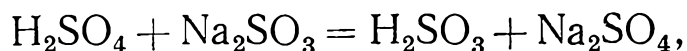
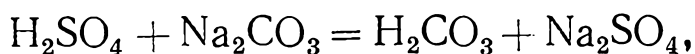
1. Хлористый или азотнокислый барий в нейтральной среде со всеми анионами первой группы образует осадок бариевых солей. Все эти соли за исключением BaSO_4 легко растворяются в азотной и соляной кислотах, причем BaCO_3 и BaSO_3 с выделением соответствующих газов:



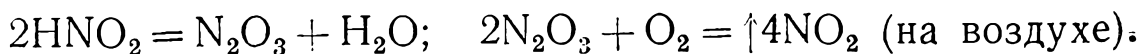
Сернокислый барий в кислотах не растворяется. Это характерное свойство BaSO_4 используется для обнаружения ионов SO_4^{2-} . Таким образом, если к анализируемому раствору прилить вначале соляной или азотной кислоты, затем раствора BaCl_2 , то образование осадка будет указывать на наличие в анализируемом растворе ионов SO_4^{2-} . Если же к нейтральному анализируемому раствору прилить вначале BaCl_2 , а затем к образовавшемуся осадку — соляной или азотной кислоты, то нерастворимость части осадка указывает на наличие в нем BaSO_4 , а выделение газа будет служить признаком того, что в растворе были ионы CO_3^{2-} или SO_3^{2-} или те и другие вместе.

Аналогично хлористому барию со всеми катионами первой группы взаимодействует также уксуснокислый свинец $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Получающийся при этом сернокислый свинец в кислотах нерастворим, но в отличие от BaSO_4 легко растворяется в концентрированных щелочах и сравнительно легко при нагревании в концентрированных аммонийных солях уксусной, винной и лимонной кислот. При этом в первом случае образуются плюмбиты, во втором — растворимые комплексные соли¹.

2. Разбавленная серная кислота разлагает соли более слабых кислот с образованием свободной слабой кислоты:

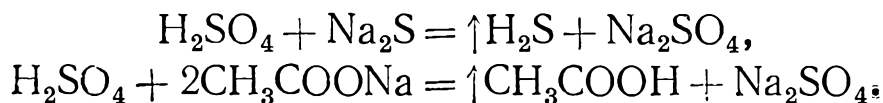


При этом те из кислот, которые являются нестойкими, тотчас же разлагаются с выделением соответствующего ангидрида в виде свободного газа; к ним относятся угольная, сернистая и азотистая кислоты:

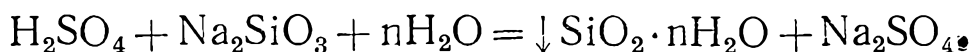


¹ Точный состав этих солей не установлен.

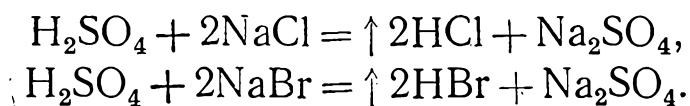
Некоторые кислоты, обладая сравнительно высокой летучестью, придают раствору специфический, присущий этим кислотам запах (сероводородная и уксусная кислоты):



Кремниевая кислота, выделяющаяся при разложении ее солей, образует белый, студенистый осадок:

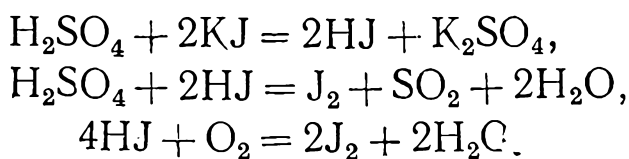


Концентрированная серная кислота разлагает, кроме того, соли галоидоводородных кислот, а также сухие соли или очень концентрированные растворы солей азотной кислоты с образованием соответствующих свободных кислот. При этом в зависимости от свойств образовавшейся кислоты наблюдается и соответствующий внешний эффект. Так, например, соляная и бромистоводородная кислоты как более летучие, чем H_2SO_4 , при нагревании будут выделяться в виде свободного хлористого или соответственно бромистого водорода, с удушливым запахом:

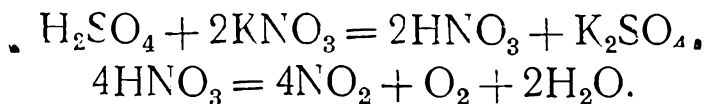


В случае Br' -ионов наряду с выделением HBr значительное количество этих ионов окисляется концентрированной серной кислотой до свободного брома, который окрашивает раствор в буро-коричневый цвет. Следовательно, при нагревании раствора бромидов с концентрированной серной кислотой из раствора будет выделяться смесь газов (HBr и Br_2).

Йодистоводородная кислота концентрированной серной кислотой, а также кислородом воздуха легко окисляется до свободного йода, который окрашивает раствор в красно-коричневый цвет и при нагревании этого раствора выделяется в виде фиолетовых паров:

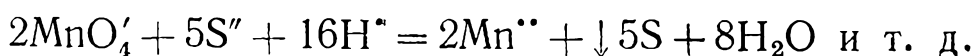
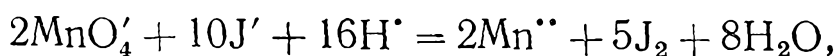
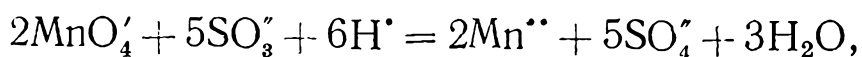
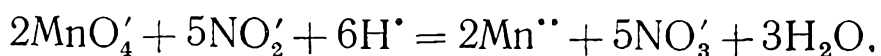


Свободная азотная кислота, образовавшаяся при взаимодействии сухих или очень концентрированных растворов ее солей с серной кислотой, будет разлагаться с выделением бурых паров NO_2 :



Отмеченные характерные особенности различных кислот (H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , CH_3COOH , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, HJ), образующихся при взаимодействии их солей с серной кислотой, используются для обнаружения соответствующих им анионов.

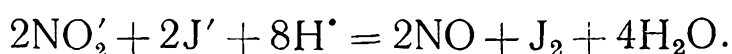
3. **Перманганат-ионы MnO_4'** , обладающие в кислой среде очень высоким окислительным потенциалом (1,52 в, см. приложение, табл. 8), нитрит-, галогид-, сульфит- и сульфид-ионами восстанавливаются до двухвалентного марганца:



Следовательно, марганцовокислый калий в присутствии указанных ионов в кислой среде будет обесцвечиваться. Наиболее легко восстановление MnO_4' , а следовательно, и обесцвечивание растворов перманганата протекает с SO_3'' -ионами, так как разность окислительно-восстановительных потенциалов систем: MnO_4'/Mn^{++} и SO_3''/SO_4'' очень большая ($\Delta E = 1,72$ в). Наиболее медленно этот процесс протекает с растворами Cl' -ионов ($\Delta E = 0,12$ в)¹.

Эти отличительные свойства ионов-восстановителей используются для их обнаружения в растворах.

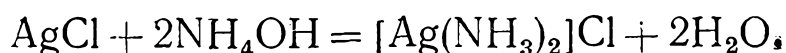
4. **Йод-ионы**, обладая окислительным потенциалом +0,54 в, нитрит-ионами в кислой среде ($E_{NO_2'/NO} = +0,98$ в) легко окисляются до свободного йода, который окрашивает раствор в красно-коричневый цвет:



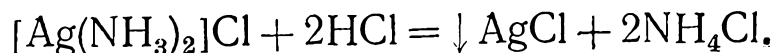
5. **Азотнокислое серебро** в азотнокислой среде со всеми галогид-ионами образует соответствующие осадки:



Хлорид серебра $AgCl$ белого цвета, легко переходит в растворимую комплексную соль под действием раствора NH_4OH :



При подкислении аммиачного раствора серебра последнее снова выпадает в осадок $AgCl$ (см. стр. 232):



Бромистое серебро $AgBr$ имеет очень слабую, желтоватую окраску; под действием раствора NH_4OH растворяется в незначительной степени (в 320 раз меньше, чем $AgCl$).

Йодистое серебро AgJ желтого цвета; с раствором NH_4OH растворимой комплексной соли не образует.

¹ В разбавленных растворах соляной кислоты и ее солей процесс обесцвечивания $KMnO_4$ практически не наблюдается.

Отношение галоидных соединений серебра к раствору аммиака широко используется при обнаружении галоид-ионов из их растворов (см. стр. 232).

§ 48. Специфические реакции анионов ¹

1. Реакции сульфит-ионов (SO_3^-). Общераспространенных специфических реакций на сульфат-ионы не имеется. Поэтому они обычно открываются из растворов путем взаимодействия их с хлористым барием или уксуснокислым свинцом (см. стр. 358).

2. Реакции сульфит-ионов (SO_3^-). Общеупотребительной реакцией на SO_3^- -ионы является обесцвечивание ими водных растворов KMnO_4 и J_2 ².

Этой реакции при открытии SO_3^- -ионов мешают: с KMnO_4 — все галоид-ионы (в особенности J' - и Br' -ионы), сульфид- и нитрит-ионы, а с раствором йода — только S'' -ионы. Однако галоид- и сульфид-ионы легко удаляются из раствора осаждением их азотнокислым серебром или свинцом; нитрит-ионы при этом не осаждаются.

Кроме того, соли сернистой кислоты можно разложить серной или соляной кислотой с выделением сернистого газа SO_2 , который легко обнаруживается по обесцвечиванию тех же веществ (KMnO_4 , J_2 или фуксина). Для этого в одну пробирку наливают раствор сульфита, в другую — очень слабый раствор KMnO_4 или насыщенный водный раствор J_2 с несколькими каплями крахмала. Затем к раствору сульфита приливают разбавленную серную кислоту и обе пробирки соединяют U-образной трубкой (рис. 23). При слабом нагревании пробирки из раствора выделяется сернистый газ, который, проходя через раствор KMnO_4 или J_2 , его обесцвечивает. Вместо растворов перманганата и йода можно пользоваться также полоской фильтровальной бумаги, смоченной раствором J_2 и крахмалом; при разложении сульфита кислотой эту бумажку следует держать над пробиркой. При этом способе открытию SO_3^- -ионов мешают только нитритионы.

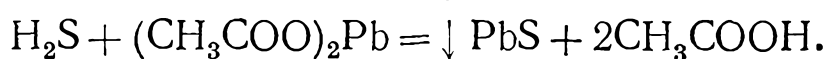
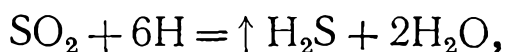
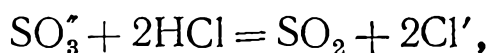
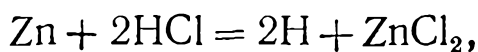
Таким образом, указанными реакциями определение SO_3^- -ионов в присутствии NO_2^- -ионов невозможно. В целях отделения их друг от друга SO_3^- -ионы осаждают хлористым или азотнокислым барием (или стронцием), осадок отфильтровывают и из него уже выделяют SO_2 (действием серной кислоты).

При отсутствии в растворе S'' -ионов сульфит-ионы (SO_3^-) легко обнаруживаются восстановлением их до сероводорода. Для этого к раствору, содержащему SO_3^- -ионы, приливают разбавленную (2 н.) соляную кислоту, кладут сюда 1—2 кусочка гранулированного цинка и нагревают. Из раствора выделяется сероводород, который

¹ Не следует забывать, что многие общепроаналитические реакции при определенных условиях могут стать специфическими (см. стр. 195).

² Вместо KMnO_4 и J_2 можно пользоваться также 0,025-процентным водным раствором фуксина, который растворами сульфитов тоже обесцвечивается.

обнаруживается по почернению бумажки, смоченной раствором уксуснокислого свинца:



Другие анионы (кроме S'' -ионов) не мешают открытию SO_3'' -ионов этой реакцией.

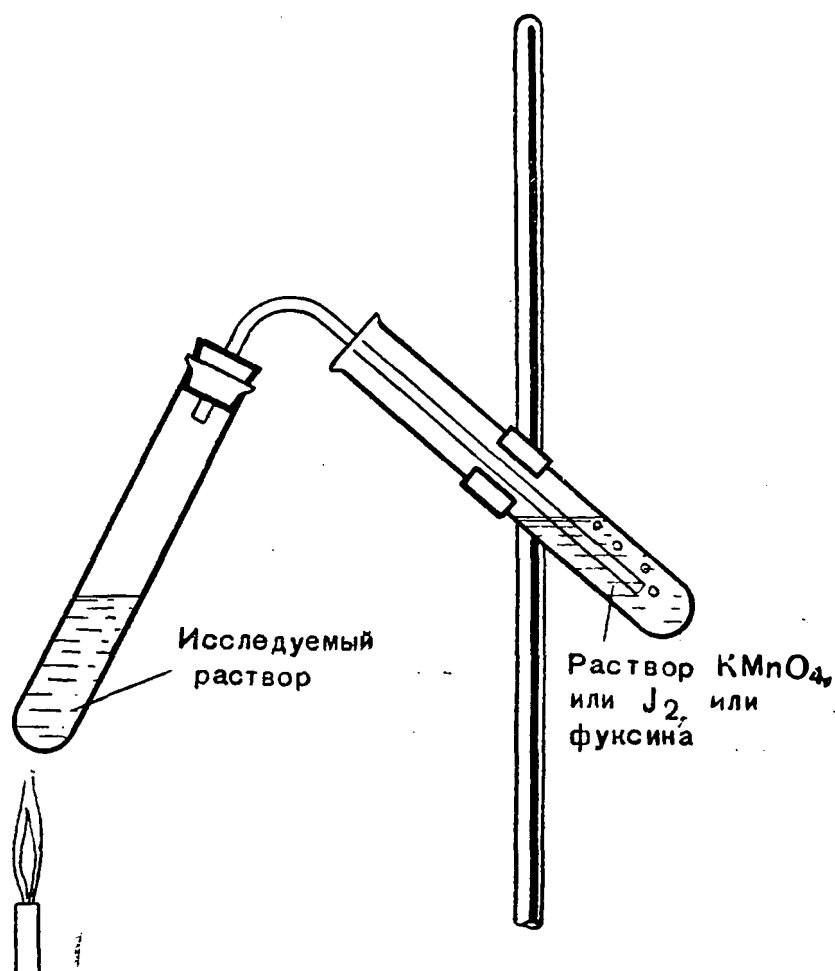
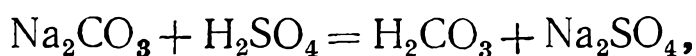


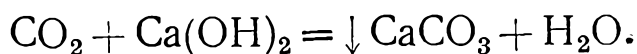
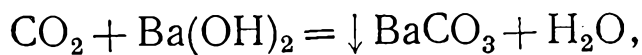
Рис. 23. Обнаружение ионов SO_3'' .

3. Реакции карбонат-ионов CO_3'' . Общеупотребительной реакцией на карбонат-ионы является разложение их в кислой среде до углекислого газа, который выделяется из раствора в виде пузырьков («шипение» раствора):



Если выделяющийся из раствора CO_2 пропустить через баритовую или известковую воду [насыщенные растворы $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или

$\text{Ca}(\text{OH})_2]$, то из нее выпадает белый осадок углекислого бария или углекислого кальция:



Реакция эта проводится, как показано на рисунке 24, где в одну из пробирок наливают исследуемый раствор, в другую — раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Разложение углекислой соли серной кислотой протекает довольно энергично даже без нагревания. По-

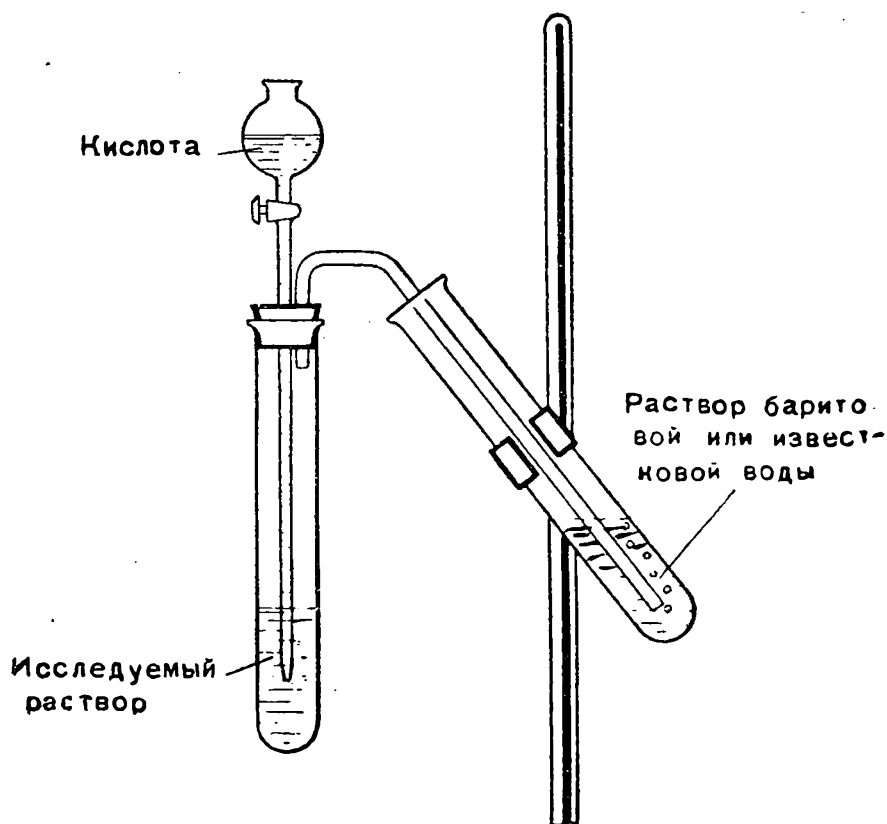


Рис. 24. Обнаружение ионов CO_3^{2-} .

этому кислоту из воронки следует приливать после того, как обе пробирки будут соединены U-образной трубкой.

Обнаружению CO_2 этой реакцией мешают сульфит-ионы, так как они в кислой среде аналогично CO_3^{2-} разлагаются с выделением сернистого газа, который с баритовой и известковой водой образует тоже белый осадок BaSO_3 или соответственно CaSO_3 . Однако SO_3^{2-} -ионы можно окислить до сульфат-ионов (перекисью водорода, хлорной или бромной водой и другими окислителями) и тем самым предотвратить выделение SO_2 из анализируемого раствора при обработке его серной кислотой.

4. Реакции фосфат-ионов PO_4^{3-} . Фосфат-ионы обнаруживаются обычно двумя характерными для них реакциями: магниезальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) и молибденовой жидкостью [раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте].

Реакции эти проводятся следующим образом:

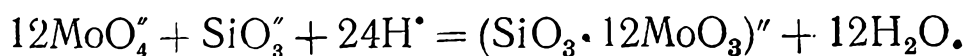
а) С магнезиальной смесью. К раствору MgCl_2 приливают небольшой избыток NH_4OH , затем NH_4Cl до полного растворения образовавшегося осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$. К полученной таким образом магнезиальной смеси приливают по каплям анализируемый раствор: при наличии в нем $\text{PO}_4^{''}$ образуется белый мелкокристаллический осадок MgNH_4PO_4 .

Другие анионы не мешают открытию $\text{PO}_4^{''}$ этой реакцией.

б) С молибденовой жидкостью. Молибденовая жидкость с фосфат-ионами образует желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3^1$. Этой реакции при открытии $\text{PO}_4^{''}$ мешают все ионы-восстановители ($\text{SO}_3^{''}$, J' , NO_2' и т. п.), в особенности $\text{S}^{''}$ -ионы, так как они с молибденовой жидкостью образуют «молибденовую синь», окрашивая раствор в интенсивно синий цвет. Однако все эти анионы легко окисляются и тем самым удаляются при кипячении раствора с концентрированной HNO_3 . Кроме того, открытию $\text{PO}_4^{''}$ этой реакцией мешают $\text{SiO}_3^{''}$ -ионы, так как они в больших концентрациях с молибденовой жидкостью образуют желтый осадок кремнемолибдата аммония, а при малых концентрациях окрашивают раствор в желтый цвет. Для удаления из раствора кремниевой кислоты его 2—3 раза упаривают досуха с концентрированной HCl и разбавляют подкисленной водой. При этом кремниевая кислота переходит в нерастворимое состояние и легко отфильтровывается.

5. Реакции силикат-ионов $\text{SiO}_3^{''}$. Для открытия $\text{SiO}_3^{''}$ -ионов служит реакция взаимодействия их с разбавленными растворами HCl , H_2SO_4 и растворимыми солями аммония. Для этого к раствору солей кремниевой кислоты очень медленно (по каплям) добавляется соляная или серная кислота. При этом происходит гидролиз кремнекислых солей, в результате чего кремниевая кислота выделяется в свободном состоянии в виде белого студенистого осадка (геля). Если на холоду осадка не образуется, то раствор нагревают до кипения, так как при нагревании гидролиз этих солей усиливается. Аналогичное действие на $\text{SiO}_3^{''}$ оказывают азотнокислые, хлористые и другие соли аммония. Другие анионы не мешают открытию $\text{SiO}_3^{''}$ этой реакцией.

При отсутствии в растворе фосфат-ионов $\text{SiO}_3^{''}$ -ионы легко обнаруживаются молибденовой жидкостью, которая при сравнительно высокой концентрации этих ионов образует с ними желтый осадок кремнемолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$, а при незначительном их содержании в растворе придает раствору желтую окраску:



¹ Аналогичную реакцию дают лишь анионы $\text{AsO}_4^{''}$, обнаружение которых было рассмотрено при изучении катионов и которые по программе педвузов в составе смеси анионов не изучаются.

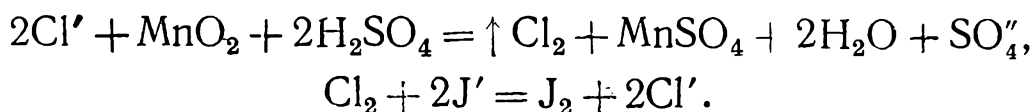
6. Реакция хлор-ионов Cl' . Хлор-ионы обнаруживаются: а) общепроаналитической реакцией взаимодействия их с азотнокислым серебром и б) окислением их до свободного хлора.

Реакции эти проводятся следующим образом:

а) **Образование AgCl .** К 1 — 2 мл раствора хлористой соли приливают азотнокислое серебро и к образовавшемуся осадку AgCl приливают NH_4OH до полного его растворения. Полученный аммиачный раствор нейтрализуют азотной или соляной кислотой. При этом из раствора снова выпадает осадок AgCl .

Этой реакции при обнаружении Cl' -ионов мешают лишь бром-ионы, так как бромистое серебро тоже частично растворимо в NH_4OH и в дальнейшем, при подкислении аммиачного раствора, снова выпадает в осадок AgBr . Если же для растворения AgCl вместо NH_4OH пользоваться реактивом Фаургольта¹, то осадок AgBr не будет мешать открытию Cl' -ионов этой реакцией, так как в этом реактиве бромистое серебро не растворяется.

б) **Окисление Cl' -ионов до свободного хлора.** К небольшой порции анализируемого раствора добавляют небольшое количество порошка MnO_2 , или PbO_2 , или KMnO_4 , приливают концентрированную серную кислоту и нагревают. При этом из раствора выделяется свободный хлор, который узнается по запаху и по посинению бумаги, смоченной раствором йодистого калия и крахмального клейстера (окисление хлором йод-ионов до свободного йода):



Этой реакции мешают J' -, Br' -, NO_2' -ионы, так как эти ионы тоже окисляются, а продукты их окисления (J_2 , Br_2 и HNO_3) при нагревании раствора будут выделяться в виде газа и окрашивать йодо-крахмальную бумажку в синий цвет аналогично хлору. Вследствие летучести HNO_3 нитрат-ионы тоже будут мешать открытию Cl' -ионов этим способом.

7. Реакции бром-ионов Br' . Бром-ионы обнаруживаются: а) окислением их до свободного брома и последующим растворением Br_2 в сероуглероде или бензоле и б) взаимодействием их с раствором флюоресцеина².

Реакции эти проводятся следующим образом:

а) **Окисление бром-ионов хлорной водой или гипохлоритом натрия (NaClO).** Раствор соли бромистоводородной кислоты в количестве 2 — 3 мл подкисляют серной кислотой, приливают 0,5 — 1,0 мл сероуглерода или бензола и по каплям небольшое количество хлорной воды или гипохлорита. При этом

¹ Состав его см. на стр. 186.

² Раствор 0,1 г флюоресцеина в смеси 50 мл воды и 50 мл этилового спирта.

после тщательного встряхивания пробирки на поверхность жидкости всплывает бензольное кольцо или соответственно оседает на дно слой сероуглерода, окрашенные выделившимися при данной реакции свободным бромом в коричневый цвет, а при малых концентрациях Br_2 — в желтый цвет (см. табл. 15 приложения, рис. 19,а). Открытию бром-ионов этой реакцией мешают только йод-ионы, так как они бензольному и сероуглеродному раствору придают фиолетовую окраску.

б) Окисление Br' -ионов двуокисью свинца или марганца. К раствору бромида калия или натрия прибавляют небольшое количество PbO_2 или MnO_2 , приливают несколько капель разбавленной уксусной кислоты и нагревают. Из раствора выделяются пары брома. Бумажку, смоченную раствором флюоресцеина, подвергают действию полученных паров брома, которые окрасят ее в розовый цвет (образование эозина).

Открытию Br' -ионов этим способом мешают лишь S'' - и J' -ионы, так как выделяющиеся при этом из раствора свободный йод и сероводород также окрашивают флюоресцеиновую бумажку.

8. Реакции йод-ионов J' . Йод-ионы обнаруживаются окислением их до свободного йода с последующим извлечением его из водного раствора сероуглеродом, или бензолом, или же действием на бумажку, смоченную раствором крахмала. Другие анионы не мешают открытию J' -ионов этими реакциями.

а) Окисление хлором. Так же как и при открытии Br' -ионов, йод-ионы окисляются хлорной водой в присутствии бензола или сероуглерода; получающиеся при этом бензольное кольцо или сероуглеродный слой окрашиваются выделяющимся йодом в фиолетовый цвет (отличие от брома — см. табл. 15 приложения, рис. 19,б). Если вместо сероуглерода или бензола к раствору прилить несколько капель крахмального клейстера, то раствор окрасится выделяющимся йодом в синий цвет.

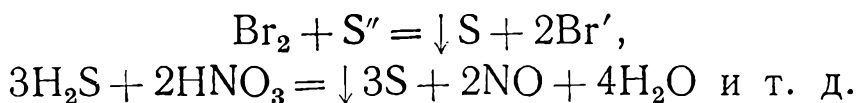
б) Окисление серной кислотой и нитритами. К раствору йодида приливают концентрированную серную кислоту или небольшое количество разбавленной H_2SO_4 и раствор азотистокислого калия или натрия. Выделяющийся при этом свободный йод обнаруживают или по появлению желто-бурой окраски раствора, или по посинению бумажки, смоченной раствором крахмала.

9. Реакции сульфид-ионов S'' . Сульфид-ионы открываются реакциями образования нерастворимых сульфидов некоторых тяжелых металлов или окислением S'' -ионов до свободной серы.

а) Образование нерастворимых сульфидов. К подкисленному соляной кислотой раствору S'' -ионов приливают уксусно- или азотнокислый свинец или азотнокислое серебро. При этом выпадает черный осадок PbS или соответственно Ag_2S .

б) Окисление S'' -ионов. К раствору сульфида приливают небольшое количество хлорной, бромной или йодной воды и нагревают. При этом раствор становится мутным (молочного цвета) вследствие выделения из него свободной серы. Аналогичный эффект

с S'' -ионами дают также концентрированная HNO_3 и перекись водорода:



Ни один из анионов не мешает открытию S'' -ионов этими реакциями.

10. Реакции нитрит-ионов NO_2' . Общеупотребительными реакциями на NO_2' -ионы являются взаимодействие их: а) с йодистым калием, б) с антипирином и в) с смесью сульфаниловой кислоты и альфа-нафтиламина¹.

а) Взаимодействие с KJ . К подкисленному уксусной или серной кислотой раствору нитритов приливают раствор йодистого калия. При этом из раствора выделяется свободный йод, который обнаруживается по окрашиванию раствора в красно-коричневый цвет и по посинению бумажки, смоченной раствором крахмала. Остальные анионы, изучаемые в данном курсе, не мешают открытию NO_2' -ионов этой реакцией².

б) Действие антипирина ($C_{11}H_{12}N_2O$). К небольшой порции анализируемого раствора, содержащего NO_2' -ионы, приливают двукратный объем 5-процентного раствора антипирина, затем каплю концентрированной H_2SO_4 . При перемешивании раствор принимает зеленую окраску (образование нитрозо-антипирина $C_{11}H_{11}N_2O \cdot NO$).

Для открытия NO_2' -ионов этой реакцией мешают лишь NO_3' -ионы, которые с антипирином дают красное окрашивание.

в) Действие сульфаниловой кислоты $NH_2C_6H_4SO_3H$ и альфа-нафтиламина $C_{10}H_7NH_2$. К раствору приливают 0,1—0,2 объема уксуснокислого раствора сульфаниловой кислоты, нагревают до 80° и затем приливают один объем раствора α -нафтиламина. При наличии в растворе NO_2' появляется красное окрашивание.

Другие ионы не мешают открытию NO_2' -ионов этой реакцией.

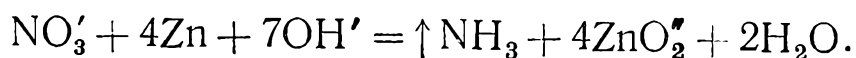
11. Реакции нитрат-ионов NO_3' . Обнаружение нитрат-ионов производится: а) восстановлением их до NH_3 или до NO и б) взаимодействием с дифениламином или антипирином.

а) Восстановление NO_3' -ионов до аммиака. К раствору, содержащему нитрат-ионы, приливают концентрированную едкую щелочь, добавляют небольшое количество цинковой пыли или порошка металлического магния или алюминия и нагревают. При этом из раствора выделяется аммиак, который узнается по

¹ Концентрация растворов: сульфаниловая кислота—0,5-процентный раствор в 10-процентной уксусной кислоте и α -нафтиламин—0,1-процентный раствор в 10-процентной уксусной кислоте.

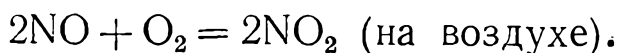
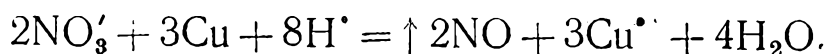
² Выделение J_2 из раствора KJ производят также концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 , свободные хлор и бром, перекись водорода, бихромат-ионы Cr_2O_7'' , хлорное железо и другие окислители, потенциал которых выше $+0,54$ в (см. приложение, табл. 8).

запаху или по посинению красной лакмусовой бумажки, или по почернению бумажки, смоченной раствором азотнокислой ртути:

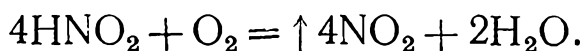
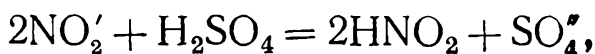


Открытию ионов NO_3' этой реакцией мешают NO_2' -ионы, дающие аналогичный эффект.

б) Восстановление NO_3' до окиси азота в кислой среде. К исследуемому раствору приливают концентрированную серную кислоту, кладут кусочек металлической меди и нагревают. При этом наблюдается выделение бурых паров NO_2 :



Открытию NO_3' этой реакцией мешают NO_2' -ионы, так как они при взаимодействии с серной кислотой образуют азотистую кислоту, которая, являясь крайне неустойчивой, разлагается с выделением NO_2 :



в) Взаимодействие с дифениламином $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. На часовое стекло или капельную пластинку наносят вначале 1—2 капли раствора дифениламина¹ и на него столько же исследуемого раствора. В присутствии NO_3' -ионов дифениламин окрашивается в интенсивно-синий цвет. Аналогичное окрашивание дифениламина вызывают также нитрит-ионы. Эта реакция является настолько чувствительной, что дает возможность открывать ничтожные следы NO_3' (а также NO_2') в растворах.

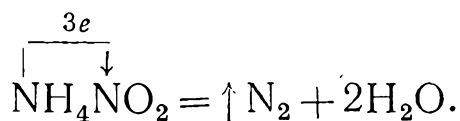
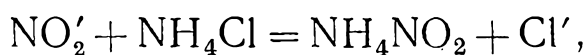
г) Антипирин с NO_3' -ионами образует красное окрашивание (см. «Реакции нитрит-ионов NO_2' », стр. 367).

Из рассмотренных реакций обнаружения нитрат-ионов следует, что всем этим реакциям мешают нитрит-ионы. Следовательно, для открытия только нитрат-ионов NO_3' -ионы из раствора следует удалить. Это удаление производится разрушением их при помощи хлористого аммония, или мочевины.

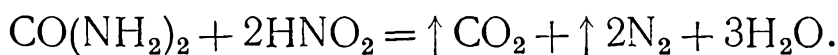
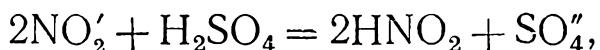
а) Разрушение NO_2' -ионов хлористым аммонием. К исследуемому раствору приливают раствор хлористого аммония или кладут небольшое количество твердого NH_4Cl и кипятят 2—3 минуты. При этом образовавшийся азотистокислый аммоний

¹ 1,0-процентный раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте (уд. вес 1,84).

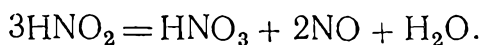
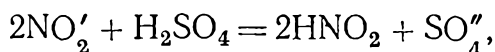
полностью разрушается (самоокисляется-самовосстанавливается) с выделением свободного азота:



б) Разрушение NO_2' -ионов мочевиной $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. К исследуемому раствору вначале приливают концентрированный раствор мочевины, затем осторожно, по стенкам пробирки—разбавленную H_2SO_4 . При этом из раствора начинают бурно выделяться газы:



Примечание. Разрушение нитрит-ионов мочевиной является менее надежным по сравнению с разрушением их при помощи NH_4Cl , так как NO_2' -ионы при этом способе (в кислой среде) частично могут окисляться до NO_3' -ионов:



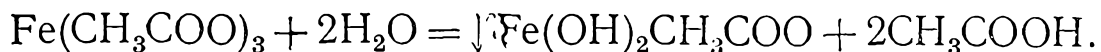
12. Реакции ацетат-ионов $\text{CH}_3\text{COO}'$. Кислотный остаток уксусной кислоты обнаруживается взаимодействием его: а) с серной кислотой, б) с этиловым или амиловым спиртом и в) с хлорным железом.

а) Взаимодействие с H_2SO_4 . К анализируемому раствору приливают концентрированную серную кислоту. Образующаяся при этом свободная уксусная кислота CH_3COOH при нагревании улетучивается, придавая раствору специфический запах «уксуса».

б) Взаимодействие со спиртами. К раствору уксуснокислой соли (в пробирке) приливают концентрированную серную кислоту и небольшое количество этилового или амилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$). После 2—3-минутного нагревания этой смеси содержимое пробирки выливают в стакан с холодной водой. Образовавшиеся эфиры (уксусноэтиловый $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ или соответственно уксусноамиловый $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$) легко узнаются по характерному приятному запаху.

Обнаружению $\text{CH}_3\text{COO}'$ -ионов этими реакциями мешают галоид-ионы, NO_2' -, NO_3' - и S'' -ионы, так как одни из них при взаимодействии с концентрированной H_2SO_4 образуют свободные летучие кислоты (HCl , HNO_3 , H_2S), другие — окисляются (J' , NO_2') и при нагревании выделяют из раствора соответствующие газы, резкий запах которых (HCl , NO_2 , J_2 и т. п.) будет затруднять обнаружение запаха уксусной кислоты и ее эфиров. Однако при выливании раствора (после нагревания) в стакан с холодной водой запах этих газов сильно ослабевает, а некоторых совсем исчезает (HCl , окислов азота).

в) Взаимодействие с FeCl_3 . К раствору уксуснокислой соли приливают небольшое количество раствора FeCl_3 . При этом образуется уксуснокислое железо $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, которое придает раствору красно-бурю окраску. При разбавлении раствора в 2—3 раза водой и нагревании из него выпадает красно-бурый осадок основной уксуснокислой соли железа (гидролиз):



Открытие $\text{CH}_3\text{COO}'$ этой реакцией мешают ионы: J' , CO_3'' , SO_3'' , PO_4''' и S'' , так как J' -ионы трехвалентным железом окисляются до свободного йода, который придает раствору бурю окраску, а остальные анионы с FeCl_3 образуют соответствующие осадки. Поэтому перед тем как проводить эту реакцию для обнаружения ацетат-ионов, все мешающие ей анионы следует осадить хлористым барием и азотнокислым серебром.

§ 49. Методика обнаружения анионов из их смеси

Как уже отмечалось выше, все анионы открываются дробными реакциями, причем обнаружению большинства из них другие анионы не мешают.

1. Предварительные испытания. Прежде чем производить обнаружение отдельных анионов, раствор вначале подвергают предварительным испытаниям на группы анионов.

а) Испытание на лакмус. Если при испытании на лакмус анализируемый раствор показал кислую реакцию, то в нем отсутствуют CO_3'' - ионы, S'' - и, возможно, SO_3'' -, NO_2' - и $\text{CH}_3\text{COO}'$ -ионы; если же реакция раствора щелочная, то в нем могут присутствовать анионы слабых кислот CO_3'' , S'' , $\text{CH}_3\text{COO}'$.

б) Испытание на группы анионов. Берут две порции раствора и к одной из них приливают раствор BaCl_2 , другую подкисляют азотной кислотой и приливают раствор AgNO_3 . Образование при этом осадков будет указывать на наличие в растворе: в первом случае — анионов первой аналитической группы, во втором — второй группы.

в) Испытание на анионы-окислители (NO_2')¹. Небольшую порцию исследуемого раствора подкисляют уксусной или серной кислотой, приливают раствор KJ и несколько капель крахмального клейстера. При наличии ионов-окислителей раствор окрашивается в синий цвет.

г) Испытание на анионы-восстановители. Пробу исследуемого раствора подкисляют небольшим количеством серной кислоты, подогревают и приливают по каплям раствор KMnO_4 .

¹ Как уже отмечалось выше, к анионам-окислителям относятся также CrO_4'' и AsO_4''' , аналитические реакции которых рассмотрены при изучении катионов.

Если при этом перманганат обесцвечивается, в растворе присутствуют ионы-восстановители: $\text{SO}_3^{''}$, $\text{S}^{''}$, NO_2' , J' и, возможно, Br' и Cl' .

д) Проба на выделение газов. К небольшой порции раствора приливают небольшое количество 3—5-нормальной серной кислоты. Если наблюдается выделение газа (лучше при слабом нагревании), в растворе присутствуют $\text{CO}_3^{''}$ -, NO_2' - и, возможно, $\text{SO}_3^{''}$ -ионы; если подкисленный раствор (нагретый) не имеет специфического запаха, в нем отсутствуют ионы: $\text{S}^{''}$, $\text{SO}_3^{''}$, NO_2' и $\text{CH}_3\text{COO}'$.

2. **Открытие отдельных анионов.** Способы обнаружения отдельных анионов приведены в таблице 25, которая составлена не по групповой последовательности анионов, а по трудности их открытия, а именно: те анионы, которые обнаруживаются из общего раствора, в присутствии всех остальных анионов, приведены в таблице первыми; те же из них, которые для своего обнаружения требуют удаления из раствора отдельных анионов, помещены в таблице последними.

Т а б л и ц а 25

Открытие отдельных анионов из их смеси

Открываемые анионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора в количестве 1—2 мл)
$\text{SO}_4^{''}$	Открываются из отдельных порций общего раствора, без отделения из него остальных анионов: а) хлористым или азотнокислым барием и б) азотнокислым свинцом; проба раствора предварительно должна быть подкислена азотной или соляной кислотой (см. стр. 361).
$\text{SiO}_3^{''}$	Открываются из отдельной порции общего раствора обработкой его соляной кислотой или хлористым аммонием (см. стр. 364).
$\text{S}^{''}$	Открываются из отдельных порций общего раствора: а) азотнокислым свинцом или серебром и б) окислением их до свободной серы (см. стр. 366).
NO_2'	Открываются из отдельных порций общего раствора при помощи: а) йодистого калия и б) смеси сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина (см. стр. 367).
$\text{SO}_3^{''}$	а) При отсутствии в растворе NO_2' -ионов, открываются из отдельной порции общего раствора разложением их серной кислотой (при нагревании) и последующего обнаружения полученного при этом сернистого газа SO_2 путем обесцвечивания растворов KMnO_4 или J_2 , или фуксина (см. стр. 361 и рис. 23). б) При наличии в растворе NO_2' -ионов к отдельной порции раствора приливают BaCl_2 или $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и полученный осадок солей бария анионов первой группы отфильтровывают и промывают. Затем осадок помещают (смывают водой) в пробирку, приливают сюда разбавленную H_2SO_4 или HCl , нагревают и выделяющийся при этом газ пропускают через раствор KMnO_4 или J_2 , или фуксина (см. стр. 361 и рис. 23). в) При отсутствии в растворе J' -ионов сульфит-ионы открываются восстановлением их до сероводорода (см. стр. 361).

Открываемые анионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора в количестве 1—2 мл)
CO_3''	<p>При отсутствии SO_3''-ионов открываются из отдельной порции раствора действием серной кислоты и пропусканием выделяющегося при этом газа через раствор баритовой или известковой воды (см. стр. 363, рис. 24).</p>
PO_4'''	<p>Если в растворе обнаружены SO_3''-ионы, то к этой порции следует предварительно прилить H_2O_2 или хлорной воды и слегка подогреть (для окисления SO_3'' в SO_4'').</p> <p>Открываются из отдельной порции анализируемого раствора осаждением их магниезиальной смесью, а при отсутствии в растворе анионов второй группы и SO_3''-ионов, кроме того, молибденовой жидкостью.</p> <p>При наличии в растворе анионов второй группы и SO_3''-ионов открытие анионов PO_4''' можно производить следующими двумя способами:</p>
Br' и J'	<p>а) К порции раствора приливают равный объем концентрированной HNO_3, кипятят 2—3 мин. (до обесцвечивания раствора) и по охлаждении приливают сюда молибденовой жидкости. При наличии в растворе PO_4'''-ионов выпадает желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.</p> <p>б) К отдельной порции раствора приливают BaCl_2, осадок отфильтровывают и после промывания растворяют (на фильтре) разбавленной HCl. Затем полученный солянокислый раствор нейтрализуют аммиаком и из этого раствора открывают PO_4''' магниезиальной смесью и молибденовой жидкостью (см. стр. 364).</p> <p>К отдельной порции раствора приливают вначале бензол или сероуглерод, затем по каплям концентрированную серную кислоту или хлорную воду, или гипохлорит натрия NaClO и раствор встряхивают. Если после отстаивания всплывший на поверхность раствора бензол или осевший на дно пробирки сероуглерод окрашивается в фиолетовый цвет, в нем имеется йод, в коричневый цвет — имеется бром, в цвет неопределенной окраски (типа грязно-синего или зеленого) — тот и другой вместе (J' и Br').</p>
J'	<p>Открываются из отдельной порции раствора действием концентрированной H_2SO_4 или, лучше разбавленной H_2SO_4 в присутствии KNO_2 или NaNO_2 и последующим обнаружением выделившегося при этом J_2 крахмальной бумажкой.</p>
Br'	<p>При отсутствии в растворе J'-ионов бром-ионы открываются окислением их до свободного брома хлорной водой и гипохлоритом; при отсутствии же в растворе J' и S''-ионов бром-ионы обнаруживаются, кроме того, окислением их двуокисью свинца или двуокисью марганца (см. стр. 366).</p> <p>При наличии в растворе J'-ионов открыть бром-ионы чрезвычайно трудно. В этом случае следует или удалить из раствора йод-ионы, или выделить из него бром-ионы. Для этого применяются следующие два способа:</p>

Открываемые анионы	Способ открытия (из отдельных порций раствора в количестве 1—2 мл)
Cl'	<p>а) Отдельную порцию раствора подкисляют разбавленной H_2SO_4, приливают сюда нитрит калия или натрия (KNO_2 или $NaNO_2$) и кипятят до полного удаления из раствора выделившегося при этом свободного йода (обесцвечивание раствора и проверка его на бумажку, смоченную раствором крахмала). Из полученного таким образом раствора, освобожденного от J'-ионов, открывают Br'-ионы окислением их до свободного брома (см. стр. 365 и 366). Вместо кипячения раствора лучше пользоваться сероуглеродом или бензолом, в которых йод очень хорошо растворяется и тем самым полностью удаляется из раствора. При этом бензольная (или сероуглеродная) вытяжка йода отбирается пипеткой, а освободившийся от нее раствор доводится до кипения (для удаления из него избытка NO_2') и анализируется на Br'-ионы, как это указано выше.</p> <p>б) К пробе раствора приливают $AgNO_3$, затем избыток NH_4OH. При этом из образовавшегося вначале осадка все хлористое серебро и некоторая часть $AgBr$ переходят в раствор. Отфильтровав оставшийся осадок AgJ и $AgBr$ к фильтрату приливают концентрированную H_2SO_4 до кислой реакции раствора, затем хлорную воду (или гипохлорит) и бензол. После энергичного встряхивания и отстаивания раствора на поверхность его всплывает желтое или коричневое бензольное кольцо; если в растворе брома не имеется, то бензол не окрашивается.</p>
	<p>Если в растворе отсутствуют Br'-ионы, то Cl'-ионы из него открываются следующим образом. Отдельную порцию раствора подкисляют азотной кислотой, приливают сюда $AgNO_3$ до полноты осаждения и полученный осадок ($AgCl$, AgJ и Ag_2S) отфильтровывают и промывают. Затем осадок на фильтре обливают раствором NH_4OH (растворение $AgCl$) и к полученному аммиачному раствору приливают HNO_3 до кислой реакции или раствора KJ. При наличии в растворе катионов серебра, а следовательно, и анионов хлора из него выпадают: в первом случае — белый осадок (или муть) $AgCl$, во втором случае — желтый осадок AgJ. Если в анализируемом растворе были обнаружены Br'-ионы, то открытие из него Cl'-ионов производится так же, как и в предыдущем случае, с той лишь разницей, что обработку осадка на фильтре следует производить не раствором NH_4OH, а реактивом Фаургольта (см. стр. 365).</p>
NO ₃ '	<p>При отсутствии в растворе NO_2'-ионов нитрат-ионы обнаруживаются из отдельных порций раствора восстановлением их до NO или NH_3 и взаимодействием с дифениламином или антипирином (см. стр. 368).</p>
CH ₃ COO'	<p>Если в растворе были обнаружены NO_2'-ионы, то их предварительно следует разрушить при помощи хлористого аммония или мочевины (см. стр. 368 и 369).</p> <p>Открываются взаимодействием их со спиртами или хлорным железом, как это указано на страницах 369 и 370.</p>

ГЛАВА X

АНАЛИЗ СУХОГО ВЕЩЕСТВА

§ 50. Общие замечания

В качестве сухого вещества для анализа могут служить: 1) простое вещество (обычно свободный металл), 2) сложное вещество: простая соль, двойная соль, окисел металла, основание и т. п., и 3) смесь простых или сложных веществ, или же тех и других вместе.

Любое простое и сложное вещество может быть отнесено к одной из двух категорий:

- 1) вещества, растворимые в воде, и
- 2) вещества, нерастворимые в воде.

К первой категории веществ относятся (в пределах изучаемых студентами соединений): все соли аммония и щелочных металлов, большинство солей галоидоводородных, азотной, азотистой и уксусной кислот, а также некоторые серноокислые и сернистоокислые соли (см. табл. 26).

Вторую категорию веществ составляют все тяжелые металлы, их окислы, гидраты окислов и сульфиды, углекислые, фосфорнокислые и кремнекислые соли всех тяжелых и легких металлов (за исключением щелочных) и некоторые другие соли (см. табл. 26).

Нерастворимые в воде вещества могут быть двух типов: 1) собственно в ней нерастворимые и 2) подвергающиеся при растворении гидролизу с образованием осадка гидроокисей или основных солей.

Первый тип нерастворимых в воде веществ характеризуется тем, что при обработке водой они не меняют ни формы, ни внешнего вида; при отстаивании эти вещества сравнительно легко оседают на дно сосуда.

Отличительной особенностью второго типа веществ является то, что при обработке их водой образуются (особенно при нагревании) аморфные и, часто, гелеобразные осадки или муть, которые, как правило, осаждаются на дно сосуда через длительный промежуток времени, а иногда почти не осаждаются, придавая раствору молочный вид. При этом некоторые вещества при обработке их водой изменяют свою окраску¹. К этому типу веществ относятся соли слабых оснований (сурьмы, олова, висмута, ртути и др.).

подавляющее большинство нерастворимых в воде веществ переходит в раствор при обработке их (на холоду и при нагревании) разбавленными или концентрированными минеральными кислотами. При этом в разбавленных соляной и азотной кислотах наиболее легко растворяются многие металлы, большинство окислов и гидратов окислов металлов и почти все соли слабых кислот (угольной, фосфорной и т. п.); окислы, гидраты окислов и соли очень слабых оснований (сурьмы, олова, ртути и в известной мере висмута)

¹ Например, серноокислая окисная ртуть HgSO_4 (белого цвета) при обработке ее водой образует HgO (желтого цвета).

Растворимость солей и оснований в воде (при 18—25° С)

Условные обозначения: 1—легко растворимо (более 50 г/л); 2—умеренно растворимо (от 10 до 50 г/л); 3—мало растворимо (от 1,0 до 10 г/л); 4—трудно растворимо (от 0,01 до 1,0 г/л); 5—практически нерастворимо (менее 0,01 г/л); 6—при растворении в воде разлагается (подвергается гидролизу) с образованием осадка гидроокиси или основных солей; осадок растворяется в кислотах; н—практически нерастворимо в разбавленных и концентрированных кислотах.

	NH ₄ ·K·Na·	Ag·	Pb·	Hg ₂ ·	Ba·	Sr·	Ca·	Al··Cr·	Zn·	Sn··Sn·	Sb···Sb·	Fe·	Fe·	Mn·	Mg·	Bi·	Cu··Cd·	Hg·	Co··Ni·
Гидроокиси, OH'	1	4	4	5	2	3	3	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5
Хлориды, Cl'	1	5 н	2	5	1	1	1	1	1	6	6	1	1	1	1	6	1	2	1
Бромиды, Br'	1	5 н	3	5	1	1	1	1	1	6	6	1	1	1	1	6	1	3	1
Йодиды, J'	1	5 н	4	5	1	1	1	6	1	6	6	1	1	1	1	4	1	5	1
Сульфаты, SO ₄ '	1	3	4 н	4	5 н	4	3	6	1	6	6	1	2	1	1	6	1	2	1
Сульфиты, SO ₃ '	1	4	4	6	4	4	4	6	6	6	6	4	6	2	2	6	3	6	4
Сульфиды, S''	1	5	5	5	2	1	3	6	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5
Карбонаты, CO ₃ '	1	4	5	4	4	4	4	6	4	6	6	4	6	4	4	5	4	5	5
Силикаты, SiO ₃ '	1	—	5	—	5	5	5	5	5	6	6	5	5	5	5	6	5	6	5
Фосфаты, PO ₄ '	1	5	5	5	3	5	4	5	5	5	6	4	5	4	4	5	5	5	5
Нитраты, (NO ₃)'	1																		
и нитриты, (NO ₂)'	1	1	6	6	1	1	1	6	1	6	6	1	6	1	1	6	1	6	1
Ацетаты, CH ₃ COO'	1	2	1	3	1	1	1	6	1	6	6	1	6	2	1	6	1	1	1
Арсенаты, AsO ₄ '	1	5	5	4	4	3	4	4	6	5	5	5	—	5	4	4	5	5	5

растворяются, как правило, только в концентрированных кислотах.

Многие вещества из категории нерастворимых в воде переходят в раствор также под действием едких щелочей [ZnO , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, AlPO_4 , ZnCO_3 и другие соединения амфотерных элементов] или раствора аммиака [Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и другие соединения металлов, являющихся комплексообразователями аммиакатов].

Очень немногие вещества из этой категории растворяются или только в едких щелочах (PbSO_4), или только в растворе аммиака (AgCl , AgBr), или же являются нерастворимыми ни в кислотах, ни в щелочах, ни в растворе аммиака (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , AgJ).

Ход анализа веществ, растворимых в воде, отличается от хода анализа веществ, нерастворимых в воде. Поэтому, прежде чем приступить к анализу сухого вещества, необходимо вначале отдельную пробу его обработать небольшим количеством воды (на холоду и при нагревании) и тем самым установить, к какой категории веществ его следует отнести.

§ 51. Анализ веществ, растворимых в воде

Около 0,3—0,5 г полученного для анализа сухого вещества тщательно измельчают и растворяют в 10—12 мл дистиллированной воды¹. Затем раствор испытывают лакмусовой бумажкой. Посинение последней будет указывать на то, что вещество представляет собой или а) растворимые в воде гидроокиси, или окислы какого-либо металла, или б) соли слабых кислот и сильных оснований (например, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_3AsO_4 , Na_2S , CH_3COONa и т. п.). Если лакмусовая бумажка приобретает красный цвет, то анализируемое вещество может быть отнесено к солям сильных кислот и слабых оснований (например, NH_4Cl , ZnCl_2 и т. п.). Нейтральная реакция раствора указывает, что вещество является солью сильных кислот и сильных оснований или же слабых кислот и слабых оснований (K_2SO_4 , NaCl , CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и т. п.).

После испытания раствора лакмусовой бумажкой приступают к открытию в нем катионов и анионов.

1. Открытие катионов. Из отдельных порций раствора при помощи групповых и некоторых общепроаналитических реактивов определяют групповую принадлежность имеющихся в этом растворе катионов, затем характерными реакциями производят внутригрупповое их открытие. Для этого к 0,5—1,0 мл раствора приливают 2—3 капли раствора Na_2HPO_4 или Na_2CO_3 . Если при этом из рас-

¹ Растворение производят вначале на холоду, затем при нагревании (но не до кипения). Если раствор окажется мутным, его фильтруют и анализу подвергают фильтрат. Следует иметь в виду, что PbCl_2 и PbJ_2 при нагревании растворяются довольно хорошо.

твора осадок не выпадает, в нем могут присутствовать только катионы первой группы (K^+ , Na^+ или NH_4^+), арсенат- или арсенит-ионы (AsO_4^{3-} или AsO_3^{3-})¹. В этом случае из новых порций раствора открывают указанные ионы характерными для них реакциями.

Если при действии Na_2CO_3 или Na_2HPO_4 на исследуемый водный раствор анализируемого вещества осадок образуется, берут новую порцию (1,0—2,0 мл) этого раствора, приливают к ней 2—3 капли разбавленной соляной кислоты и в случае образования осадка доливают сюда же соляной кислоты до полноты осаждения хлоридов второй группы. Затем осадок отфильтровывают и из него открывают катионы серебра, свинца или одновалентной ртути по схеме, указанной на рисунке 15.

Если при действии на пробу раствора соляной кислотой осадка не образовалось (признак отсутствия в растворе катионов Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+}), то к этой же пробе приливают несколько капель разбавленной серной кислоты и нагревают. Выпадение при этом осадка будет служить признаком наличия в растворе катионов Ba^{2+} , Sr^{2+} или Ca^{2+} , которые открываются из новых порций первоначального раствора характерными на них реакциями (см. стр. 244, § 20).

Если при действии соляной и серной кислот на раствор осадков не образовалось, то к новой порции анализируемого раствора приливают несколько капель едкой щелочи, с которой (не в избытке) катионы четвертой, пятой и шестой групп образуют осадок. При испытании этого осадка на растворимость в избытке едкой щелочи и в аммиаке определяют принадлежность катионов одной из указанных групп, а именно: если осадок растворяется в избытке едкой щелочи, катионы относятся к четвертой группе, растворяется в NH_4OH —к шестой группе, ни в том, ни в другом не растворяется—к пятой группе. Определив таким образом принадлежность открываемых катионов к той или иной группе нерастворимых в воде гидроокисей, из новых порций анализируемого раствора производят обнаружение этих катионов характерными для них реакциями (см. табл. 16—18). Следует при этом иметь в виду, что в растворе не может быть ионов олова, сурьмы, висмута и ртути, так как все их соли в воде нерастворимы (см. табл. 26).

2. Открытие анионов. После открытия катионов, пользуясь таблицей 26 (стр. 375), определяют возможные анионы в растворе. Так, например, если в водном растворе анализируемого вещества обнаружены катионы марганца, то анионы S^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} в нем отсутствуют, так как эти соли марганца в воде нерастворимы. Если в растворе обнаружены катионы K^+ или Na^+ и реакция среды нейтральная, то в нем могут присутствовать только сильные кислотные остатки (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и т. д.). Определив, таким образом, наличие возможных анионов в растворе, открывают эти анионы соответствующими для них характерными реакциями.

¹ Все катионы второй-шестой групп с Na_2CO_3 и Na_2HPO_4 образуют осадок (см. табл. 22, стр. 346).

Приведем несколько примеров анализа вещества, растворимого в воде.

Пример первый. Реакция водного раствора анализируемого вещества нейтральная. При действии на отдельную пробу этого раствора углекислым и кислым фосфорнокислым натрием осадка не образовалось. Отсюда делаем вывод (см. табл. 26), что в растворе могут быть катионы Na^+ , K^+ или NH_4^+ , а анализируемое вещество представляет собой аммонийную соль слабой кислоты или соль сильной кислоты и щелочного металла. При испытании раствора на катионы K^+ , Na^+ и NH_4^+ (см. стр. 217) обнаружен калий; следовательно, в качестве аниона здесь может быть кислотный остаток сильной кислоты.

Приливаем к раствору: а) азотнокислый или хлористый барий—осадка не образовалось (отсутствие анионов первой группы), б) азотнокислое серебро—выпал желтый осадок, который указывает на наличие в растворе йод-ионов¹.

Делаем проверку: а) действием на раствор анализируемого вещества уксуснокислым свинцом, который с йод-ионами образует желтый осадок PbJ_2 ; последний при нагревании растворяется и по охлаждении снова выпадает в осадок в виде золотистых кристаллов; б) действием на не растворенную в воде пробу сухого вещества концентрированной серной кислотой; при этом наблюдается выделение фиолетовых паров свободного йода², которые окрашивают бумажку, смоченную крахмальным клейстером, в синий цвет.

Таким образом, анализируемое нами соединение представляет собой йодистый калий KJ .

Пример второй. Раствор анализируемого сухого вещества имеет нейтральную реакцию. При действии на отдельные порции его растворами Na_2CO_3 и HCl образуются осадки, причем осадок хлоридов при нагревании растворяется. Отсюда делаем вывод, что в растворе анализируемого вещества содержатся катионы свинца. Делаем проверку на последние характерными для них реакциями (йодистым калием и др.—см. стр. 227). Определяем кислотный остаток, в качестве которого здесь может быть только или нитрат-, или нитрит-, или ацетат-ионы, так как только они дают со свинцом растворимые в воде соли (см. табл. 26). Производим в отдельных порциях раствора последовательное открытие каждого из них. Анализ показал наличие в растворе ацетат-ионов. Следовательно, анализируемое соединение представляет собой уксуснокислый свинец $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Пример третий. Реакция раствора щелочная при действии на него соляной кислотой осадка не образовалось, а с серной

¹ Хлор-ионы с азотнокислым серебром, как известно, дают белый творожистый осадок, а бром-ионы—желтоватый.

² Следует обратить внимание, что нитраты при этом также выделяют бурые пары NO_2 . Однако последние отличаются от йода по своему специфическому запаху, и, кроме того, они не окрашивают в синий цвет крахмальную бумажку.

кислотой выпал мелкокристаллический осадок. Следовательно, в качестве катионов в растворе могут быть Ba^{++} , Sr^{++} или Ca^{++} . Из отдельных порций раствора производим открытие каждого из них (см. стр. 242). Обнаружены катионы бария.

Приступаем к открытию анионов. По таблице 24 находим, что растворимыми в воде соединениями бария являются: его окись¹, гидроокись, хлорид, бромид, йодид, нитрат, нитрит и ацетат. Однако наличие Cl^{-} , Br^{-} , J^{-} и NO_2^{-} -ионов может быть исключено, так как растворы хлористого, бромистого, йодистого и азотно-кислого бария имеют нейтральную реакцию²; пробы на нитрит- и ацетат-ионы дали отрицательные результаты. Следовательно, раствор должен содержать OH^{-} -ионы. Делаем проверку на эти ионы действием на раствор солями тяжелых металлов ($MnCl_2$, $CrCl_3$, $FeSO_4$, $CoCl_2$ и т. п.); образование при этом осадка, растворимого в HCl и HNO_3 , показывает, что этот осадок является гидратом окиси соответствующего тяжелого металла, а раствор анализируемого сухого вещества представляет собой щелочь, в данном случае—баритовую воду, т. е. раствор $Ba(OH)_2$. Следовательно, анализируемое сухое вещество является окисью бария BaO .

Пример четвертый. Реакция раствора нейтральная; с растворами Na_2HPO_4 и Na_2CO_3 осадка не образуется. Следовательно, катионами здесь могут быть NH_4^{+} , K^{+} или Na^{+} . Производим на них испытание: обнаружены NH_4^{+} -ионы (при кипячении раствора с едкой щелочью выделяется аммиак, а с реактивом Несслера образуется красно-бурый осадок).

Производим открытие аниона. Из того, что раствор на лакмусовую бумажку показывает нейтральную реакцию, следует предположить, что обнаруженные катионы NH_4^{+} связаны с кислотным остатком слабой кислоты (уксусной, азотистой и т. п.). Для проверки этого заключения делаем испытания раствора с хлористым барием и азотнокислым серебром. Осадка при этом не образовалось. Следовательно, анионы первой и второй групп отсутствуют (см. табл. 26). Производим последовательное открытие из отдельных порций раствора нитрат-, нитрит- и ацетат-ионов. Обнаружены нитрит-ионы. Следовательно, анализируемое вещество представляет собой азотисто-кислый аммоний NH_4NO_2 .

Пример пятый. Реакция раствора нейтральная; с соляной и серной кислотами осадка не образуется; с едкой щелочью выпал белый осадок, который в избытке едкой щелочи и в избытке аммиака нерастворим. Следовательно, катионы принадлежат к пятой группе. Растворимость вещества в воде и образование с едкой щелочью белого осадка указывает на то, что это вещество может

¹ Не следует забывать, что окись бария в воде растворяется с образованием гидроокиси бария.

² Для большей убедительности в отсутствии указанных анионов рекомендуется произвести пробу раствора с $AgNO_3$ (на Cl^{-} , Br^{-} и J^{-}) и с дифенил-амином (на NO_2^{-}).

быть солью магния или марганца¹. Производим открытие их характерными реакциями. Обнаружены катионы магния.

Для обнаружения аниона на отдельные пробы раствора действуем хлористым барием и в азотнокислой среде—азотнокислым серебром; в первом случае осадка не образовалось, во втором—выпал белый творожистый осадок. Следовательно, анионами в анализируемом веществе служат хлор- или бром-ионы². Делаем проверку этих ионов характерными на них реакциями (см. стр. 365 и 366); обнаружены хлор-ионы. Таким образом, анализируемое вещество представляет собой хлористый магний $MgCl_2$.

Пример шестой. Реакция раствора нейтральная; с соляной и серной кислотами осадка не образуется; с едкой щелочью выпал осадок, который в избытке ее растворим. Следовательно, катионом здесь могут быть только алюминий, цинк или хром (см. табл. 26)³. Делаем испытание на каждый из этих катионов (см. ч. II, гл. V). Обнаружены катионы алюминия.

Приступаем к открытию анионов. При действии на исследуемый раствор азотнокислым барием выпадает осадок, нерастворимый в кислотах. Это указывает на наличие в нем анионов SO_4^{2-} . Делаем проверку с уксуснокислым свинцом. При этом из раствора выпал осадок, который в горячей воде и кислотах нерастворим, но растворим в избытке едкой щелочи. Следовательно, анализируемое соединение представляет собой алюминиевые квасцы⁴.

§ 52. Анализ веществ, нерастворимых в воде

Одной из основных задач при анализе веществ, нерастворимых в воде, является подбор для них соответствующего растворителя и условий растворения в этом растворителе.

Для этого небольшие порции анализируемого вещества вначале обрабатывают (на холоду и при нагревании) небольшим количеством разбавленных (1—2 н.) минеральных кислот: соляной, азотной и серной. Если вещество в какой-либо из этих кислот растворится, из полученного раствора открывают катионы по методике, описанной при анализе вещества, растворимого в воде. При этом следует учитывать, что полученный раствор анализируемого вещества кислый и при действии на отдельные пробы его 2—3 капля-

¹ Из катионов пятой группы в растворе отсутствуют Sb^{3+} , Sb^{5+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , так как соли сурьмы и висмута в воде нерастворимы, а катионы железа с едкой щелочью образуют не белый, а бурый или буряющий на воздухе осадок.

² Цвет осадков $AgCl$ и $AgBr$ практически очень трудно различим.

³ Олово и сурьма в качестве катионов здесь служить не могут, так как их соли в воде нерастворимы (подвергаются гидролизу).

⁴ Этот вывод делаем на основании того, что сернокислый алюминий при растворении в воде подвергается гидролизу (см. табл. 26), а квасцы легко растворимы. Для подтверждения этого вывода раствор анализируем на катионы первой группы. Если при этом обнаружен катион калия, то сухое вещество представляет собой $KAl(SO_4)_2$.

ми щелочей (Na_2CO_3 и KOH или NaOH) он должен быть предварительно нейтрализован. Необходимо при этом иметь в виду и то, что:

1) раствор не может содержать катионов первой группы (K^+ , Na^+ и NH_4^+), так как все их соли в воде растворимы (см. табл. 26);

2) если вещество растворилось в соляной кислоте, в растворе не может быть, кроме того, катионов Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} , а если оказалось растворимым в серной кислоте, в нем отсутствуют катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Pb^{2+} ;

3) если при растворении наблюдается выделение пузырьков газа (CO_2 , SO_2), то данное вещество может быть солью угольной, или сернистой кислоты.

Если анализируемое вещество в разбавленных кислотах не растворяется, его подвергают обработке концентрированными азотной и соляной кислотами или их смесью (царской водкой). Эта обработка производится в фарфоровой чашке при нагревании в вытяжном шкафу. Если вещество при такой обработке кислотами растворяется, полученный раствор упаривают почти до полного удаления из него избытка кислот. Затем остаток растворяют в небольшом количестве горячей воды или 0,5—1,0-нормального раствора соляной (азотной) кислоты и из этого раствора открывают катионы аналогично раствору вещества в разбавленных кислотах. В случае нерастворимости вещества в разбавленных и концентрированных кислотах (галоидные соли серебра и сульфаты бария, стронция, кальция и свинца) берут две новые порции, тщательно растирают с 1—2 каплями воды и на одну порцию действуют избытком едкой щелочи при нагревании (растворение PbSO_4), на другую—раствором NH_4OH (растворение AgCl или AgBr). Из полученных растворов проверяют наличие соответствующих катионов (Pb^{2+} или Ag^+) характерными реакциями.

Если, наконец, анализируемое вещество под действием кислот, едких щелочей и аммиака не растворяется, оно представляет собой сульфаты бария, стронция или кальция, или же йодистое серебро (желтого цвета); последнее растворяется в растворе тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сульфаты бария, стронция или кальция переводят в карбонаты, растворяют в уксусной кислоте и из полученного раствора открывают Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} , как это указано в § 20 (стр. 244).

После открытия катионов приступают к обнаружению в растворе анионов по методике, описанной в § 49 (стр. 370). При этом необходимо всегда иметь в виду, что при обработке вещества кислотами полученный раствор содержит соответствующие этим кислотам анионы (Cl^- , NO_3^- или SO_4^{2-}), которые могут и не входить в состав анализируемого вещества. Поэтому рекомендуется растворение вещества производить в двух кислотах: соляной и азотной и в солянокислом растворе открывать все анионы, кроме Cl^- -ионов, а в азотнокислом—только Cl^- -ионы, или наоборот.

Приведем несколько примеров на анализ сухого вещества, нерастворимого в воде, но растворимого в кислотах.

Пример первый. Анализируемое вещество легко переходит в раствор под действием разбавленной соляной кислоты. При растворении наблюдается «шипение» с выделением бесцветного и без запаха газа, который вызывает помутнение баритовой и известковой воды (признак CO_2). Следовательно, вещество относится к карбонатам.

При действии на отдельные порции солянокислого раствора исследуемого вещества: а) серной кислотой—осадка не образовалось, б) едкой щелочью—образовался осадок, который в избытке последней не растворяется, и в) раствором аммиака—образовался осадок, который в избытке NH_4OH растворился (образование комплексных соединений—аммиакатов). Следовательно, в исследуемом соединении могут быть катионы: медь, кадмий, никель и, возможно, двухвалентная ртуть или кобальт. Цвет полученного аммиачного раствора—сине-зеленый. Отсюда заключаем, что наше соединение относится к солям никеля¹. Проверка на катионы никеля диметилглиоксимом дала положительные результаты. Отсюда следует, что анализируемое вещество представляет собой углекислый никель NiCO_3 .

Пример второй. Сухое вещество в разбавленной соляной кислоте растворяется с выделением сероводорода (узнается по запаху и по почернению бумажки, смоченной уксуснокислым свинцом). Следовательно, оно представляет собой сульфид какого-либо тяжелого металла.

При действии на солянокислый раствор едкой щелочью и аммиаком выпадает осадок, нерастворимый в избытке осадителя. Отсюда заключаем, что катионами здесь могут быть или железо, или висмут, или марганец (см. табл. 22).

Делаем пробу на каждый из этих катионов. Если при этом обнаружены катионы двухвалентного железа, то анализируемое вещество представляет собой сернистое железо FeS_2 .

Пример третий. При обработке анализируемого вещества водой и разбавленными кислотами оно подвергается гидролизу с образованием очень медленно осаждающегося на дно пробирки осадка. При этом растворяемое вещество совершенно меняет свой внешний вид; через некоторое время объем его увеличивается, цвет не изменяется; при фильтровании осадок легко проходит даже через двойной фильтр. При действии на небольшую порцию сухого вещества серной кислотой выделения окислов азота и сероводорода не наблюдается (признак отсутствия NO_3^- , NO_2^- и S^{2-} -ионов).

На основании этих данных приходим к заключению, что анализируемое соединение может быть солью висмута, одновалентной ртути, олова или сурьмы. После этого отдельную пробу его рас-

¹ Растворы аммиакатов: меди—лазурно-синие, кадмия и ртути—бесцветные, кобальта—коричнево-синие, никеля—сине-зеленые.

творяем при нагревании в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты, разбавляем в 2—3 раза водой¹ и открываем каждый из указанных катионов характерными для них реакциями (см. табл. 22). Обнаружены катионы двухвалентного олова.

Приступаем к открытию анионов. Для этого к солянокислому раствору анализируемого вещества приливаем едкой щелочи (до появления мути) и открываем из него могущие быть анионы (кроме Cl' -ионов, так как эти ионы были введены при растворении вещества в соляной кислоте). Кроме хлор-ионов никаких других анионов не обнаружено. Тогда вторую порцию анализируемого вещества растворяем при нагревании в концентрированной азотной кислоте и в полученном растворе открываем анионы с учетом того, что NO_3' -ионы сюда были введены при растворении сухого вещества. Обнаружены хлор-ионы. Следовательно, анализируемое соединение представляет собой хлористое олово SnCl_2 .

Делаем проверку. Для этого к солянокислому раствору анализируемого вещества приливаем избыток едкой щелочи (до полного растворения осадка) и к полученному при этом щелочному раствору приливаем азотнокислый висмут. Образование черного осадка будет служить подтверждением того, что анализируемое вещество представляет собой SnCl_2 .

Пример четвертый. В разбавленных кислотах, а также в едкой щелочи анализируемое вещество не растворяется. При действии на него концентрированных HCl и H_2SO_4 переходит в раствор. При этом выделения какого-либо газа не наблюдается. Следовательно, анализируемое соединение может быть или галогенидами соединениями серебра и одновалентной ртути, или сернокислой солью ртути. Исследуем вещество на Ag^+ и Hg_2^{2+} , для чего небольшую пробу его обрабатываем раствором аммиака. При этом вещество не растворяется², но цвет его переходит в серый (или почти черный), что указывает на наличие в нем одновалентной ртути. Растворяем вещество в концентрированной H_2SO_4 и делаем проверку полученного раствора характерными для ионов Hg_2^{2+} реакциями (см. стр. 228).

Приступаем к открытию аниона. Для этого пробу сухого вещества растворяем в концентрированной азотной кислоте, разбавляем в 2—3 раза водой и к одной порции раствора приливаем азотнокислое серебро, а к другой—хлористый барий. В первом случае осадка не образовалось (отсутствие галогенид-ионов), во втором образовался осадок BaSO_4 (нерастворимый в кислотах). Следовательно, анализируемое соединение представляет собой сернокислую закись ртути Hg_2SO_4 .

Пример пятый. Анализируемое вещество представляет собой металлический порошок серого цвета, который растворяется

¹ При этих условиях разбавление раствора водой гидролиза не вызывает.

² Растворимость его в NH_4OH должна была явиться признаком соединений серебра.

в разбавленных кислотах¹. При действии на этот раствор избытком едкой щелочи образуется осадок, который в NH_4OH нерастворим, от добавления к нему H_2O_2 не чернеет и под действием NH_4Cl переходит в раствор; из полученного при этом аммонийного раствора в присутствии NH_4OH с кислым фосфорнокислым натрием дает белый, мелкокристаллический осадок. Следовательно, анализируемый порошок представляет собой металлический магний.

П р и м е ч а н и е. Если в качестве анализируемого вещества дан технический металл или сплав, то его также растворяют в кислотах и из полученного раствора открывают те или иные катионы систематическим или дробным ходом анализа. При этом следует иметь в виду, что сплавы бывают различные, например: а) специальные стали (сплавы железа с никелем, кобальтом, марганцем и другими металлами), б) бронзы (сплавы меди с цинком с добавлением к ним свинца, а иногда олова, никеля, железа, марганца, алюминия и других элементов), г) баббиты (сплавы олова с сурьмой и медью или с свинцом, сурьмой и медью или с теми же элементами с добавкой кадмия, мышьяка и некоторых других элементов) и другие сплавы.

П р и м е р ш е с т о й. Анализируемое вещество представляет собой неметаллический порошок белого цвета; в кислотах и щелочах растворяется. Следовательно, вещество представляет собой одно из соединений амфотерных элементов. Из раствора обнаружены катионы алюминия. Из щелочного раствора никаких анионов (кроме OH') не обнаружено, а из кислого раствора обнаружены только те анионы, которые соответствуют растворяемой кислоте. Следовательно, анализируемое вещество является окисью алюминия Al_2O_3 (боксит).

П р и м е р с е д ь м о й. Анализируемое вещество представляет собой неметаллический порошок черного цвета. В разбавленных кислотах и в щелочах не растворяется. Не растворяется также в концентрированной азотной кислоте, но переходит в раствор при обработке его нагреванием с концентрированной серной и соляной кислотами. При растворении в HCl наблюдается выделение хлора (узнается по запаху и пробе на бумажкой, смоченной раствором KI и крахмала). Следовательно, анализируемое вещество является окислителем. При действии на солянокислый раствор (после его упаривания и разбавления водой) едким натрием образовался осадок, который в избытке NaOH и в растворе NH_4OH не растворяется. Отсюда делаем вывод, что в растворе содержатся катионы пятой группы. Обнаружены катионы Mn^{++} ; из анионов обнаружены только Cl' -ионы, введенные в раствор при растворении вещества в соляной кислоте. Таким образом, анализируемое вещество относится к одному из окислов марганца. Черный цвет его указывает, что состав этого окисла может быть Mn_2O_3 или MnO_2 . Первый из этих окислов растворяется в кислотах, второй—только в концентрированной HCl . Следовательно, анализируемое вещество представляет собой двуокись марганца MnO_2 (пиролюзит.)

¹ Если анализируемое вещество представляет собой кусок металла, то его перед растворением в кислотах следует измельчить напильником или щипцами-кусачками.

§ 53. Анализ смешанного сухого вещества (смесь простых и сложных веществ)

В практике химического анализа в качестве смешанных веществ могут быть: а) технические продукты химических и других производств (металлы, щелочи, кислоты, соли и т. д.), которые всегда содержат в своем составе те или иные посторонние примеси, и б) минералы, руды и другое природное сырье (силикаты, природные соли и т. д.).

Как уже отмечалось во введении к настоящему учебнику, определение состава этих веществ является предметом специальных областей технического анализа: техно-химического, минералогического, агрохимического и других видов анализа.

С точки зрения учебных целей ознакомимся с общеметодическими принципами определения состава смеси трех простых солей. Вполне естественно, что подобная смесь может содержать в своем составе максимум шесть разноименных ионов (три катиона и три кислотных остатка). Однако в подобной смеси может содержаться и меньшее количество разноименных ионов, в зависимости от того, какие сочетания трех солей являются исходными для этой смеси. Так, например, анализируемая смесь трех солей, кроме максимального их количества (три катиона и три аниона), может также содержать:

- 1) три катиона и два аниона [например, смеси из $\text{KNO}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{FeCl}_3$ или $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{MnCl}_2$ и др.],
- 2) три катиона и один анион ($\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{BaCl}_2$ и др.),
- 3) два катиона и три аниона ($\text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ и др.),
- 4) один катион и три аниона ($\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ и др.),
- 5) два катиона и два аниона ($\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$ и др.).

Прежде чем приступить к открытию отдельных ионов, входящих в состав анализируемой смеси, с ней производят предварительные испытания¹, на основе которых делают предположения о возможном составе анализируемой смеси.

1. Анализируемую смесь прежде всего обрабатывают дистиллированной водой на холоду и при нагревании². При этом она может: а) полностью растворяться на холоду, что является признаком отсутствия в ней катионов висмута, олова, ртути и сурьмы (см. табл. 26); б) полностью растворяться только при нагревании — признак возможного наличия в ней хлористого, бромистого и йодистого свинца; в) при растворении образовать продукты гидролиза в форме аморфного, часто объемистого осадка, имеющего совершенно другой вид по сравнению с исследуемым сухим веществ-

¹ Не следует забывать, что все предварительные испытания производятся с отдельными пробами сухого вещества или соответственно его раствора.

² Для растворения следует брать около 0,5 г вещества на 10—20 мл воды. При анализе минералов, руд и технических продуктов их перед растворением предварительно очень тщательно измельчают.

вом; это дает основание предполагать наличие в последнем солей висмута, олова, двухвалентной ртути и сурьмы, а также сульфидов некоторых металлов; г) образовать бесцветный раствор—признак отсутствия в нем катионов железа, меди, кобальта, никеля и хрома; д) полностью или частично не перейти в раствор, что доказывает наличие в нем нерастворимых солей тяжелых металлов.

2. На небольшую порцию сухого вещества действуют разбавленной соляной кислотой. Если при этом: а) наблюдается выделение газа (SO_2 , CO_2 , NO_2 и H_2S), то в сухом веществе имеются соответственно соли сернистой, угольной, азотистой и сероводородной кислот; наоборот, отсутствие выделения газов будет указывать на то, что в составе анализируемой смеси вышеуказанных солей не имеется; б) образуется гелеобразный осадок—признак наличия в нем соли кремниевой кислоты.

3. При обработке небольшого количества сухой смеси концентрированной серной кислотой она может полностью или частично разлагаться с образованием газообразных продуктов: HCl , HBr , Br_2 , J_2 , H_2S и др. Если же при подобной обработке выделения какого бы то ни было газа обнаружить не удастся, это служит доказательством того, что в составе смеси отсутствуют сульфиты, сульфиды, карбонаты, нитриты, нитраты, ацетаты и соли галогенных кислот.

После проведения указанных предварительных испытаний анализируемую смесь растворяют в воде и фильтруют. Фильтрат и нерастворившийся остаток (если вещество в воде растворилось не полностью) подвергают исследованию отдельно, для чего и в фильтрате, и в остатке (после его растворения в кислотах) производят открытие катионов и анионов, пользуясь методикой систематического или дробного анализа.

Анализ смеси трех солей значительно сложнее, чем одного соединения. Рассмотрим несколько примеров анализа подобных смесей.

Пример первый. Анализируемое вещество полностью растворилось в воде; реакция раствора слабощелочная. Это указывает на то, что в состав смеси входит соль слабой кислоты и сильного основания (вероятнее всего, соль калия, натрия или того и другого вместе). При действии на раствор разбавленной соляной кислотой выпал белый осадок¹, в котором обнаружено только серебро (см. § 14, стр. 230). Таким образом, катионы свинца и одновалентной ртути в растворе отсутствуют.

При обработке раствора соляной кислотой наблюдалось выделение бурого газа, который оказался двуокисью азота NO_2 ; это указывает на наличие в растворе нитрит-ионов.

При действии на раствор разбавленной серной кислотой осадка не образовалось; следовательно, катионов бария, свинца, стронция и кальция в растворе тоже нет.

¹ Признак наличия хлоридов серебра, одновалентной ртути или свинца.

Осаждаем катионы серебра соляной кислотой, полученный осадок AgCl отфильтровываем и к отдельной пробе фильтрата приливаем по каплям раствор Na_2CO_3 до явно щелочной реакции раствора. Осадка при этом не образовалось, что является доказательством отсутствия в растворе катионов тяжелых металлов. Этот же щелочной раствор кипятим и образующиеся при этом пары испытываем на NH_3 ; последний не обнаружен.

Другую пробу фильтрата от хлористого серебра нейтрализуем едким натром и производим испытание ее на ионы калия; третью порцию этого же фильтрата после нейтрализации ее едким кали испытываем на ионы натрия. В обоих случаях результаты оказались положительными, т. е. катионы калия и натрия обнаружены.

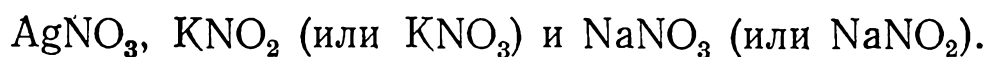
Таким образом, раствор содержит катионы натрия, калия, серебра и обнаружен нитрит-ион.

Приступаем к открытию в этом растворе остальных двух анионов, которые могут присутствовать в нем. По таблице 26 находим, что в растворе могут быть только анионы NO_3' , NO_2' и, возможно, $\text{CH}_3\text{COO}'$ и SO_4'' , так как если бы в нем содержались остальные анионы (CO_3'' , PO_4''' , Cl' , Br' и др.), то они с катионами серебра образовали бы соответствующую соль серебра, нерастворимую в воде. Однако исследуемая смесь, как это установлено, в воде легко растворилась.

Действуя на водный раствор анализируемой смеси хлористым барием, проверяем наличие в нем сульфат-ионов. Осадка при этом не образовалось; следовательно, ионы SO_4'' в растворе отсутствуют.

Делаем пробу на ацетат-ионы действием серной кислоты в присутствии амилового или этилового спирта. Образование эфира не наблюдается, следовательно, ионов $\text{CH}_3\text{COO}'$ в растворе также нет.

Производим проверку раствора на нитрит- и нитрат-ионы. Последние обнаружены. Таким образом, в растворе анализируемой смеси солей имеется три катиона и два аниона: NO_2' и NO_3' . Следовательно, исследуемая смесь содержит в своем составе:



Пример второй. Анализируемая смесь солей при обработке ее водой полностью не растворилась; реакция раствора—нейтральная. Нерастворившийся остаток отфильтровываем и анализируем отдельно от фильтрата.

Анализ фильтрата. При действии на отдельную порцию кислым фосфорнокислым или углекислым натрием осадка не образовалось. Это указывает на отсутствие в нем катионов второй-шестой аналитических групп.

Определяем в фильтрате катионы аммония, калия и натрия. Обнаружены только катионы NH_4^+ .

Приступаем к открытию анионов. При действии на этот же фильтрат растворами хлористого бария и азотнокислого серебра осадка не образовалось. Следовательно, анионы первой и второй

групп отсутствуют. Определяем анионы третьей группы. Обнаружены одни нитрат-ионы. Таким образом, в растворе имеется азотно-кислый аммоний NH_4NO_3 .

А н а л и з о с а д к а. В связи с тем, что в фильтрате обнаружен только один вид катионов и один вид анионов, можно предполагать, что в осадке имеется два вида катионов и два вида анионов. При обработке осадка разбавленными кислотами наблюдается частичное его растворение с выделением газа, который оказался углекислым газом CO_2 . Отсюда делаем вывод, что в осадке имеется углекислая соль какого-то металла. После обработки осадка разбавленной соляной кислотой (до полного прекращения выделения из него CO_2) нерастворившийся остаток отфильтровываем и фильтрат подвергаем анализу на катионы по методике, указанной при анализе вещества, нерастворимого в воде. Обнаружены катионы магния. Остаток от обработки первоначального осадка разбавленной соляной кислотой оказался нерастворимым ни в концентрированных кислотах, ни в едкой щелочи, ни в аммиаке и от действия последнего не чернеет. Отсюда делаем вывод, что он представляет собой сернокислую соль бария, стронция или кальция. Обрабатываем его концентрированным раствором Na_2CO_3 (переводим в карбонаты), растворяем в уксусной кислоте и делаем испытания на катионы Ba^{++} , Sr^{++} и Ca^{++} . Обнаружены катионы бария. Следовательно, в состав анализируемой смеси солей входят: NH_4NO_3 , MgCO_3 и BaSO_4 .

П р и м е р т р е т и й. При обработке отдельной порции смеси солей водой происходит гидролиз с образованием объемистого аморфного осадка. Это указывает на наличие в ней солей висмута, олова, двухвалентной ртути или сурьмы. Делим анализируемую смесь на две части и одну из них растворяем в концентрированной соляной кислоте (вся смесь растворилась), другую—в разбавленной серной кислоте (часть вещества в раствор не перешла). Затем из солянокислого раствора¹ производим открытие всех анионов (за исключением хлор-ионов), а из сернокислого—только анионов хлора, или наоборот: из первого раствора—только сульфат-ионы, а из второго—все анионы, кроме SO_4^{--} -ионов. При этом обнаружены NO_3^- - и Cl^- -ионы. Полная растворимость анализируемой смеси в концентрированной соляной кислоте и частичная нерастворимость ее в серной кислоте показывает, что: а) в составе этой смеси отсутствуют соли серебра, одновалентной ртути и свинца, так как последние с хлор-ионами образовали бы осадок, и б) в состав ее входят соли бария, стронция или кальция, которые при взаимодействии смеси с серной кислотой (в процессе растворения) образовали осадок сульфатов.

Полученный солянокислый раствор анализируемого вещества (смеси) разбавляем водой, приливаем серную кислоту и осадок отфильтровываем. Затем осадок и фильтрат анализируем, при-

¹ После нейтрализации раствора.

держиваясь систематического или дробного хода анализа смеси катионов всех групп (см. табл. 23). Обнаружены катионы кальция, цинка и висмута. Следовательно, в состав анализируемой смеси входят: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, ZnCl_2 и CaCl_2 , или другое сочетание металлов и кислотных остатков, например: BiCl_3 , CaCl_2 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и т. д.

На этом ограничим количество примеров по анализу смеси солей, отметив лишь то, что при анализе минералов, руд и некоторых технических продуктов производства имеются специальные методы предварительных испытаний анализируемого вещества, как, например, изучение его внешнего вида (цвет, однородность форм кристаллов и т. п.), испытание на окрашивание пламени горелки, получение перлов буры на ушке платиновой проволоки, образование налетов или корольков при обработке вещества на угле при помощи паяльной трубки и т. д. Однако эти методы исследования выходят за пределы общего курса качественного анализа.

Часть III

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ГЛАВА I

ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 1. Предмет количественного анализа

Как уже отмечалось во введении, задачей количественного анализа является определение точного весового соотношения элементов, входящих в состав данного сложного вещества или смеси веществ. Сюда относятся:

определение весового соотношения элементов, входящих в состав сложного вещества, например соли, кислоты и т. п.;

определение процентного содержания элементов, входящих в состав однородной смеси веществ, например нефти, каменного угля, различных сплавов и т. п.;

определение количества вещества в растворе (определение концентрации раствора);

определение весового соотношения различных компонентов в составе неоднородных веществ, например определение содержания примесей или основного вещества в минералах, рудах, молоке и других продуктах (минерального и органического происхождения) и т. д.

В зависимости от характера анализируемых веществ количественный анализ делится на *органический* и *неорганический анализ*.

Примечание. Определение весового соотношения элементов, входящих в состав того или иного органического соединения с целью установления его простейшей химической формулы, а также определение процентного содержания элементов в составе топлива (например, установление элементарного состава каменного угля, нефти и т. п.) называется *элементарным анализом*. Органический, в том числе и элементарный анализ, составляет специальный раздел курса органической химии или, соответственно, технического анализа и изучается при подготовке специалистов соответствующего профиля.

В разделе количественного анализа курса аналитической химии рассматриваются главным образом химические методы определения количества того или иного элемента в составе различного рода веществ, преимущественно неорганического происхо-

ждения. При этом по установленному количеству определяемого элемента или радикала, путем стехиометрических расчетов, легко устанавливается и количество простого или сложного вещества в составе данной смеси. Так, например:

1) если установлено, что в 100 мл раствора сернокислого окисного железа уд. веса 1,1 содержится 1,117 г железа (ат. вес 55,85), это будет означать, что концентрация $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (мол. вес = 400,0) в растворе равна $\frac{1,117 \cdot 400,0}{55,85 \cdot 2} = 4\%$;

2) если количественный анализ природного известняка показал, что 1 г его при разложении соляной кислотой выделяет 224 мл CO_2 (приведенных к 0° С и 760 мм рт. ст.), а в приготовленном из 1 г его растворе содержится 0,38 г $\left(\frac{0,38}{40,08} = 0,0095 \text{ г-ион}\right)$ кальция, это означает, что известняк содержит в своем составе: $\frac{0,38 \cdot 100,09}{40,08} = 0,95 \text{ вес. ч.}$, или 95% CaCO_3 и 5% посторонних примесей. При этом количество выделившегося CO_2 $\left(\frac{224}{22 \cdot 400} = 0,01 \text{ мол}\right)$ показывает, что в этих пяти процентах посторонних примесей содержится: $(0,01 - 0,0095) = 0,0005 \text{ мол}$ других карбонатов (например, MgCO_3 и т. п.).

Физико-химический анализ не входит в содержание курса аналитической химии, а является разделом, который подробно рассматривается при изучении специальных дисциплин. В курсе же аналитической химии этот вид анализа довольно широко используется лишь в наиболее простой его форме — денсиметрии (определении концентрации кислот и щелочей по удельному весу их растворов).

Из методов химического анализа при количественном определении состава вещества в курсе аналитической химии рассматриваются преимущественно весовой и объемный (титрометрический) анализы. При этом количественный анализ веществ изучается главным образом применительно к их растворам.

Физико-химические методы объемного анализа (химического), газометрический и газовый анализы, так же как и физико-химический анализ, подробно изучаются при подготовке специалистов соответствующего профиля.

§ 2. Методы количественного анализа

По характеру аналитических реакций, т. е. по типу взаимодействия определенного элемента или радикала с данным реактивом, все химические методы количественного анализа, проводимые в растворах, делятся на три категории: 1) *методы осаждения*, 2) *методы нейтрализации*¹ и 3) *методы окисления-восстановления* (оксидиметрия).

¹ Методы нейтрализации иногда называют также методами насыщения.

Методы осаждения основаны на том, что в результате данной аналитической реакции обменного типа образуется осадок, количество которого может быть точно измерено взвешиванием, или же окончание образования которого, а следовательно, и окончание реакции может быть легко обнаружено при помощи индикаторов.

Методы осаждения, при которых количество образовавшегося осадка подвергается взвешиванию, называются *весовым анализом*. Методы осаждения, при которых окончание реакции узнается при помощи индикаторов, относятся к числу объемных методов анализа и носят название *объемных методов осаждения*.

Методы нейтрализации характеризуются тем, что в результате данной аналитической реакции кислот со щелочами образуется нейтральная среда и момент нейтрализации, а следовательно, и окончание реакции может быть сравнительно легко обнаружено или при помощи индикаторов, или каким-либо физико-химическим методом.

Вполне естественно, что методы нейтрализации служат не только для определения количества кислот, оснований, но и солей, подвергающихся гидролизу, с образованием кислой или щелочной среды.

Методы окисления-восстановления характеризуются тем, что анализируемое вещество и реагент взаимодействуют между собой по типу окислительно-восстановительных реакций и окончание этого взаимодействия узнается при помощи соответствующих индикаторов аналогично объемно-аналитическим методам осаждения и нейтрализации.

ГЛАВА II

ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

§ 3. Аналитические весы

Приступая к определению количественного состава веществ, каждый учащийся должен прежде всего ознакомиться с одним из самых важных приборов как весового, так и объемного анализа аналитическими весами.

1. Устройство аналитических весов (рис. 25). Наиболее распространенные аналитические весы в лабораториях количественного анализа позволяют производить взвешивание (брать навеску) с точностью до 0,1 мг, т. е. до 0,0001 г, или, как часто выражаются, с точностью до четвертого знака. Максимальная нагрузка для этих весов составляет 200 г.

Наиболее ответственной, особо тщательно изготовленной и точно соразмеренной частью весов является коромысло 1 (рис. 25), снабженное тремя агатовыми призмами 1,1 и 2 (рис. 26). На крайние призмы 1 (рис. 26) коромысла подвешиваются особые подвески,

называемые серезками 2 (рис. 25 и рис. 27), на которые в свою очередь при помощи стремянок 3 (рис. 25) подвешиваются чашки весов 4 (рис. 25). Средняя призма коромысла 2 (рис. 26) покоится на тщательно отшлифованной площадке (подушке) верхней части колонки весов 5 (рис. 25) и служит в момент взвешивания опорой коромысла.

К коромыслу жестко прикреплена длинная, внизу заостренная стрелка 6 (рис. 25), конец которой расположен перед небольшой

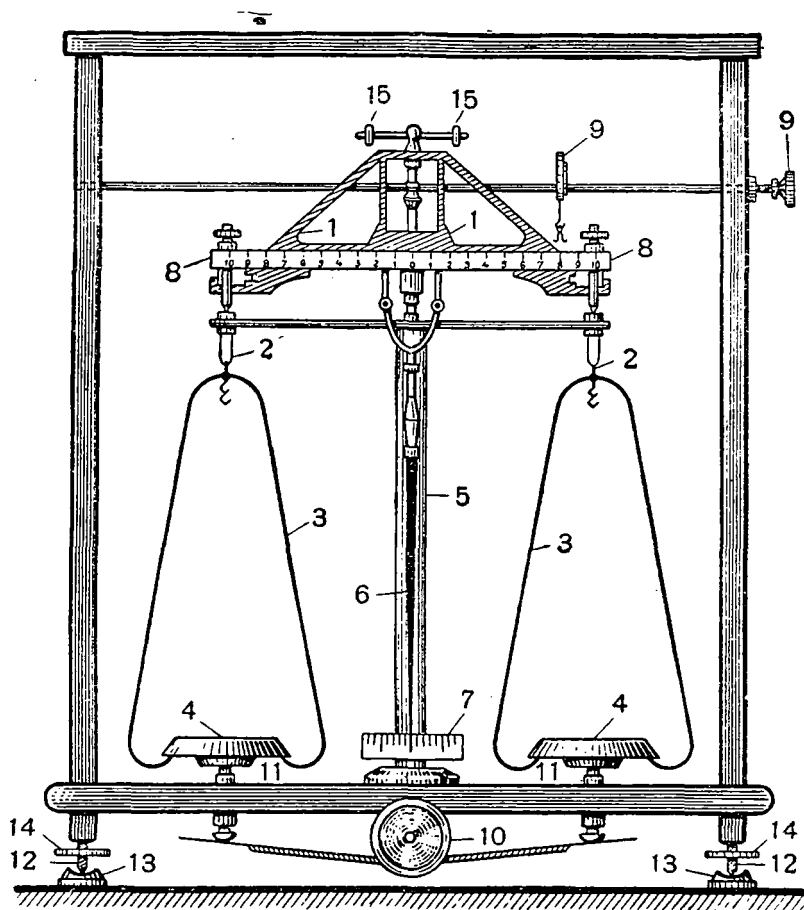


Рис. 25 Аналитические весы:

1—коромысло, 2—серезки, 3—стремьянка, 4—чашки, 5—колонка, 6—стрелка, 7—нижняя шкала, 8—рейка для верхней шкалы, 9—рычаг для рейтера, 10—рукоятка арретира, 11—столики арретира, 12—опоры для ножек, 13—подставка для ножек, 14—винты ножек, 15—грузики для регулирования нулевой точки весов.

шкалой 7, с делениями от нуля (в середине) до десяти (вправо и влево, рис. 25). Эта шкала служит для наблюдения колебаний стрелки при взвешивании. Кроме того, к коромыслу прикреплена специальная рейка (шкала 8) (рис. 25), середина которой имеет нулевое деление и от него по обе стороны нанесено по десяти делений; каждое из этих делений имеет в свою очередь по 5 или по 10 более мелких делений. На этой шкале помещается подвижная разновеска, называемая *рейтером* или «гусариком» (рис. 28). Перемещение рейтера по шкале производится особым рычагом 9 (рис. 25). Эта шкала с рейтером служит для уравнивания чашек весов в пределах 0,01—0,0001 г.

Для того чтобы призмы коромысла быстро не стирались и тем самым не терялась чувствительность весов, последние снабжены специальным приспособлением—*арретиром*, при помощи которого призмы могут освобождаться от соприкосновения их со своими опорами. Арретир приводится в движение вращающейся рукоят-

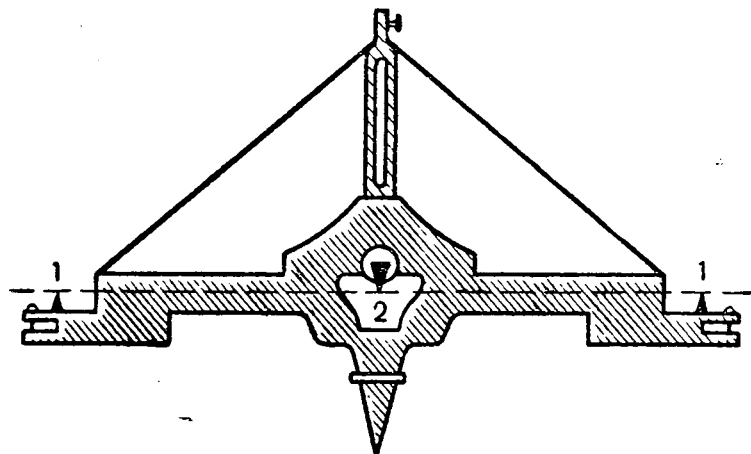


Рис. 26. Коромысло аналитических весов.

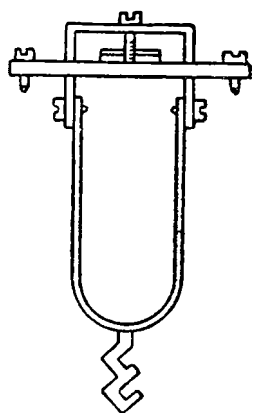


Рис. 27. Сережки аналитических весов.

кой 10 (рис. 25). При вращении рукоятки в одну сторону арретир поднимается кверху. При этом стержень арретира, помещенный внутри колонки весов 5 (рис. 25), при помощи рычагов поднимает коромысло весов и освобождает среднюю призму 2 (рис. 26) от соприкосновения с колонкой. Одновременно с этим чашки весов при помощи «столиков» 11 (рис. 25) поднимаются кверху и ослабляют свою связь с сережками 2 (рис. 25), освобождая нагрузку на крайние призмы коромысла 1 (рис. 26).

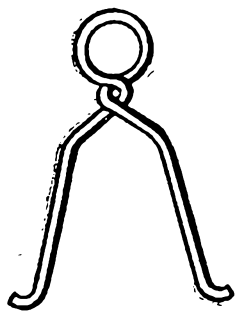


Рис. 28. Рейтер.

Такое состояние весов, когда коромысло и чашки покоятся на арретире (арретир поднят), называется *арретированным состоянием*. В этом состоянии весы должны находиться все время, когда ими не пользуются, а также и тогда, когда на чашки весов кладут разновесы и предметы для взвешивания.

При вращении рукоятки 10 (рис. 25) в другую сторону арретир опускается вниз, благодаря чему коромысло и чашки весов освобождаются от всех поддерживающих их приспособлений. Весы при этом (арретир опущен) приводятся в рабочее состояние.

Аналитические весы помещаются в стеклянный футляр с тремя дверцами: передней—поднимающейся кверху и двумя боковыми—открывающимися. Боковыми дверцами пользуются только во время установки на чашки весов взвешиваемого предмета и разновесок, а передней—только во время ремонта весов. Остальное время все дверцы футляра должны быть закрыты.

Весы имеют опорные ножки 12 (рис. 25), из которых две—спереди. Опорные ножки покоятся на специальных подставках 13

(рис. 25). Передние ножки снабжены винтами 14 (рис. 25), при помощи которых весы устанавливаются в строго вертикальном положении. Установка весов в этом положении контролируется отвесом, который обычно помещается сзади колонки весов.

Примечание. В целях обеспечения наибольших удобств, быстроты и точности взвешивания современные аналитические весы имеют ряд специальных приспособлений, как, например: а) успокоители колебаний (воздушных, магнитных), которые предназначены для того, чтобы быстро гасить колебания коромысла весов и тем самым дать возможность наблюдать положение стрелки 6 (рис. 25) на шкале 7 в покое, а не в колебаниях; б) различные механические устройства для подачи разновесов, с помощью которых обеспечивается механическое накладывание гирь (разновесов) на чашки весов и снятие их с этих чашек; в) оптические устройства с подсвечиванием от электрической лампы, дающие возможность производить более точные отсчеты показаний шкалы 8 (рис. 25), и т. д. Разновидностью описанных выше аналитических весов являются микроаналитические весы, которые позволяют производить взвешивание с точностью до $0,01—0,005\text{ мг}$; предельная нагрузка таких весов— 20 г .

2. Разновес. Для взвешивания на аналитических весах применяются точные разновесы, которые представляют собой определен-

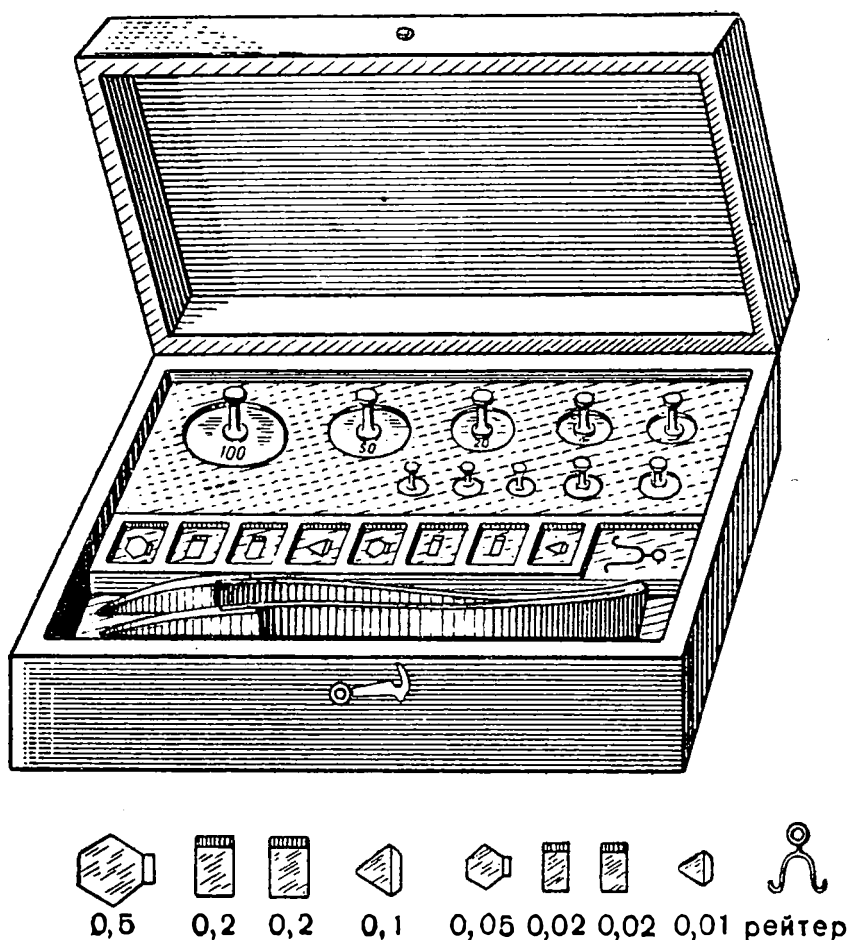


Рис. 29. Аналитический разновес.

ный набор гирек. Хранятся разновесы в закрывающихся футлярах, внутри которых для каждой гирьки имеются специальные гнезда (рис. 29). Аналитический разновес в большинстве случаев

состоит из следующего набора гирек: одной гирьки весом в 100 г, одной—50 г, одной—20 г, двух—по 10 г, одной—5 г, одной—2 г и трех—по 1 г.

Кроме того, в числе гирек имеются более мелкие: одна весом в 0,5 г, две—по 0,2 г, две—по 0,1 г, одна—0,05 г, две—по 0,02 г и три—по 0,01 г. Эти мелкие гирьки называют обычно *разновесками*¹. Мелкие гирьки, как правило, накрыты в футляре стеклом.

Примечание. Некоторые разновесы имеют несколько иной набор гирек, например: вместо одной гирьки в 20 г и двух по 10 г—две гирьки по 20 г и одну в 10 г и вместо одной в 0,2 г и двух в 0,1 г—две в 0,2 г и одну в 0,1 г и т. п.

Каждый аналитический разновес снабжен специальным пинцетом, которым только и разрешается брать любую гирьку (разновеску); трогать гирьки пальцами ни в коем случае нельзя.

В связи с тем, что одноименные гирьки не только различных разновесов, но одного и того же разновеса практически имеют не строго одинаковый вес, необходимо при взвешивании пользоваться всегда одними и теми же гирьками или же точно знать расхождение в их весе и делать всегда поправку на это расхождение при взвешивании.

Примечание. Мелкие разновески (от 0,01 до 0,5 г) делаются обычно из алюминия. При длительном пользовании они изнашиваются, а при неосторожном обращении ломаются, поэтому их иногда приходится заменять новыми, чаще всего аптечными, которые более грубы, чем аналитические. Аптечные разновески (мелкие гирьки) в отличие от аналитических имеют обозначения не в граммах (0,5 г, 0,2 г и т. д.), а в миллиграммах (500 мг, 200 мг, 100 мг и т. д.).

Таким образом, гирьки и разновески дают возможность уравнивать взвешиваемый предмет с точностью до 0,01 г. Для уравнивания же от 0,01 до 0,0001 г служит специальная разновеска—рейтер (рис. 28), вес которой 0,01 г. Следовательно, когда рейтер находится на делении 10 шкалы 8 (рис. 25), он уравнивает груз точно в 0,01 г. При помощи специального крючка на рычаге 9 (рис. 25) рейтер при взвешивании можно переставлять на то или иное деление шкалы 8 и тем самым определять вес от 0,0001 до 0,01 г. При этом естественно, что рейтер, находясь на каждом десятом делении шкалы (обозначенном цифрами 1, 2, 3, ..., 10), будет показывать вес тысячных долей грамма (т. е. соответственно 0,001 г, 0,002 г, 0,003 г, ..., 0,010 г). Если же рейтер находится между этими делениями, то показания его будут давать, кроме того, и десяти-тысячные доли грамма. Допустим, что рейтер находится на участке

¹ В практике лабораторных работ очень часто разновеской называют и более крупную гирьку (весом в один и более граммов) аналитического разновеса.

шкалы между цифрами 5 и 6 (рис. 30). Это будет означать, что рейтер показывает вес больше чем 0,005 г и меньше чем 0,006 г.

Каждый участок шкалы между цифрами разделен, как правило, на 5 равных частей, т. е. каждое деление любого участка будет соответствовать 0,0002 г. Следовательно, если рейтер находится, например, между цифрами 5 и 6 шкалы на третьем (от цифры 5) делении этого участка, он будет показывать вес, равный 0,0056 г; если рейтер находится между цифрами 0 и 1 шкалы на четвертом (от нуля) делении,—показания его равны 0,0008 г, если на первом делении, между цифрами 9 и 10,—показания его 0,0092 г и т. д.

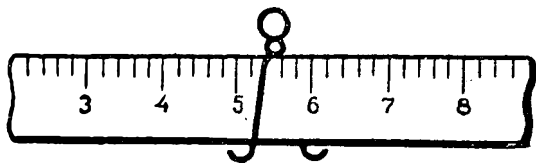


Рис. 30. Положение рейтера на шкале весов.

Примечание. У некоторых весов каждый участок шкалы для рейтера между цифрами имеет 10 мелких делений. Следовательно, каждое такое деление на этой шкале соответствует 0,0001 г. На шкале, на которой между цифрами нанесено 5 мелких делений, сравнительно легко можно отсчитывать положение рейтера и в промежутках этих делений, т. е. фиксировать каждую десятую часть этого участка шкалы (0,0001 г).

Допустим, что при взвешивании какого-либо груза, положенного на левую чашку весов, равновесие весов наступает тогда, когда на правой чашке находятся разновесы (гирьки) в 10 г, 5 г, 1 г, 0,5 г и 0,01 г, а рейтер при этом находится между цифрами 6 и 7 правой части шкалы на третьем (от цифры 6) делении этого участка шкалы, вес груза при этом будет равен $10 + 5 + 1 + 0,5 + 0,01 + + 0,0066 = 16,5166$ г.

Если при взвешивании груза рейтер находится на левой части шкалы, то показания его следует отнимать от веса гирь. Так, например, взвешивание показало, что при равновесии чашек весов нагрузкой гирь в 16,5100 г рейтер находится между цифрами 5 и 6 левой части шкалы на втором (от цифры 5) делении этого участка. Следовательно, вес груза при этом будет равен $16,5100 - 0,0054 = 16,5046$ г. В практике пользования весами чаще всего пользуются только правой частью шкалы.

3. Техника взвешивания. Прежде чем приступить к взвешиванию какого-либо предмета, необходимо каждый раз вначале проверить правильность установки весов (положение отвеса, не сбиты ли сережки и коромысло весов, чистоту чашек и т. п.), затем установить так называемую нулевую точку весов, т. е. положение равновесия ненагруженных весов. Для этого, не открывая дверцы весов, осторожно поворачивают рукоятку арретира 10 (рис. 25) и освобождают тем самым коромысло и чашки весов от арретира, т. е. приводят весы в состояние взвешивания. Вслед за этим наблюдают колебания стрелки весов, следя за тем, чтобы конец стрелки при колебаниях давал почти одинаковое отклонение вправо и влево

на 4—8 делений шкалы 7 (рис. 25)¹. Если стрелка после опускания арретира при колебании выходит за пределы этой шкалы или, наоборот, остается неподвижной, или же колеблется в пределах только 2—4 делений шкалы, весы следует арретировать, т. е. поворотом рукоятки 10 поднять арретир кверху, после чего вновь осторожно опустить арретир. Добившись, таким образом, колебания стрелки в пределах 8—16 делений шкалы 7, наблюдают за тем, чтобы эти отклонения были почти одинаковыми как в правую, так и в левую сторону. При этом показания первых двух колебаний стрелки во внимание не принимают, а отсчитывают лишь последующие 4 колебания (2—вправо и 2—влево). Если отклонение стрелки весов при колебании в одну сторону превышает отклонения ее в другую сторону больше чем на одно деление, то весы вновь арретируют², открывают боковую дверцу, слегка поворачивают в соответствующую сторону один из грузиков (рис. 25); если стрелка дает большой размах влево, винтик поворачивают влево, и наоборот, добиваясь более или менее равномерного отклонения стрелки в ту и другую сторону.

Допустим, что при установке нулевой точки весов стрелка дает следующие отклонения (отсчет делаем от среднего, нулевого деления, записывая правые колебания знаком +, а левые—знаком —),

3-е колебание ³	(вправо) —	+ 7 делений	
4-е	» (влево) —	— 6,6 деления	
5-е	» (вправо) —	+ 6,8	»
6-е	» (влево) —	— 6,4	»

отсюда получим отклонения:

вправо:

$$+ \frac{7 + 6,8}{2} = + 6,9 \text{ деления,}$$

влево:

$$- \frac{6,6 + 6,4}{2} = - 6,5 \text{ деления.}$$

Таким образом, в данном случае *нулевая точка* весов находится на $(+6,9 - 6,5) = +0,4$ деления шкалы, т. е. несколько правее строго вертикального положения стрелки.

¹ Эти колебания обычно обуславливаются толчком арретира и движением воздуха и не характеризуют равновесное состояние весов.

² При этом начинающие работать с весами обязательно ставят в известность руководителя работ.

³ Как отмечено раньше, первые два колебания отбрасываются.

Если колебания стрелки при нахождении нулевой точки дали такие показания шкалы: вправо $+6,2$ и $+6,0$, а влево $-7,0$ и $-6,8$, то в этом случае весы будут иметь нулевую точку равной

$$\frac{+6,2 + 6,0 - 7,0 - 6,8}{2} = -0,8 \text{ деления,}$$

т. е. на 0,8 деления влево от строго вертикального положения стрелки.

После того как определена нулевая точка весов, весы арретируют и приступают к взвешиванию предмета. Для этого открывают левую дверцу весов, кладут через нее (левой рукой) на левую чашку арретированных весов взвешиваемый предмет (груз) и тут же дверцу вновь закрывают. После этого открывают правую дверцу весов и через нее при помощи пинцета правой рукой кладут на правую чашку весов гирьки (разновески). После помещения на чашку каждой гирьки левой рукой очень осторожно опускают арретир на 0,3—0,5 см и по отклонению стрелки определяют приближение момента равновесия весов; окончательное же их равновесие устанавливается с помощью рейтера. Поясним процесс взвешивания на примере определения веса часового стекла.

Нулевая точка весов $+0,4$, т. е. 0,4 деления вправо, от строго вертикального положения стрелки. Поместив часовое стекло на левую чашку весов (обязательно арретированных), на правую чашку кладут такую гирьку, вес которой приблизительно соответствует весу часового стекла. Допустим, что в данном случае положена гирька весом в 10 г¹. После этого левой рукой слегка опускают арретир до отклонения стрелки на 5—8 делений вправо или влево. Допустим, что стрелка при этом отклонилась вправо без каких-либо колебаний. Это значит, что левая чашка весов значительно перетягивает правую чашку, т. е. вес часового стекла больше 10 г. Вновь арретируют весы и кладут на правую чашку еще одну, следующую (меньшую) по весу гирьку—5 г. Снова немного опускают арретир и наблюдают отклонение стрелки. Если стрелка вновь, отклонилась вправо, весы снова арретируют и кладут еще одну следующую по весу гирьку—2 г. Если же стрелка, при навеске 15 г отклонилась влево, гирьку весом в 5 г снимают и вместо нее кладут 2 г и так до тех пор, пока самая малая разновеска (0,01 г) не будет изменять отклонение стрелки из правого в левое ее положение. Допустим, что на чашке весов лежат гирьки (разновески) в 10 г, 1 г, 0,5 г, 0,2 г, 0,02 г и 0,01 г, т. е. всего 11,7300 г. При этом опускание арретира вызывает отклонение стрелки вправо, если добавить к этим гирькам новую, весом в 0,01 г, то стрелка весов при опускании арретира отклоняется уже влево. Следовательно, вес часового стекла будет лежать между 11,7300 г и 11,7400 г.

¹ Определение на глаз показало, что вес стекла должен быть не более 15—20 г, а гирька меньше этого веса в наборе равна десяти граммам.

П р и м е ч а н и е. В целях более быстрого взвешивания на аналитических весах начинающим рекомендуется взвешиваемый предмет предварительно взвесить на технических весах, определив вес его (грубо) до второго знака. Это дает возможность положить на чашку аналитических весов гирьки того веса, какой был определен техническими весами.

После этого положенную последней гирьку (0,01 г) снимают с чашки весов, закрывают правую дверцу и производят дальнейшее уравнивание весов при помощи рейтера, помещая его на то или иное деление правой части шкалы 8 (рис. 25). При этом добиваются такого положения рейтера на шкале 8, чтобы колебания стрелки при этом его положении точно совпадали с колебаниями ненагруженных весов. Другими словами, *нулевое положение стрелки весов при взвешивании предмета должно точно совпадать с нулевой точкой весов до взвешивания.*

Допустим, что в данном случае после изъятия 0,01-граммовой гирьки с чашки весов мы поместим рейтер на деление 6 правой части шкалы. Опустив арретир, наблюдаем при этом, что стрелка отклоняется вправо гораздо больше, чем влево. Снова весы арретируем и передвигаем рейтер, допустим, на второе деление участка шкалы ¹ между цифрами 7 и 8 (вес 0,0074 г). При опускании рейтера вновь наблюдаем колебания стрелки. Показания этих колебаний оказались следующие²: вправо +6,0 и +6,2, влево —5,4 и —5,3. Следовательно, нулевое положение стрелки при этом определится:

$$\frac{+6,0 + 5,7 - 5,4 - 5,3}{2} = +0,5,$$

т. е. на 0,5 деления вправо. Расхождение с нулевой точкой, равное (+0,5)—(+0,4)=+0,1, вполне допустимо.

Таким образом, вес часового стекла равен 11,7374 г.

П р и м е ч а н и я. 1. Между нулевым положением стрелки при взвешивании и нулевой точкой весов обычно допускаются расхождения до 0,5 деления.

2. Можно последнюю гирьку (0,01 г), с которой стрелка весов отклоняется не вправо, а влево, не снимать с чашки весов. При этом дальнейшее уравнивание весов рейтером следует производить по левой стороне шкалы 8 и показания рейтера не прибавлять, а отнимать от веса гирек. Так, например, при весе часового стекла в 11,7374 г на чашку весов будет положено гирек общим весом 11,7400 г, а рейтер при равновесии будет находиться на третьем делении между цифрами 2 и 3 левой части шкалы (0,0026 г); отсюда вес часового стекла будет равен: (11,7400—0,0026)=11,7374.

4. Правила обращения с аналитическими весами. При взвешивании на аналитических весах необходимо строго соблюдать следующие правила:

¹ Если участки между цифрами шкалы 8 (рис. 25) имеют по 5 делений, то каждое такое деление соответствует навеске 0,0002 г; следовательно, 2 деления=0,0004 г.

² Не следует забывать, что первые два колебания никогда не отсчитываются.

1) Перед каждым взвешиванием проверять состояние весов (положение отвеса, нет ли пыли и других загрязнений на чашках весов, не сдвинуты ли сережки и т. д.).

2) О всех замеченных неисправностях весов доложить преподавателю.

3) Не допускать перегрузки весов выше их предельной нагрузки.

4) Не сдвигать весов с установленного места.

5) На чашки весов ставить взвешиваемые предметы только после того, как они примут температуру весовой комнаты.

6) Взвешивание того или иного вещества производить только в специальной посуде (на часовом стекле, в бюксе, тигле и т. п.), а не помещать его непосредственно на чашку весов.

7) Гирьки и рейтер следует брать только пинцетом, а рейтер переставлять по шкале только при помощи крючка на рычаге для его передвижения.

8) Не ставить на чашку весов грязных или сырых предметов.

9) Перед каждым взвешиванием всегда устанавливать нулевую точку весов.

10) Опускать и поднимать арретир осторожным и плавным поворотом рукоятки.

11) Не допускать при раскачивании размаха колебаний стрелки весов за пределы шкалы 7 (рис. 25).

12) Проводя анализ, все время пользоваться одними и теми же весами и одним и тем же разновесом.

13) При уравнивании чашек весов дверцы весов должны быть всегда закрыты.

14) Накладывать груз на чашки весов (взвешиваемые предметы и гирьки), а также снимать груз с чашек весов только при арретированных весах.

15) По окончании взвешивания весы должны быть арретированы, дверцы закрыты, каждая гирька уложена точно в свое гнездо футляра, а рейтер взят на крючок рычага и сдвинут в левый угол весов.

§ 4. Посуда и подготовка ее к анализу

Наиболее употребительной посудой при количественном анализе является следующая:

Тонкостенные химические стаканы с носиком (рис. 31) емкостью 100, 200 и 400 мл, которые служат для проведения реакций осаждения, переливания жидкостей и других операций.

Стекланные палочки (рис. 32), служащие для перемешивания жидкостей, переливания по ним жидкости при фильтровании осадков и извлечения ими следов осадка из стаканов. Палочки делаются длиной 6—8 см из стекла диаметром 4—6 мм; концы их должны быть хорошо оплавлены и на один из концов надета резиновая трубочка длиной 1—1,5 см.

Воронки для фильтрования (рис. 33). Наиболее удобными для работы воронками являются такие, угол конуса у которых

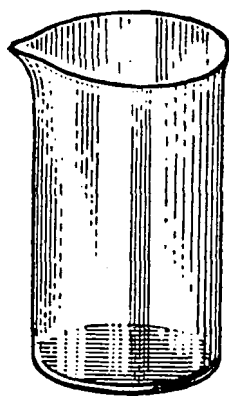


Рис. 31. Химический стакан.

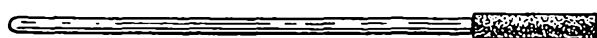


Рис. 32. Стеклянная палочка.



Рис. 34. Часовое стекло.

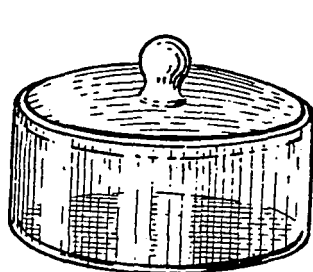


Рис. 35. Бюксы.

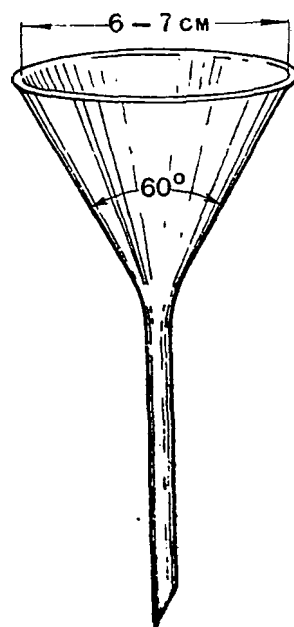


Рис. 33. Воронка.



Рис. 36. Промывалка.

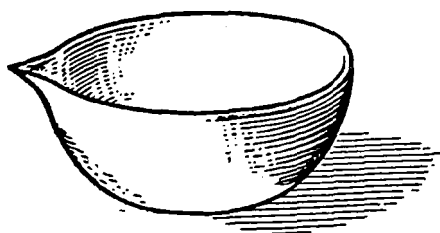


Рис. 37. Фарфоровая чашка.



Рис. 38. Фарфоровый тигель.

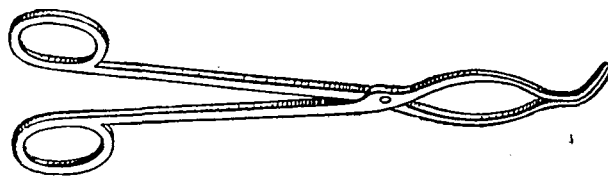


Рис. 39. Тигельные щипцы.

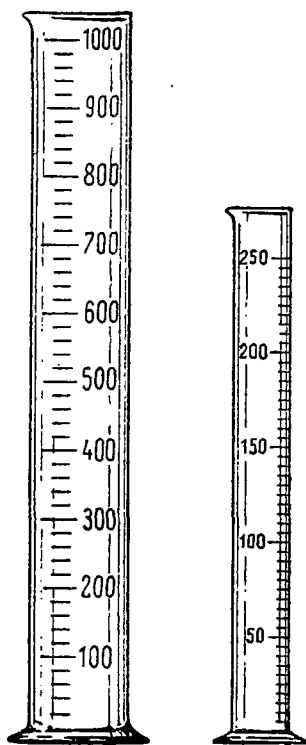


Рис. 40. Мерные цилиндры.

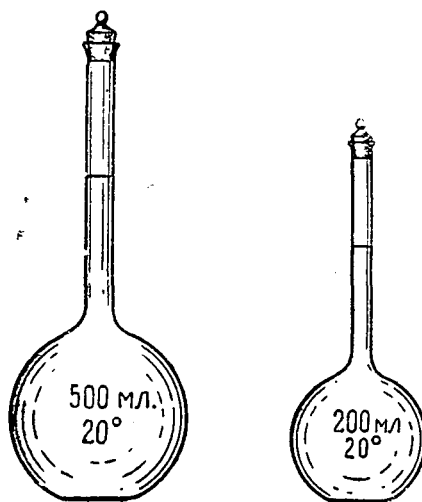


Рис. 41. Мерные колбы.

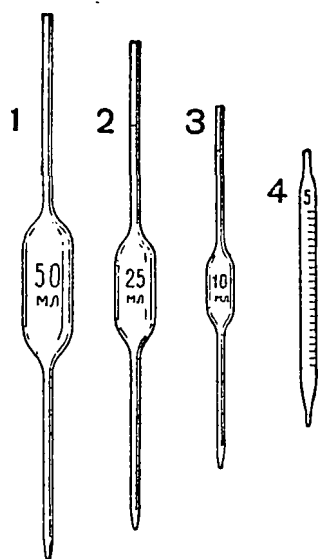


Рис. 42. Пипетки:

1—емкостью на 50 мл, 2—емкостью на 25 мл, 3—емкостью на 10 мл; 4—пипетка с делениями, емкостью на 5 мл.

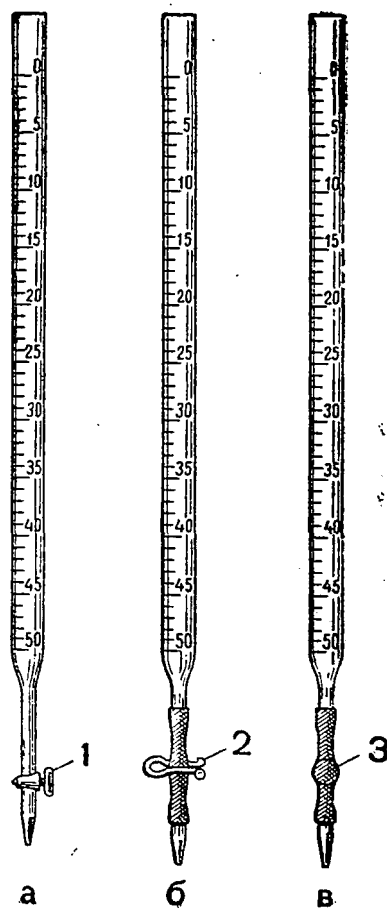


Рис. 43. Бюретки:

а—с краном 1; б—с металлическим зажимом 2; в—со стеклянным шариком (бусинкой 3) внутри трубки.

равен 60° , верхний диаметр 6—7 см и кончик трубки имеет косой срез.

Ч а с о в ы е с т е к л а для покрытия стаканов (рис. 34); диаметр этих стекол должен быть несколько больше диаметра стаканов. Часовыми стеклами меньших размеров (30—50 мм) пользуются также для помещения на них твердых предметов при взвешивании.

С т е к л я н н ы е б ю к с ы (рис. 35) для хранения и взвешивания в них твердых и жидких веществ, в особенности таких, которые требуют изолирования их от окружающего воздуха. Бюксы имеют пришлифованную (притертую) крышку; наиболее удобными бюксами являются те, которые имеют высоту 50 мм и диаметр 35 мм или высоту 25 мм и диаметр 45 мм.

П р о м ы в а л к и емкостью 200—250 мл (рис. 36) для промывания осадков, а также в случае необходимости смывания их с фильтров.

Ф а р ф о р о в ы е ч а ш к и с носиком (рис. 37) для выпаривания жидкостей; наиболее удобны для работы чашки с диаметром 6—9 см и иногда 13 см.

Ф а р ф о р о в ы е т и г л и¹ (рис. 38) для прокаливания осадков при весовом анализе и тигельные щипцы для переноски тиглей (рис. 39).

М е р н ы е ц и л и н д р ы (рис. 40) для грубого (с точностью до 0,2—0,5 мм) измерения объема жидкостей.

М е р н ы е к о л б ы (рис. 41) для приготовления титрованных растворов при объемном анализе; наиболее часто употребляются мерные колбы емкостью 250, 200 и 100 мл.

П и п е т к и (рис. 42) для отбора точного объема жидкостей; чаще всего в лабораториях употребляются пипетки объемом в 10, 20, 25 и 50 мл. Отличительной особенностью пипеток является то, что жидкость в них не наливается, как это имеет место при наполнении стаканов, колб, цилиндров и т. п., а набирается засасыванием. Для этого нижний (узкий) конец пипетки опускается в жидкость, а через верхний конец ртом отсасывается из нее воздух. При наполнении таким образом пипетки жидкостью верхний конец ее закрывают пальцем, вследствие чего жидкость удерживается в пипетке атмосферным давлением, а при отнятии пальца выливается.

Б ю р е т к и (рис. 43) применяются в объемном анализе для измерения объема растворов при титровании. Наиболее употребительными при количественном анализе являются бюретки объемом в 25 мл и 50 мл с нанесенными на них делениями до 0,1 мл. Для измерения объема малых количеств жидкости служат микробюретки, емкость которых от 1 до 5 мл и градуировка до 0,02—0,01 мл.

Промывание посуды. Следует иметь в виду, что результаты количественного анализа в значительной мере зависят от чистоты по-

¹ Для отдельных видов анализа применяются платиновые и кварцевые тигли.

суды. Поэтому, прежде чем приступить к тому или иному анализу, вся необходимая для этого посуда должна быть тщательно вымыта. Стеклянная посуда, подготовленная для анализа, считается чистой в том случае, если на стенках ее нельзя заметить никаких загрязнений и если вода по стенкам стекает ровным слоем, не образуя и не оставляя на поверхности посуды никаких капель.

Промывание посуды вначале производится водопроводной водой. При этом все механические загрязнения на стенках оттираются

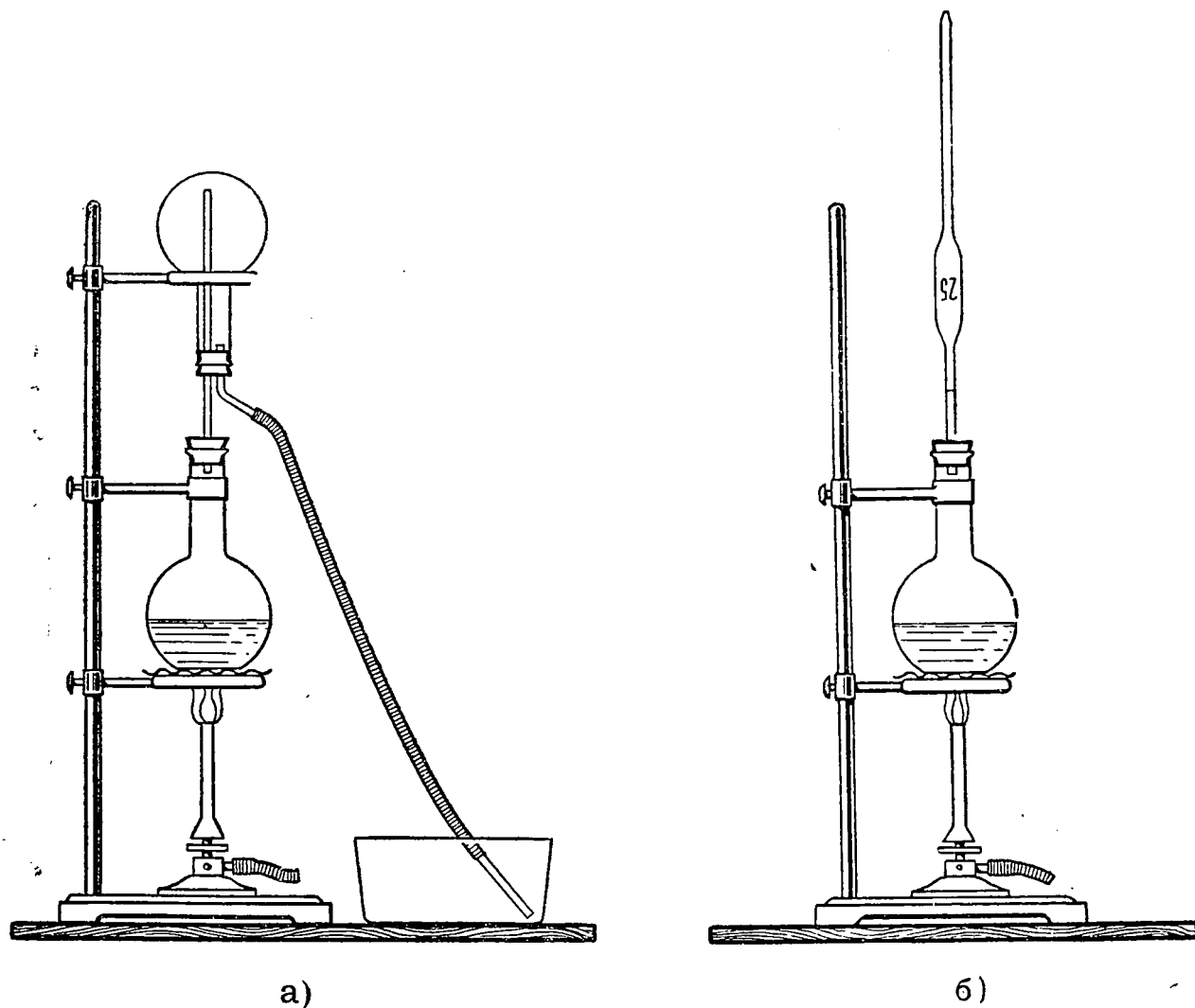


Рис. 44. Пропаривание колбы (а) и пипетки (б).

ершами или ветошью. Затем 1—2 раза промывают ее раствором соды или мыла и, если необходимой чистоты при этом не добиваются,—хромовой смесью¹. После этого посуду вновь промывают водопроводной водой, затем 2—3 раза споласкивают дистиллированной водой и в случае необходимости просушивают.

Иногда мерную посуду подвергают 20—30-минутному пропариванию. Для этого посуду надевают на трубку, по которой из колбы поступает в нее струя пара (рис. 44, а); в случае пропаривания пипеток их вставляют в колбу, как это указано на рисунке 44, б.

¹ Хромовая смесь представляет собой смесь растворов двуххромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной серной кислоты.

Фарфоровая посуда промывается так же, как и стеклянная посуда, а тигли после промывания, кроме того, тщательно прокаливаются.

Высушивание посуды и определение влажности в различных веществах производится в сушильных шкафах, прокаливание осадков—в тигельных печах, а хранение осадков перед взвешиванием—в особых приборах, называемых эксикаторами. На устройстве этих приборов мы остановимся ниже, при описании приемов весового анализа.

§ 5. Отбор пробы и взятие навески для анализа

1. Отбор средней пробы. При определении состава природного сырья и продуктов его переработки очень большое значение имеет отбор так называемой средней пробы для анализа, т. е. отбор такой порции этих веществ, результаты анализа которой будут соответствовать действительному среднему составу исследуемого объекта.

В случае чистых веществ, а также однородной их смеси (смеси газов, водных растворов солей, кислот и оснований, гомогенных сплавов, изоморфно-кристаллических веществ и т. п.) отобрать среднюю пробу сравнительно просто, так как химический состав подобных веществ и смесей в любом их участке одинаков.

Наиболее сложным представляется отбор средней пробы твердого природного сырья, так как этот вид веществ, как правило, бывает неоднородным. Особенно заметной, даже на глаз, неоднородностью обладают руды, каменный уголь и другое ископаемое сырье. Даже жидкие природные вещества и продукты их переработки обладают неоднородностью. Так, например, нефть (раствор углеводородов), которая обычно относится к категории однородных веществ, из одной и той же скважины имеет различный состав; отфильтрованная вода одного и того же моря, как правило, различна по составу у дна его и у поверхности и т. д. Поэтому отбор средней пробы для анализа, которая бы характеризовала истинную среднюю порцию анализируемого вещества, является очень важной операцией при количественном исследовании его состава.

Методика взятия средней пробы не одинакова для различных веществ: она зависит от рода и количества анализируемого материала, степени его однородности, назначения и т. д. Поэтому для каждого типа материала и рода веществ имеются специальные инструкции по отбору средней пробы для анализа. Эти инструкции регламентируются или техническими условиями, или государственными стандартами на данный вид сырья и продуктов его переработки и подробно рассматриваются в соответствующих курсах по техническому анализу; изучаются эти инструкции при подготовке специалистов соответствующего профиля.

Отобранные для анализа средние пробы хранятся в специальной герметически закрытой таре (склянках, бутылках, непроницаемых для влаги из воздуха, пакетах и т. п.), откуда уже и отбирается

необходимое для анализа количество вещества (образец). Если при этом взятый для анализа образец представляет собой твердое вещество, его предварительно очень тщательно измельчают в агатовой или фарфоровой ступке (рис. 45), после чего уже отсюда берут навеску для анализа, т. е. отвешивают определенную порцию анализируемого вещества.

2. Посуда для взятия навески. Вид посуды, служащей для взятия навески, зависит от рода вещества и характера определения в нем того или иного компонента. Так, например, навеска летучих веществ берется в бюксах, а иногда в запаянных ампулах; бюксы всегда служат также для определения содержания влаги в том или ином веществе. Твердые нелетучие вещества взвешиваются обычно на часовых стеклах, а в случае определения в них золы—в тиглях и т. д.

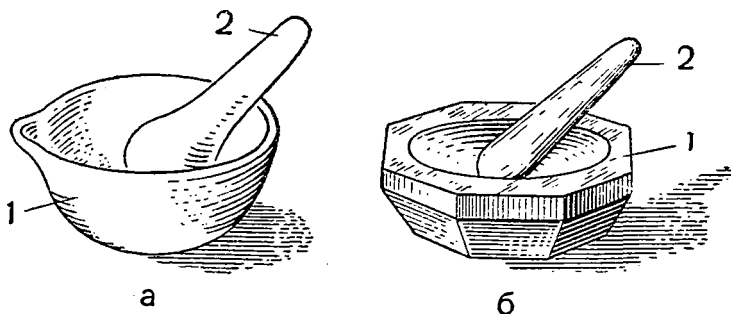


Рис. 45. 1—ступки и 2—пестики:
а) фарфоровые, б) агатовые.

Для взятия навески вещества от образца средней пробы служат специальные приспособления: стеклянные, фарфоровые или металлические шпатели и ложечки (рис. 46)—для твердых веществ и небольшие пипетки (рис. 42 4,.)—для жидкостей. При взятии навески ни в коем случае не следует трогать вещество руками.

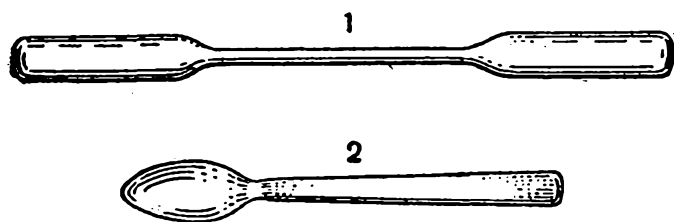


Рис. 46. 1—шпатель и 2—ложечка.

Посуда для взятия навески должна быть хорошо промыта и просушена.

3. Навеска анализируемого вещества. Величина навески определяется характером данного аналитического определения. Так, например, если вещество будет подвергаться весовому анализу, то навеску его следует брать из такого расчета, чтобы в случае аморфных, студенистых и трудно прокаливающих осадков (например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и т. п.) вес их после прокаливания (Fe_2O_3 , SiO_2 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaO и т. п.) был около 0,07—0,1 г, а в случае кристаллических, сравнительно легко поддающихся прокаливанию осадков (BaSO_4 и т. п.)—около 0,1—0,2 г, а в отдельных случаях—до 0,5 г; для определения влажности и зольности веществ навеска их берется около 1,0—2,0 г, а иногда и выше, в зависимости от содержания влаги или соответственно золы в составе данного вещества.

Подсчитаем примерную навеску железной руды, необходимую

для определения в ней железа путем осаждения его в виде гидрата окиси железа и дальнейшего прокаливания последнего до окиси железа.

Железные руды содержат обычно 55—65% железа. Примем вес Fe_2O_3 , который должен быть получен в результате анализа руды равным 0,09 г, а содержание железа в руде—60%. Мол. вес $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,68$, ат. вес $\text{Fe} = 55,85$. Отсюда имеем:

$$\begin{array}{rcccl} 111,7 \text{ г Fe} & \text{содержится в} & 159,68 \text{ г Fe}_2\text{O}_3, \\ x \text{ г} & & \text{»} & & \text{»} & 0,09 \text{ г Fe}_2\text{O}_3 \end{array}$$

Откуда:

$$x = \frac{111,7 \cdot 0,09}{159,68} = 0,07 \text{ г железа.}$$

Далее,

$$\begin{array}{rcccl} 100 \text{ г руды} & \text{содержат} & 60 \text{ г Fe}, \\ x \text{ г} & & \text{»} & & \text{»} & 0,07 \text{ г Fe}, \end{array}$$

Откуда:

$$x = \frac{100 \cdot 0,07}{60} = 0,12 \text{ г.}$$

Таким образом, навеску руды для анализа следует брать равной примерно 0,12 г.

Примечание. Навеска для анализа того или иного вещества и в особенности природного сырья и продуктов его переработки обычно указывается в соответствующих руководствах по техническому анализу.

4. Взятие навески. В большинстве случаев взятая для анализа навеска вещества подвергается предварительной обработке: растворению, разбавлению, упариванию и т. п. Такая обработка производится, как правило, в химических стаканах, мерных колбах и фарфоровых чашках. Поэтому взятая навеска в подобных случаях переносится из той тары, в которой производится взвешивание, в посуду для ее обработки.

В таких случаях взятие навески производится следующим образом.

Промытую и просушенную тару вначале взвешивают (грубо) на техно-химических весах, затем помещают в нее необходимое количество (на глаз) анализируемого вещества и производят точное взвешивание на аналитических весах. Если при этом вес вещества оказывается больше требуемого по расчету, то при переносе этого вещества в посуду для обработки часть его оставляют в таре, стараясь при этом (тоже на глаз) перенести требуемое по расчету количество навески. После этого тару с оставшимся в излишке веществом снова точно взвешивают на аналитических весах. Разница между первым точным взвешиванием и вторым дает точную навеску вещества. Так, например, расчетная навеска железной руды для определения в ней железа должна быть около 0,12 г (см. выше, стр. 408). Взятие навески производим на часовом стекле, грубый вес которого, допустим, равен 12,57 г. Насыпаем на стекло (шпа-

телем или ложечкой) (рис. 46) небольшое количество руды и взвешиваем. Вес стекла с рудой оказался равным 12,7438 г. Следовательно, вес взятой нами руды равен $12,7438\text{ г} - 12,57\text{ г} = 0,1738\text{ г}$, т. е. почти в полтора раза больше требуемого количества ее для анализа (0,12 г). После этого снимаем часовое стекло с чашек весов и осторожно, не уронив ни одной пылинки руды, высыпаем примерно $\frac{2}{3}$ ее в тот сосуд, который предназначен для растворения руды (например, в фарфоровую чашку). Затем стекло с оставшейся рудой снова взвешиваем. Вес его при этом оказался равным 12,6194 г. Делаем запись:

Вес часового стекла до отсыпания с него руды. . .	12,7438 г
Вес стекла после отсыпания руды.	12,6194 г
<hr/>	
Навеска руды . . .	0,1244 г

Полученная таким образом навеска руды близко подходит к вычисленной.

Рассмотрим второй пример. Требуется приготовить 0,05-нормальный раствор азотнокислого серебра AgNO_3 . Молекулярный вес AgNO_3 равен 169,89; эквивалент его равен единице. Следовательно, для приготовления 1 л 0,05-нормального раствора азотнокислого серебра следует взять навеску его $169,89 \cdot 0,05 = 8,4945\text{ г}$. Если мы располагаем мерной колбой емкостью 200 мл, то навеску для этого объема следует брать в 5 раз меньше, т. е. $8,4945 \cdot 0,2 = 1,6989\text{ г}$ AgNO_3 . Взять такую навеску в точности чрезвычайно трудно. Поэтому, так же как и в предыдущем случае, для приготовления подобных растворов навеску берут несколько больше, но близкую к расчетной и затем делают поправку на нормальность раствора или же к приготовленному раствору добавляют необходимое количество воды.

Допустим, что грубый вес часового стекла без навески равен 12,57 г, а с навеской азотнокислого серебра (точный вес) — 14,3286 г. Таким образом, вес AgNO_3 на стекле составит примерно $(14,3286 - 12,57) = 1,7586\text{ г}$, т. е. несколько больше требуемого его количества. Осторожно, не допуская никаких потерь, высыпаем взвешенное азотнокислое серебро в мерную колбу, оставив при этом на стекле несколько кристалликов AgNO_3 . Снова взвешиваем стекло с оставшимися кристаллами AgNO_3 . Вес его оказался равным 12,6066 г. Производим запись:

Вес часового стекла с AgNO_3	14,3286 г
Вес его с оставшимися кристаллами AgNO_3 . . .	12,6066 г
<hr/>	
Навеска азотнокислого серебра . . .	1,7220 г

Таким образом, заполнив колбу (200 мл) до метки водой, мы получим раствор AgNO_3 не точно 0,05-нормальной, а несколько выше этой нормальности.

Задачи и упражнения

1. Подсчитать, какое количество может быть приготовлено точно 0,01-нормального раствора AgNO_3 , если взятая навеска азотнокислого серебра составляет 0,8495 г.

Ответ: 506,8 мл.

2. Какова должна быть взята примерная навеска серного колчедана при определении в нем серы методом осаждения в виде BaSO_4 , если предполагается, что серы в колчедане содержится около 50%, а вес прокаленного осадка BaSO_4 должен составить примерно 0,5 г.

Ответ: 0,14 г колчедана.

3. Вычислить навеску чистого углекислого кальция CaCO_3 , необходимую для получения осадка CaO весом в 0,3 г.

Ответ: 0,54 г.

4. Раствор содержит 0,2 г ионов бария. Сколько необходимо взять 0,5-нормального раствора H_2SO_4 для осаждения этих ионов в виде BaSO_4 , если кислоты при этом приливается 100-процентный избыток?

Ответ: 12 мл.

ГЛАВА III

ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

§ 6. Предмет весового анализа

Весовой анализ основан на том, что та или иная составная часть анализируемого вещества путем химического взаимодействия ее с соответствующей составной частью другого вещества переводится в осадок; при этом химический состав осадка должен быть точно известен и вес его должен служить для вычисления количества данной составной части в анализируемом веществе (см. ч. I, § 3).

В отдельных случаях при весовом анализе удается выделить ту или иную составную часть анализируемого вещества в свободном виде и взвесить или же определить количество ее по потере в весе вещества. Например:

по потере в весе определяют количество гигроскопической влаги в каменном угле, силикатах и т. п., которую удаляют из этих продуктов просушиванием их при $105 - 110^\circ \text{C}$;

по потере в весе определяют также количество летучих веществ каменного угля, которые удаляют из угля прокаливанием его в определенных условиях, без доступа воздуха;

сплавлением с содой и последующей обработкой полученного сплава соляной кислотой можно выделить из состава силикатов окись кремния и таким путем определить количество ее в анализируемом силикатном сырье;

полным сжиганием органической части топлива и взвешиванием оставшейся при этом золы определяют количество минеральных примесей в топливе и т. д.

Таким образом, *весовым анализом* в широком смысле слова называются все приемы и способы определения тех или иных составных частей вещества *весовым путем*. Наиболее распростра-

ненными и требующими особого рассмотрения способами весового анализа являются способы, основанные на переводе составных частей анализируемого вещества в труднорастворимое соединение (осадок).

§ 7. Общий обзор количественного определения важнейших элементов и их соединений весовым путем

В народнохозяйственной практике весовым путем чаще всего определяются:

1. *Гигроскопическая вода* — в рудах, силикатах, угле, древесине, некоторых минералах, маслах, волокнистых материалах и других видах минерального и органического сырья и продуктах его переработки; процентное содержание гигроскопической воды в составе данного вещества называется его *влажностью*.

2. *Кристаллизационная и конституционная вода*¹ — в различного рода кристаллогидратах, минералах, солях и т. п.

3. *Сера* — в серном колчедане, металлических и полиметаллических рудах, каменном и буром угле, антраците, торфе, нефти, бензине, в сероочистительных массах и других видах сырья и продуктах его переработки. При этих определениях сера окисляется в SO_4'' , а затем осаждается хлористым или азотнокислым барием в виде BaSO_4 .

Путем осаждения BaSO_4 определяется также содержание SO_4'' в различных реактивах (сернокислых и азотнокислых солях и т. п.) и некоторых видах минерального сырья.

4. *Фосфор* — в фосфоритах и апатитах, фосфорных удобрениях, в металлических рудах и различных металлах, а также в других видах фосфорсодержащего сырья и продуктах его переработки. Определение фосфора всегда производится из растворов ортофосфорной кислоты или ее солей путем осаждения PO_4''' в виде двойной соли состава NH_4MgPO_4 , которая после прокаливании переходит в магниевую соль пирофосфорной кислоты $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Осаждение фосфат-ионов производится хлористым магнием в присутствии аммиака и хлористого аммония.

5. *Магний и кальций* — в карбонатных породах, силикатном сырье и продуктах их переработки (известняках, магнезитах, доломитах, силикатах, цементах и т. п.). Магний при этом определяется осаждением его в виде NH_4MgPO_4 , а кальций — в виде CaC_2O_4 , из которых первая соль при прокаливании переходит в пирофосфорнокислый магний $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а вторая — в окись кальция CaO . Осаждение магния производится кислым фосфорнокислым натрием в присутствии аммиака и хлористого аммония, а кальция — щавелевокислым аммонием.

6. *Железо и алюминий* — в силикатном сырье и продуктах его переработки, фосфоритах и других видах минерального сырья. При

¹ Кристаллизационную и конституционную воду в различных веществах часто называют *стехиометрической* водой.

этом железо и алюминий в большинстве случаев определяются совместно как сумма так называемых «полупторных окислов» (R_2O_3). Осаждение их производится раствором аммиака в виде гидроокисей $Fe(OH)_3 + Al(OH)_3$, которые при прокаливании переходят в соответствующие им окиси ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$).

7. Кремний — в силикатах и продуктах переработки силикатного сырья, в железных рудах, чугуна, сталях и различных сплавах. Определение кремния при этом всегда производится выделением его в виде кремниевой кислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$, которая при прокаливании переходит в окись кремния SiO_2 .

Весовой метод анализа используется также для определения содержания меди и некоторых других металлов Zn, Cd, Hg, Ag и т. д. путем электролитического их осаждения на платиновом электроде. Иногда весовым методом определяют содержание хлор-, бром- и йод-ионов в растворах их солей, путем осаждения этих ионов в виде соответствующих солей серебра. Весовым путем производят также определение бария и стронция в растворах их солей путем осаждения их в виде соответствующих сульфатов.

Детальное изучение методики анализа минерального и органического сырья, а также продуктов его переработки является предметом технического анализа соответствующих отраслей промышленности. В задачу же аналитической химии входит рассмотрение общей методики количественного определения элементов и их соединений, входящих в состав различного рода веществ.

Всякое количественное определение элементов и их соединений весовым путем требует очень тщательной подготовки осадка к взвешиванию. Сюда прежде всего входят: *правильный выбор осадителя, тщательное выполнение условий осаждения и строгое соблюдение правил промывания и прокаливания осадка.*

§ 8. Выбор осадителя и условий осаждения при весовом анализе¹

При количественном определении состава веществ весовым путем осадки должны удовлетворять следующим условиям:

- 1) быть практически нерастворимыми, т. е. обладать произведением растворимости не более $10^{-7} - 10^{-8}$ *мол/л* (см. ч. I, § 15);
- 2) после промывания быть совершенно чистыми, т. е. незагрязненными примесями осадителя и других посторонних веществ;
- 3) должны легко фильтроваться и поддаваться промыванию;
- 4) после высушивания или прокаливания иметь состав, который точно соответствует определенной химической формуле.

Рассмотрим подробнее эти условия, обеспечивающие точность весового анализа.

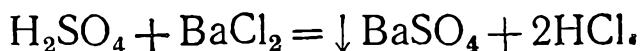
1. Влияние растворимости осадка на точность анализа. При весовом анализе растворимость осадков, в форме которых выде-

¹ Подробное рассмотрение теории образования осадков см. ч. I, глава III.

ляется данная составная часть анализируемого вещества, должна быть ничтожно мала. Следовательно, осадитель (реактив) должен быть таким, чтобы образованный им осадок обладал наименьшей растворимостью. Например, определение количества ионов Ba^{++} в растворе, при прочих равных условиях, более точным будет в том случае, если осаждение их производить в виде сернокислого бария $BaSO_4$, так как растворимость этого осадка ($1,05 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Ba^{++}) (см. приложение, табл. 6) является наименьшей из всех осадков солей бария. С этой точки зрения наибольшую точность количественного определения кальция дает осаждение его в виде щавелевокислой соли CaC_2O_4 , растворимость которой ($5,07 \cdot 10^{-5}$ мол/л) меньше других солей кальция (см. приложение, табл. 6) и т. д.

Но как бы мала ни была растворимость осадка, она всегда будет вызывать неизбежные потери анализируемого вещества за счет его недоосаждения.

Подсчитаем неизбежные потери серы из навески серной кислоты при определении серы в виде сернокислого бария:



Растворимость $BaSO_4$ равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ г в литре. Из навески H_2SO_4 в 0,1012 г должно получиться:

$$\frac{0,1012 \cdot 233,4}{98,08} = 0,2410 \text{ г } BaSO_4.$$

Практика весового анализа показывает, что количество фильтрата и воды для промывания кристаллических осадков в общей сумме составляет около 200 — 400 мл. Примем количество фильтрата и промывных вод для данного случая равным 200 мл (0,2 л). Отсюда следует, что в фильтрате и промывных водах останется $2,5 \cdot 10^{-3} \times 0,2 = 5 \cdot 10^{-4}$ г $BaSO_4$, что составит от веса осадка:

$$\frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,2410} = 0,21\%.$$

Эта потеря (в процентах) будет составлять неизбежную потерю серы за счет растворимости $BaSO_4$.

Если объем фильтрата и промывных вод при анализе равен 400 мл, то и потеря серы, оставшейся в них в составе SO_4^{--} , будет уже не 0,21%, а 0,42%.

Этот расчет показывает, что неизбежные потери анализируемого вещества даже при осаждении его в виде практически нерастворимого осадка ($L_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) лежат в пределах нескольких десятых долей процента.

При рассмотрении теории образования осадков (см. ч. 1, § 16) было отмечено, что процесс осаждения протекает тем полнее, чем больше избыток осадителя. Но опыт и простой расчет показывают, что если избыток осаждающего вещества брать в виде большего

объема его раствора, то будет больший объем фильтрата и больший расход воды для промывания осадка от адсорбируемых на нем ионов осадителя. Следовательно, в этом случае значительно увеличится количество фильтрата и промывных вод, вследствие чего возрастет и количество растворенного в них осадка.

Если же брать избыток осаждающего вещества в виде более концентрированного его раствора, то будет увеличиваться действие междионных сил притяжения в растворе, что влечет за собой увеличение произведения растворимости данного осадка.

Практика показывает, что для полноты осаждения избыток осадителя должен составлять 20—25% против теоретического его количества.

Иногда избыток осаждающего вещества, особенно при значительных его концентрациях, может привести к образованию растворимых комплексных соединений, в состав которых входит определяемая составная часть анализируемого вещества (см. ч. 1, § 17).

Таким образом, при выборе осадителя и условий осаждения для определения составных частей анализируемого вещества весовым путем следует руководствоваться следующим:

а) осадок должен обладать ничтожно малым произведением растворимости;

б) осаждающее вещество не должно вступать в какое-либо химическое взаимодействие с осадком;

в) в целях уменьшения количества промывных вод осадитель с анализируемым веществом должен образовывать такие осадки, которые легко фильтруются и поддаются промыванию.

2. Достижение чистоты осадка. Вторым условием, обеспечивающим наибольшую точность весового анализа, является чистота осадка. Следовательно, при получении осадка необходимо соблюдать такие правила осаждения, при которых исключалась бы возможность загрязнения его примесями осаждающего вещества и другими посторонними веществами, присутствующими в растворе.

Загрязненность осадков получается в момент их образования вследствие различного рода явлений соосаждения (см. ч. 1, § 20). В целях предупреждения явлений соосаждения, а следовательно, и получения наиболее чистых осадков, осаждение следует вести так, чтобы в реакционной зоне концентрация одного из реагирующих компонентов постоянно была ничтожно малой по сравнению с концентрацией другого реагирующего компонента. При этом в соответствии с законом действующих масс реагирующие компоненты будут полностью вступать между собой в химическое взаимодействие и исключать адсорбционные явления внутри образующихся частиц твердой фазы (кристаллов или аморфных образований)¹. Указанное условие сравнительно легко можно обеспечить, если придерживаться следующих правил осаждения:

¹ Исследованиями последнего времени доказано, что всякий так называемый аморфный осадок по существу имеет кристаллическую структуру (в

1) приливать раствор осадителя к раствору исследуемого вещества по каплям и при постоянном помешивании;

2) применять концентрации осаждающего и осаждаемого компонентов стехиометрически одинаковыми;

3) необходимый для большей полноты осаждения избыток осаждающего вещества в количестве 20—25% (см. выше) следует прибавлять тогда, когда химическое воздействие между реагирующими компонентами почти закончится, т. е. через некоторое время после добавления теоретического его количества.

Соблюдая эти правила осаждения в большинстве случаев, можно добиться почти полного отсутствия соосажденных примесей внутри частиц твердой фазы, а следовательно, и максимальной чистоты осадка.

3. Фильтруемость осадка. Кроме чистоты осадка, частицы его (кристаллы или аморфные образования) должны получаться такой структуры и формы, которая легко поддается фильтрованию и отмывается от загрязнений.

При вышеизложенных правилах осаждения образующиеся частицы твердой фазы получают чрезвычайно малых размеров, в результате чего в случае кристаллических осадков они выпадают в форме мелких кристаллов, а в случае аморфных осадков—в виде суспензии или объемистой гелеобразной массы; эти частицы по своим размерам нередко приближаются даже к коллоидному состоянию. Такие осадки в начале фильтрования проходят через фильтр в виде мути, а затем забивают поры фильтра и затрудняют дальнейшее фильтрование. Кроме того, подобные осадки обладают высоко развитой поверхностью, в результате чего количество загрязнений, адсорбирующихся на этой поверхности, велико. Отсюда естественно, что промывание таких осадков требует большого расхода промывной воды, что влечет за собой уменьшение точности результатов анализа (см. стр. 413). Поэтому при получении осадков для весового анализа необходимо добиваться: в случае кристаллических осадков—образования крупнокристаллических форм, а в случае аморфных осадков—наиболее крупных хлопьев. Как показывает опыт, размер частиц различного рода осадков зависит: а) от концентрации раствора, из которого производится осаждение; б) от температуры этого раствора и в) от продолжительности пребывания осадка в растворе после его осаждения.

Влияние концентрации раствора на структуру осадка. Из наиболее концентрированных растворов получают мелкокристаллические осадки и крупные образования аморфных осадков. Это объясняется следующим обстоятельством. Чем концентрированнее раствор, тем больше возникает центров формирования твердой фазы (осадка), а следовательно, тем больше

большинстве случаев—скрытую). Поэтому, строго говоря, наименование «аморфные осадки» является не вполне точным. Однако в соответствии с принятой в литературе классификацией осадков мы в дальнейшем все так называемые внешне бесструктурные осадки будем называть аморфными.

скорость образования осадка. Это в свою очередь приводит к тому, что в случае образования кристаллических осадков кристаллы получаются более крупных размеров, так как при повышенной концентрации эти частицы уплотняются. Если же осаждение вести из разбавленных растворов, то кристаллические осадки получаются в форме более крупных кристаллов и наиболее удобными для фильтрования и промывания, а аморфные осадки—в форме мелкодробленой и объемистой массы, которая плохо промывается и трудно поддается фильтрованию. Поэтому осаждение кристаллических осадков следует производить из разбавленных, а аморфных осадков—из умеренно концентрированных растворов.

Влияние температуры на структуру осадка. Большее влияние на форму и структуру осадков оказывает температура раствора. В случае кристаллических осадков повышенная температура при последующем ее снижении способствует образованию крупнокристаллических форм, в случае же аморфных осадков получаются более укрупненные и уплотненные образования. Объясняется это тем, что наиболее мелкие частицы почти любого твердого вещества обладают несколько повышенной растворимостью по сравнению с крупными частицами. Следовательно, в условиях повышенной растворимости прежде всего будут образовываться крупные частицы осадка.

Влияние продолжительности пребывания осадка в растворе на его структуру. Вследствие большей растворимости мелких частиц, по сравнению с крупными частицами, укрупнение кристаллов и уплотнение аморфных образований достигается также продолжительным их отстаиванием. При этом образовавшиеся при осаждении мелкие частицы, могущие при фильтровании пройти через поры фильтра, с течением времени переходят в раствор, и за счет них происходит дальнейшее укрупнение мелких или уплотнение более крупных частиц. Этот процесс укрупнения и уплотнения частиц носит название *старения* или *созревания осадков*. Однако в случае кристаллических осадков процесс их созревания является желательным лишь в том случае, если при образовании этих осадков не наблюдается явлений соосаждения, в особенности химического и тем более изоморфного осаждения (см. ч. 1, стр. 99—100), так как соосажденные при этом посторонние примеси внедряются внутрь кристаллов и удалить их никаким промыванием не удастся.

Почти все аморфные осадки обладают довольно высокой сорбционной способностью. Вследствие этого в процессе старения и уплотнения подобных осадков посторонние примеси также окажутся окклюдируемыми внутри осадка и удаление их промыванием чрезвычайно затруднительно. Кроме того, уплотнение аморфных осадков со временем (при старении) превращает их в однородную, гелеобразную массу, которая почти не поддается фильтрованию. Отсюда следует, что *кристаллические осадки необходимо фильтровать после их созревания, а аморфные—вслед за осаждением.*

Влияние электролитов на чистоту осадка. Значительное влияние на чистоту всякого осадка, а также на укрупнение аморфных образований оказывает наличие в растворе посторонних электролитов. Прежде всего посторонние электролиты нередко являются источником загрязнения осадков. Например, с осадком кремниевой кислоты очень легко соосаждаются все основания. Природное же силикатное сырье всегда содержит в своем составе гидрат окиси железа, алюминия и другие основания. Следовательно, если выделение кремниевой кислоты из этого сырья и последующее ее количественное определение происходят в присутствии указанных примесей, то результаты анализа силикатного сырья всегда будут завышенными, так как прокаленный осадок SiO_2 всегда загрязнен окислами железа, алюминия и других металлов.

Аналогичные результаты будут наблюдаться при осаждении ионов SO_4^{2-} в виде сернокислого бария, в присутствии хлористых солей, так как эти соли сравнительно легко адсорбируются кристаллами BaSO_4 . Значительно загрязняются осадки гидратов окисей алюминия и железа сульфат-ионами, если осаждение этих гидроксидов производить в присутствии сернокислых солей и т. д. Поэтому посторонние электролиты, легко адсорбирующиеся полученными осадками, рекомендуется предварительно из раствора удалить. Если же в силу необходимости осаждение определяемой составной части анализируемого вещества приходится производить в присутствии этих посторонних примесей, то прибегают или к повторному осаждению (растворив предварительно полученный осадок), или вводят поправку на эти посторонние примеси (определив тем или иным способом количество загрязнений в осадке).

Иногда наличие электролитов в растворе анализируемого вещества является желательным, так как некоторые из них (главным образом легколетучие), не вызывая загрязнения осадка, способствуют образованию более укрупненных аморфных образований и крупнозернистых кристаллических осадков. В случае аморфных осадков подобные электролиты способствуют также более полному осаждению анализируемого вещества. Например, укрупнение частиц и более полное выделение осадков гидрата окиси алюминия и гидрата окиси железа вызывается наличием в растворе небольшого количества хлористого аммония. При прокаливании же этот электролит легко удаляется, вследствие чего прокаленный осадок получается чистым. Более крупные кристаллы сернокислого бария и щавелевокислого кальция образуются из слабокислых растворов по сравнению с нейтральными растворами и т. д.

Отсюда следует, что наличие в растворе посторонних, нелетучих (при прокаливании) электролитов оказывает отрицательное влияние на точность анализа; летучие же электролиты на точность анализа, как правило, не оказывают влияния.

Таким образом, для получения более чистых осадков в большинстве случаев рекомендуется соблюдать следующие условия осаждения:

- 1) вести осаждение из нагретых растворов;
- 2) концентрацию (в г-экв/л) осадителя брать несколько больше концентрации анализируемого вещества;
- 3) раствор анализируемого вещества не должен содержать посторонних, легко адсорбируемых осадком электролитов (главным образом нелетучих при прокаливании);
- 4) раствор осаждающего вещества приливать постепенно, небольшими порциями и при постоянном помешивании раствора анализируемого вещества стеклянной палочкой;
- 5) в случае образования кристаллических осадков фильтрование производить после созревания осадка, т. е. после укрупнения его кристаллов до таких размеров, которые легко задерживаются на фильтре;
- 6) в случае образования аморфных осадков: а) вести осаждение из достаточно концентрированных растворов и после осаждения к раствору тотчас же добавить (при помешивании) 1,0—2,0-кратный объем горячей воды; б) как только осадок отстоится, немедленно приступить к фильтрованию;
- 7) промывание осадка производится слабым раствором такого электролита, который не растворяет осадка и при нагревании легко улетучивается; если осадитель является легко летучим (при прокаливании) веществом $[\text{NH}_4\text{OH}, (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и т. п.], то в качестве промывной жидкости всегда служит слабый раствор этого осадителя.

Ниже (§ 12 и 13) приводятся примеры анализа веществ, образующих как кристаллические, так и аморфные осадки.

4. Получение осадка определенного химического состава. В связи с тем, что количество определяемой составной части анализируемого вещества при весовом анализе всегда рассчитывается стехиометрическим путем по количеству полученного осадка, химический состав последнего должен строго соответствовать определенной химической формуле.

При рассмотрении вопроса об условиях образования чистых осадков было указано, что чем больше осадок содержит в своем составе посторонних примесей (загрязнений), тем больше получается ошибка анализа, так как эти загрязнения влекут за собой большую неопределенность химического состава осадка.

Однако получение чистых, незагрязненных осадков еще не дает полной гарантии точности анализа.

Следует прежде всего иметь в виду то, что любой свежесосажденный осадок, какой бы он чистотой ни обладал, взвешивать вслед за его промыванием (после фильтрования) еще нельзя, так как такой осадок определенного химического состава не имеет: в нем всегда содержится в неопределенном соотношении гигроскопическая влага, а во многих случаях, кроме того, кристаллизационная и конституционная вода. Поэтому все осадки при весовом анализе после их промывания должны быть «обезвожены», т. е. подвергнуты такой обработке, при которой вся вода из них удаляется.

Удаление влаги высушиванием осадков в большинстве случаев не дает желаемых результатов, так как аморфные осадки при их просушивании требуют или длительного времени, или высокой температуры, особенно для удаления конституционной воды (например, из осадка $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При этом происходит не только удаление влаги из осадка, но, как правило, изменяется и его состав. Так, например, если подвергнуть высушиванию влажный осадок гидрата окиси железа, то в процессе сушки, особенно при повышенной температуре, одновременно с удалением влаги будет частично протекать и процесс разложения самого осадка до окиси железа. Таким образом, состав осадка будет представлять собой смесь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Fe_2O_3 , т. е. становится неопределенным по своему составу. Аналогичное явление наблюдается и при высушивании влажной кремниевой кислоты, гидрата окиси алюминия и других аморфных осадков.

То же самое имеет место и в случае кристаллических осадков, при просушивании которых одновременно с удалением гигроскопической влаги частично удаляется и кристаллизационная вода.

Поэтому осадки при весовом анализе после их фильтрования, промывания и просушивания в большинстве своем подвергаются прокаливанию¹. При прокаливании из осадка удаляется вся влага и осадок принимает определенный химический состав: гидраты окисей переходят в соответствующие окиси, кристаллические осадки становятся полностью обезвоженными и т. д.

Следует иметь в виду, что прокаливание каждого вида осадков требует строгого соблюдения определенных условий, иначе процесс прокаливании может и не дать желаемых результатов в отношении химического состава осадка после его прокаливании. Например, прокаливание высушенного осадка гидрата окиси железа при чрезмерно высоких температурах приводит к разложению осадка до Fe_3O_4 ; если же прокаливание осадка производить при сравнительно низких температурах, часть $\text{Fe}(\text{OH})_3$ останется неразложившейся, в результате чего осадок будет представлять собой смесь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Fe_2O_3 . При неправильном сжигании фильтров перед прокаливанием углерод, входящий в состав клетчатки фильтра, будет оказывать восстанавливающее действие на осадок и вызывать частичное изменение его состава. Например, окись железа может восстанавливаться до закиси и закиси-окиси железа, сульфатная сера—до свободной серы и т. д.

Чтобы при весовом анализе получить осадок определенного состава, по которому можно было бы правильно и точно рассчитать количество определяемой составной части в анализируемом

¹ Прокаливанию не подвергаются лишь органические осадки (за редким исключением), так как эти осадки при высокой температуре разлагаются с образованием продуктов неопределенного состава. К такого рода осадкам относятся диметилглиоксимин никеля, комплексная соль кобальта с α -нитро-30- β -нафтолом и т. п. Удаление влаги из этих осадков производится высушиванием при определенном температурном режиме.

веществе, необходимо строго соблюдать определенные правила не только осаждения, но и дальнейшей обработки осадка—его высушивание и прокаливание.

§ 9. Техника выполнения отдельных операций при получении осадков для весового анализа

Из рассмотрения вопросов, изложенных в предыдущем параграфе (см. § 8), следует, что получение осадков при весовом анализе складывается из следующих трех операций:

1) осаждения с предварительным расчетом количества осадителя;

2) фильтрования полученного осадка и промывания его от загрязнений и

3) прокаливания осадка с предварительным его высушиванием.

После выполнения указанных операций прокаленный осадок взвешивается и по количеству его рассчитывается состав анализируемого вещества.

Рассмотрим подробнее технику выполнения этих операций.

1. Осаждение. После выбора осадителя и расчета его количества и концентрации (см. стр. 412) приступают к непосредственному осаждению определяемого элемента (радикала) из состава анализируемого вещества. При этом должны строго соблюдаться те правила, которые обеспечивают максимальную полноту осаждения, чистоту осадка и желательную для фильтрования и промывания форму и структуру осадка (см. § 8).

Осаждение производится в стеклянном стакане. В процессе осаждения ни в коем случае не допускается разбрызгивания раствора. Нагревание растворов перед осаждением производится в тех же стаканах на водяной бане.

2. Фильтрование и промывание осадка. Фильтрование осадков для весового анализа производится через так называемые беззольные фильтры. Эти фильтры освобождены от большей части минеральных примесей путем обработки их соляной и фтористоводородной кислотами. Наиболее употребительными беззольными фильтрами являются: для фильтрования мелкокристаллических осадков (BaSO_4 , CaC_2O_4 и т. п.)—плотные («баритовые») фильтры, которые называются также фильтрами *«синяя лента»* (каждая пачка этих фильтров опоясана бумажной лентой синего цвета); для фильтрования крупнокристаллических осадков (CaSO_4 и т. п.)—фильтры средней проницаемости (*«белая лента»*) и для аморфных осадков [$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и т. п.]—наименее плотные фильтры (*«черная лента»*). Вес золы каждого из этих фильтров обычно указывается на обложке пачки. Фильтр необходимо брать такого размера, чтобы осадок заполнял не больше половины его, а воронку следует выбирать с таким расчетом, чтобы вложенный в нее фильтр не доходил до краев воронки на 5—10 мм. Фильтр необходимо складывать таким образом, чтобы он плотно прилегал

к стенкам воронки всей своей внешней поверхностью. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива, а подставленный под нее стакан для фильтрата прислоняют к концу воронки так, чтобы фильтрат из нее стекал по стенкам стакана, а не падал в виде капель (рис. 47). Для того чтобы ускорить фильтрование, осадку дают полностью осесть на дно стакана и отстоявшуюся над ним прозрачную жидкость декантируют, т. е. осторожно сливают ее на фильтр, без осадка. Во избежание разбрызгивания фильтруемую жидкость необходимо сливать по стеклянной палочке, которую держат вертикально, над серединой и на уровне верхней кромки фильтра (рис. 47). Затем осадок подвергают тщательному промыванию от загрязнений. Промывание осадка вначале производят в стакане не перенося его на фильтр. Для этого к осадку после первой декантации приливают небольшую порцию (5—10 мл) промывной жидкости, взмучивают его стеклянной палочкой и после отстаивания жидкость вновь декантируют. Затем к осадку снова приливают свежую порцию промывной жидкости и вновь подвергают ее декантации. Подобному промыванию (декантации) осадок подвергают 4—5 раз. После этого осадок во взмученном состоянии вместе с промывной жидкостью переносят по той же стеклянной палочке на фильтр до тех пор, пока он весь не окажется на фильтре. На фильтре осадок снова подвергают промыванию. При этом промывную жидкость из промывалки приливают таким образом, чтобы осадок, задержавшийся в верхних частях фильтра, смывался в углубление фильтра.

Количество промываний зависит от формы и структуры осадка: промывание крупнокристаллических осадков заканчивается обычно после 5—6 порций промывной жидкости, а для аморфных осадков требуется до 7—10 порций этой жидкости.

Чистоту осадка проверяют путем пробы на полноту удаления из него загрязнений. Для этого из небольшой порции (0,5—1,0 мл) промывной жидкости, собранной из воронки в чистую пробирку, делают качественную реакцию на те ионы, от которых отмывается осадок. Отсутствие этих ионов в пробе будет указывать на полное удаление их из осадка. Этим определяется и окончание промывания осадка.

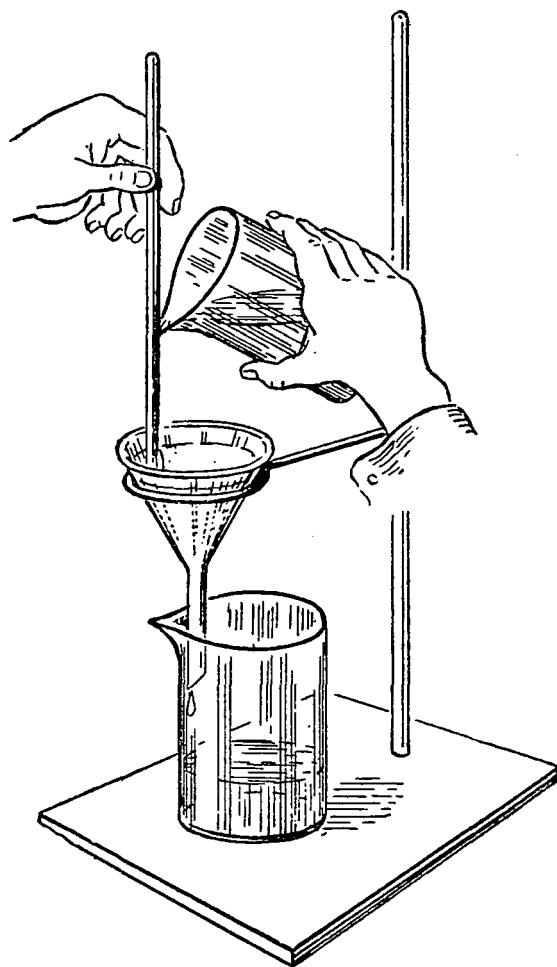


Рис. 47. Фильтрование.

В связи с тем, что при промывании осадка часть его будет переходить в промывную жидкость, рекомендуется применять в качестве этой жидкости не чистую воду, а раствор такого электролита, который бы, во-первых, значительно снижал растворимость в нем осадка, по сравнению с растворимостью его в чистой воде, во-вторых, при прокаливании осадка легко улетучивался или разлагался на летучие вещества. В качестве таких растворов служат обычно разбавленные растворы соответствующих осадителей. Например, ионы кальция осаждают щавелевокислым аммонием $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; разбавленным раствором этого электролита промывают и полученный осадок CaC_2O_4 ¹. Гидроокиси алюминия и железа промывают разбавленным раствором аммиака или азотно-кислого аммония, которые при прокаливании полностью удаляются из осадка; раствор аммиака одновременно является и осадителем для указанных гидроокисей. Для промывания осадка BaSO_4 служит вода, подкисленная соляной кислотой, которая при прокаливании осадка легко улетучивается, и т. д.

3. Высушивание и прокаливание осадка. Промытый осадок, не извлекая из воронки, вначале просушивают в сушильном шкафу

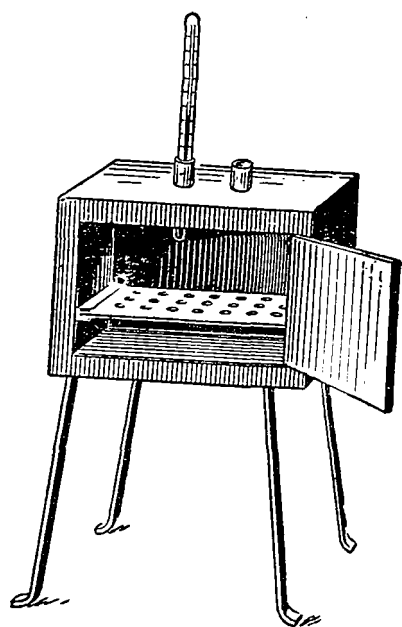


Рис. 48. Сушильный шкаф.

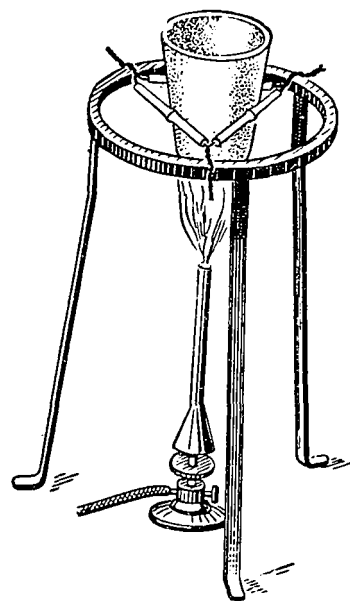
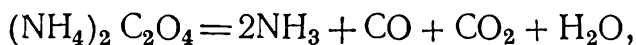


Рис. 49. Прокаливание осадка.

(рис. 48) или на воздухе², затем вынимают фильтр из воронки, заворачивают края его внутрь таким образом, чтобы осадок оказался полностью закрытым фильтром, и в таком виде помещают его в прокаленный до постоянного веса тигель. Для этого совершен-

¹ Оставшийся на осадке щавелевокислый аммоний при прокаливании разлагается:



и продукты разложения при этом полностью улетучиваются.

² В целях предохранения осадка от пыли воронку рекомендуется сверху покрыть листом фильтровальной бумаги.

но чистый и сухой тигель (без осадка) ставят в фарфоровый треугольник и в течение 5—10 мин. прокаливают в пламени газовой горелки (рис. 49) при той температуре, которая рекомендуется для прокаливания данного осадка.

Примечание. Для прокаливания осадков вместо газовой горелки часто пользуются тигельными и муфельными печами (рис. 50). Тигельные печи имеют внутреннюю форму подобно форме тигля, а муфельные являются печами подового типа (печи с подом).

После первого прокаливания горячий тигель щипцами (рис. 39) снимают с горелки и, слегка охладив его на воздухе, ставят в специальный сосуд-эксикатор (рис. 51), нижняя часть которого на $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ заполнена прокаленным хлористым кальцием или концен-

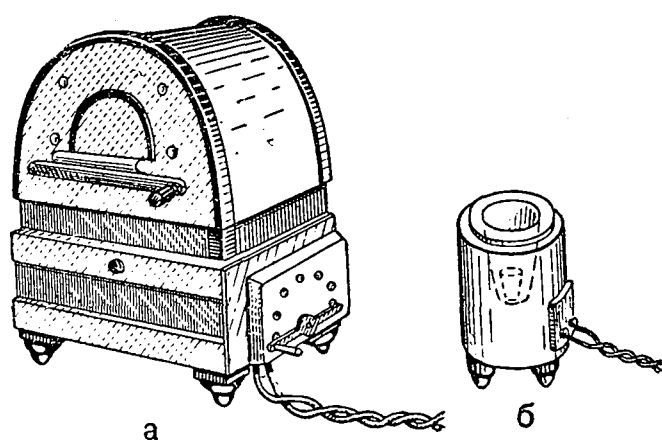


Рис. 50. Муфельная (а) и тигельная (б) печи.

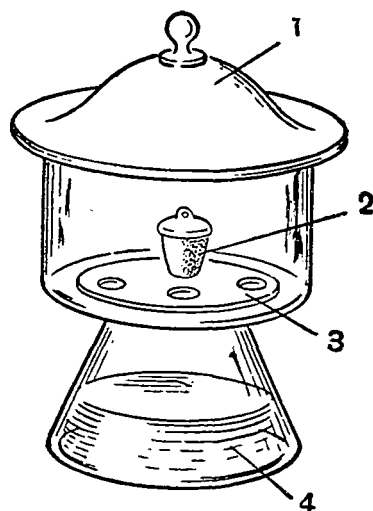


Рис. 51. Эксикатор:
1—крышка; 2—тигель; 3—фарфоровая вкладка; 4—поглотитель влаги.

трированной серной кислотой (для поглощения влаги). В эксикаторе тигель охлаждается до комнатной температуры (в весовой комнате), после чего взвешивается на аналитических весах. Затем тигель вновь прокаливают и по охлаждении в эксикаторе снова взвешивают. Если разница в весе тигля после первого и второго прокаливания не превышает 0,0004 г, то считается, что он прокален до постоянного веса, в противном случае его снова прокаливают и так до тех пор, пока вес его практически будет постоянным.

В подготовленный таким образом тигель помещают осадок (в свернутом фильтре), вновь ставят его в фарфоровый треугольник и осторожно при слабом нагревании фильтр обугливают. После того как произойдет обугливание фильтра, нагревание тигля усиливают, доводя его до температуры прокаливания осадка. При этом обуглившийся фильтр сгорает полностью, оставляя в тигле лишь одну золу.

После прокаливания тигель с осадком вновь помещают в эксикатор и по охлаждении взвешивают. Затем осадок снова прокали-

вают, снова взвешивают и так до тех пор, пока тигель с осадком примет практически постоянный вес.

Время прокаливания осадка зависит от его природы. Так, например, после полного сгорания обуглившегося фильтра осадок BaSO_4 прокаливают около 45 мин. при рекомендуемой для него температуре, осадок $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ —30 мин., осадок CaC_2O_4 —60 мин. и т. д. Результаты взвешивания прокаленного тигля пустого и с осадком заносят в рабочий журнал.

П р и м е ч а н и е. Некоторые осадки при прокаливании вступают в химическое взаимодействие с углеродом обуглившегося фильтра и продуктами его сгорания, вследствие чего постоянство их состава нарушается. Поэтому подобные осадки после их просушивания снимают с фильтра на листок глянцевой бумаги и переносят в тигель для прокаливания после того, как фильтр в нем будет сожжен до золы.

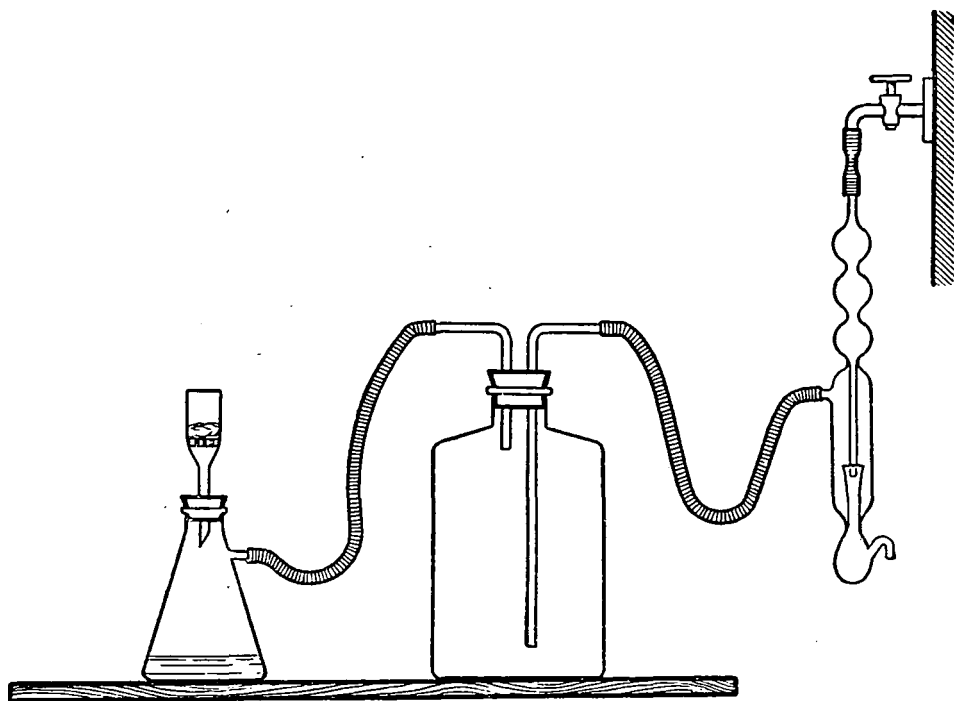


Рис. 52. Фильтрование через стеклянный фильтр (под вакуумом).

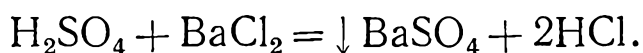
Некоторые осадки¹ уже после высушивания приобретают постоянный состав. Поэтому очень часто подобные осадки не прокаливают, а ограничиваются лишь их высушиванием. В таких случаях фильтровать осадок следует не через бумажный, а через стеклянный фильтр (рис. 52), который представляет собой прямую воронку тиглеобразной формы с впаянной внутри ее пористой стеклянной пластинкой. Такой фильтр перед фильтрованием должен быть просушен до постоянного веса. Фильтрование через стеклянный фильтр производится под небольшим вакуумом, который создается в приемнике для фильтрата при помощи водоструйного насоса (рис. 52).

¹ К таким осадкам относятся главным образом органические осадки (см. сноску на стр. 419).

§ 10. Ошибки весового анализа

Результаты весового анализа, вычисленные по весу полученного осадка, как правило, не дают точного значения состава анализируемого вещества, так как при этом всегда неизбежны ошибки анализа. Числовая разница между практически найденным значением (путем взвешивания) определяемой величины и истинным (точным) ее значением называется *абсолютной ошибкой анализа*. Для оценки точности результатов анализа пользуются обычно не абсолютной, а *относительной ошибкой*, которая выражает собой степень неточности анализа в процентах и определяется отношением абсолютной ошибки к истинному (точному) значению измеряемой величины, умноженной на 100.

Например, дано для анализа 20 мл 0,1-нормального раствора серной кислоты. Определение содержания в нем H_2SO_4 производится методом осаждения ионов SO_4^{2-} в виде сернокислого бария:



Получено осадка BaSO_4 (после прокаливания) 0,2328 г. Подсчитаем, каковы абсолютная и относительная ошибки анализа.

В двадцати миллилитрах 0,1-нормального раствора серной кислоты содержится $4,904 \cdot 0,020 = 0,0981$ г H_2SO_4 , которые должны дать точно $(0,0981 \cdot 233,43) : 98,08 = 0,2334$ г BaSO_4 . Следовательно, абсолютная ошибка анализа $(0,2328 - 0,2334) = -0,0006$ г, а относительная ошибка, т. е. точность результатов анализа, составит:

$$\frac{-0,0006 \cdot 100}{0,2334} = -0,26\%.$$

Все ошибки, возникающие при количественном, в том числе и весовом анализе, могут быть разделены на две категории: *субъективные* и *объективные*.

К *субъективным ошибкам* относятся те из них, которые зависят от работающего и возникают в результате недостаточной внимательности его к работе. Сюда можно отнести: потери осадка при фильтровании и прокаливании, неточность взвешивания, недостаточное промывание осадка от загрязнений или, наоборот, употребление слишком большого излишка промывной жидкости при промывании, работа с непроверенным разновесом и т. п. Субъективных ошибок при анализе всеми мерами следует избегать, и при достаточном опыте в работе они должны быть исключены полностью или по крайней мере сведены до ничтожно малой величины.

К *объективным ошибкам* относится та категория ошибок, которая возникает независимо от работающего и определяется свойствами анализируемого вещества, осадителя и осадка (растворимостью осадка, адсорбционными явлениями и побочными реакциями при осаждении, наличием примесей в реактивах, применяемых при анализе, и т. п.). Кроме того, эти ошибки могут возник-

нуть в результате недостаточной чувствительности аналитических весов. Но основным и постоянным фактором, определяющим объективную ошибку анализа, является растворимость осадка. Ошибка, вызываемая этим фактором, является неизбежной и для данного осадка *постоянной*; она имеет отрицательное значение, так как осадок с промывной жидкостью теряется. Эту ошибку можно выразить следующим уравнением (см. § 8, стр. 413):

$$O_{об} = -\frac{qv}{G}\%, \quad (28)$$

где, $O_{об}$ — постоянная объективная ошибка при весовом анализе, выраженная в процентах;

q — растворимость осадка в граммах на 100 мл воды (см. приложение, табл. 6);

G — вес полученного при анализе осадка в граммах;

v — объем фильтрата и промывных вод при анализе в миллилитрах.

В уравнении (28) растворимость осадка принята для водной среды (см. приложение, табл. 6). Промывание же осадков, как правило, производится не в чистой воде, а слабыми растворами электролитов (см. § 9, стр. 420), в которых растворимость осадка меньше, чем в чистой воде. Поэтому ошибка анализа, вызванная растворимостью осадка, окажется несколько меньшей по сравнению с вычисленной по уравнению (28). Компенсироваться эта ошибка (в сторону ее уменьшения) будет также явлениями адсорбции осадком различного рода загрязнений. Адсорбционная ошибка, имеющая положительное значение ($+O_{ад}$), иногда по своей величине может превышать ошибку, вызванную растворимостью осадка. Другие для данных условий работы объективные ошибки, вызываемые побочными реакциями при осаждении, наличием примесей в применяемых реактивах и т. п., могут быть как положительными, так и отрицательными, в зависимости от характера этих ошибок.

Хотя уравнение (28) характеризует собой только постоянную ошибку, в практике весового анализа этим уравнением принято пользоваться для подсчета общей объективной ошибки.

Используя уравнение (28), можно найти, что в приведенном выше примере осаждения H_2SO_4 в виде $BaSO_4$ из общей ошибки анализа ($-0,26\%$) на долю объективных, не зависящих от работающего ошибок приходится (при объеме промывных вод и фильтрата равным 200 мл):

$$O_{об} = \frac{-2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 200}{0,2334} = -0,21\%.$$

В целях доведения ошибок анализа, особенно субъективных, до минимума, как правило, производят несколько параллельных определений и, если результаты этих определений отличаются друг от друга незначительно (не более $\pm 0,3 - 0,4$ мг), вычисляют среднее их значение и принимают это значение за действительные

результаты анализа. Так, например, допустим, что из трех параллельных определений вес осадка оказался равным 1,2538 г, 1,2530 г и 1,2540 г. Отсюда среднее значение веса осадка, т. е. действительные результаты анализа, равно $(1,2538 + 1,2530 + 1,2540) : 3 = 1,2536$ г. Чем меньше разница в результатах взвешивания между каждым из параллельных определений, тем точнее действительные результаты анализа, а следовательно, тем меньше субъективных ошибок анализа.

Максимальную точность анализа может гарантировать особая тщательность в работе, исключая возможность появления субъективных ошибок, а также строгое выполнение всех условий получения и подготовки осадка к взвешиванию.

Относительные ошибки при весовом анализе допускаются обычно не выше 0,2—0,4%, т. е. в пределах только объективных ошибок.

В качестве примеров весового анализа рассмотрим наиболее типичные три случая этого анализа, охватывающие собой большинство количественных определений элементов и их соединений весовым путем: 1) определение влажности веществ и кристаллизационной воды в кристаллогидратах, 2) анализ веществ, образующих с осадителем кристаллические осадки, 3) анализ веществ, образующих с осадителем аморфные осадки.

§ 11. Определение влажности веществ и кристаллизационной воды в кристаллогидратах

Для определения влажности того или иного продукта и кристаллизационной воды в кристаллогидратах берется точная навеска анализируемого вещества (в количестве 1—5 г), которая в сушильном шкафу подвергается высушиванию до постоянного веса. При этом температура сушки различных веществ зависит от прочности связи в них молекул воды с основным веществом и колеблется в следующих пределах: при определении влажности от 100 до 110° (не выше), а при определении кристаллизационной воды — от 110° и выше¹.

Например, при определении влажности кристаллогидратов (глауберовой соли, алюминиевых квасцов и т. п.) суперфосфата, бумаги и волокнистых веществ (пряжи, ткани, шерсти и т. п.) высушивание их производится при температуре 100—102° С (не выше); углей, а также сернистых и металлических руд — при 103—105° С; желатины, силикатного сырья и продуктов его переработки — при 105—110° С; известняков — при 108—110° С и т. д.

При определении кристаллизационной воды в кристаллической щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ температура ее высушивания поддерживается не выше 110—112° С; в кристаллическом хлори-

¹ При этих же пределах температуры определяется содержание конституционной воды в веществах.

стом бари $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двуххромовокислом натрия (хромпике) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 120 - 125^\circ \text{C}$; в медном купоросе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 140 - 150^\circ \text{C}$; в алюминиевых квасцах $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{около } 230^\circ \text{C}$; в кристаллической соде $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ до 270°C ; в глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{выше } 300^\circ \text{C}$ (слабое прокаливание) и т. д.

Примечание. Если анализируемое вещество при температуре 100°C и выше разлагается или улетучивается, то для определения его влажности высушивание производится под вакуумом при более низких температурах или же используются другие, специальные методы этого определения.

В качестве конкретного примера рассмотрим методику определения кристаллизационной воды в кристаллическом хлористом бари $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1. Взятие навески. Тщательно промытый бюкс просушивается в сушильном шкафу и по охлаждении в эксикаторе взвешивается на аналитических весах. Высушивание бюкса следует производить до постоянного веса. При просушивании и охлаждении бюкс должен быть открыт, а при взвешивании закрыт крышкой. Затем помещают в бюкс около $1,5 - 2,0$ г кристаллического хлористого бария и, закрыв крышкой, снова взвешивают.

2. Высушивание навески. После взвешивания бюкса с хлористым барием поворачивают крышку бюкса на ребро и ставят его на полку (не на дно) сушильного шкафа. Затем закрывают дверцу шкафа и держат в нем бюкс около $1,5 - 2$ час., поддерживая температуру в нем $120 - 125^\circ \text{C}$ (не выше). Через указанный промежуток времени бюкс при помощи тигельных щипцов помещают в эксикатор, переносят (в эксикаторе) в весовую комнату и по охлаждении (через $20 - 25$ мин.) закрывают крышкой и взвешивают. После первого взвешивания бюкс с хлористым барием снова просушивают (в течение $25 - 30$ мин.), охлаждают и взвешивают. Если второе взвешивание отличается от первого более чем на $0,0004$ г, то хлористый барий подвергают дополнительному просушиванию до тех пор, пока разница в весе между последним и предыдущим взвешиванием будет не более $0,0004$ г. При этом можно считать, что кристаллизационная вода из хлористого бария удалена практически полностью.

3. Вычисление количества кристаллизационной воды и ошибка анализа. Предположим, что в результате взвешивания бюкса пустого и с хлористым барием получены следующие данные:

Вес бюкса с веществом	7,8870 г
Вес бюкса пустого	6,3246 г
<hr/>	
Навеска хлористого бария 1,5624 г	

Вес бюкса с хлористым барием после высушивания:

1-е взвешивание	7,6584 г
2-е »	7,6572 г
3-е »	7,6570 г

Отсюда, по наименьшему весу бюкса с веществом находим количество кристаллизационной воды:

$$\text{H}_2\text{O} = 7,8870 \text{ г} - 7,6570 \text{ г} = 0,2300 \text{ г}$$

или:

$$\frac{0,2300 \cdot 100}{1,5624} = 14,72\% \text{ H}_2\text{O}.$$

В соответствии с молекулярным весом кристаллического хлористого бария 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержат 36,02 г H_2O . Следовательно, если анализируемый хлористый барий является химически чистым, то во взятой навеске его (1,5624 г) должно содержаться кристаллизационной воды:

$$\frac{1,5624 \cdot 36,02}{244,31} = 0,2304 \text{ г}.$$

Отсюда абсолютная ошибка анализа составит:

$$0,2300 - 0,2304 = -0,0004 \text{ г},$$

а относительная ошибка равна

$$\frac{-0,0004 \cdot 100}{0,2304} = -0,17\%.$$

Описанная методика анализа с соответствующим температурным режимом высушивания служит для определения содержания кристаллизационной воды в любых кристаллогидратах. Аналогично определяется также и влажность различного рода веществ, с той лишь разницей, что высушивание их производится при температуре от 100 до 110° С¹. Так, например, для определения содержания влаги в желатине ее измельчают, отвешивают 2—3 г и просушивают при 105—110° С до постоянного веса (около 5—6 час.). Допустим, что получены при этом следующие данные:

Вес бюкса с желатиной	11,4826 г
Вес бюкса пустого	9,1284 г
<hr/>	
Навеска желатины	2,3542 г
Вес бюкса с желатиной после просушивания (до постоянного веса)	11,1884 г

Отсюда количество влаги в желатине составит:

$$11,4826 - 11,1884 = 0,2942 \text{ г}$$

или:

$$\frac{0,2942 \cdot 100}{2,3542} = 12,50\% \text{ H}_2\text{O}.$$

В случае определений влажности минерального сырья навеска его берется около 5 г.

¹ Условия высушивания различных веществ и количество необходимой для этого навески определяются техническими условиями и подробно рассматриваются в соответствующих руководствах по техническому анализу.

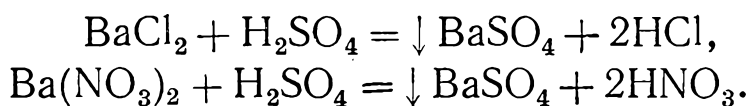
§ 12. Анализ веществ, образующих с осадителем кристаллические осадки

При весовом анализе веществ, образующих с осадителем кристаллические осадки, наиболее распространенными определениями в этих веществах являются (см. § 7): определение количества сульфат-ионов и окисленной до этих ионов серы, определение содержания фосфат-ионов и окисленного до PO_4''' фосфора низших валентностей и, наконец, определение количества магния и кальция.

Методические основы осаждения каждого из указанных компонентов и последующая обработка полученных осадков при всех этих определениях одни и те же. Разница в анализах заключается лишь в том, что для каждого из определяемых компонентов применяются разные осадители и различные условия осаждения.

В качестве примера рассмотрим методику количественного определения сульфат-ионов в растворе серной кислоты¹.

1. Осадитель. В качестве осадителя для SO_4'' следует брать ионы Ba^{++} в виде хлористого или азотнокислого бария:



Осадок сульфата бария является соединением практически нерастворимым, очень устойчивым, и состав его строго соответствует формуле BaSO_4 . Образующиеся при осаждении сульфата бария минеральные кислоты (HCl или HNO_3) летучи и при прокаливании осадка легко из него удаляются.

Таким образом, указанный осадитель (Ba^{++}) для ионов SO_4'' удовлетворяет всем основным требованиям, предъявляемым к нему при весовом анализе.

2. Расчет количества осадителя. Примем в качестве осадителя хлористый барий. Допустим, что в качестве задачи получено 10 мл 0,5-нормального раствора серной кислоты, разбавленных до 40—50 мл водой. Следовательно, в этом растворе содержится:

$$\frac{0,5 \cdot 10}{1000 \cdot 2} = 0,0025 \text{ г-мол } \text{H}_2\text{SO}_4^2$$

или, что то же, 0,0025 г-ион SO_4'' .

Для осаждения этого количества сульфат-ионов требуется BaCl_2 (с учетом 25% его избытка):

$$0,0025 \cdot 1,25 = 0,003125 \text{ г-мол } \text{BaCl}_2.$$

¹ Излагаемой методикой можно пользоваться для определения сульфат-ионов в растворе любой сернокислой соли, с той лишь разницей, что перед осаждением SO_4'' к раствору соли необходимо добавить 3—5 мл 2-нормального раствора соляной кислоты, т. е. проводить это осаждение в слабокислой среде.

² Цифра 2 в уравнении означает основность серной кислоты.

Отсюда кристаллического хлористого бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (мол. вес 244,3) необходимо

$$244,3 \cdot 0,003125 = \sim 0,76 \text{ г.}$$

Эту навеску кристаллического хлористого бария берут на технико-химических весах и растворяют ее в отдельном стакане, примерно в одинаковом с серной кислотой объеме воды, т. е. в 40—50 мл.

Если раствор BaCl_2 имеется готовый, то количество его следует брать в соответствии с количеством анализируемого раствора H_2SO_4 . Например, 0,5-нормального раствора BaCl_2 необходимо взять 10 мл, а 10-процентного — 6,5 мл и разбавить их до 40—50 мл водой.

3. Осаждение BaSO_4 . Прежде чем производить осаждение BaSO_4 , растворы серной кислоты и осадителя (хлористого бария) нагревают почти до кипения. Нагревание следует производить на плотной асбестовой сетке или, лучше, на кипящей водяной бане (рис. 53), но только не на голом огне. Затем осторожно, небольшими порциями (лучше, по каплям) приливают горячий раствор хлористого бария к горячему раствору серной кислоты, постоянно помешивая последний стеклянной палочкой. При этом следует избегать соприкосновения палочки со стенками и дном стакана, так как в противном случае осадок может очень плотно пристать к стеклу. После того как $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ объема осадителя израсходовано на осаждение, приливание остальной части его можно значительно ускорить. Когда весь хлористый барий будет прилит, стакан с осадком закрывают бумагой, не вынимая из него стеклянной палочки, и оставляют на 15—20 час. для созревания осадка. Если стакан с осадком поместить на водяную баню с температурой 60—80°С, то процесс созревания осадка заканчивается через 4—5 час.

После отстаивания осадка проверяют полноту осаждения SO_4^{2-} . Для этого к отстоявшейся прозрачной жидкости над осадком по стенке стакана приливают несколько капель хлористого бария и наблюдают, не будет ли появления мути.

Во время созревания осадка производят прокаливание тигля до постоянного веса.

4. Фильтрование и промывание осадка BaSO_4 . Фильтрование производят через плотный фильтр «синяя лента», строго соблюдая при этом все условия, описанные в § 9 (стр. 420). Для этого вначале жидкость с осадка BaSO_4 декантируют (через фильтр),

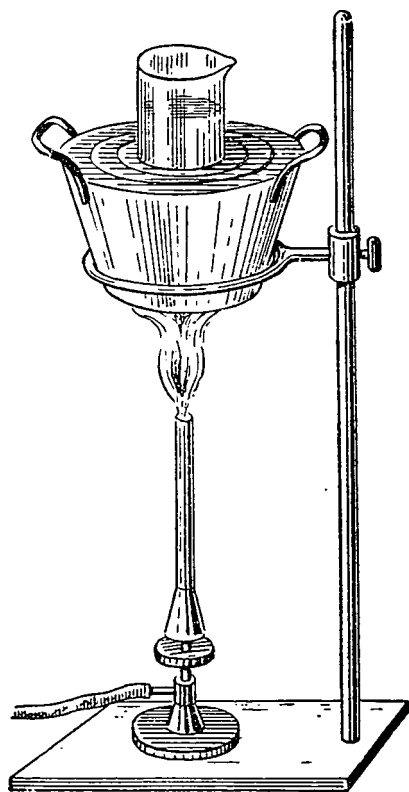
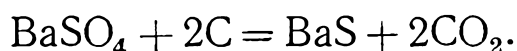


Рис. 53. Нагревание на водяной бане.

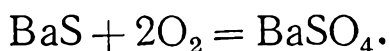
затем (тоже декантацией) осадок 2—3 раза промывают в стакане небольшими порциями (10—15 мл) промывной жидкости.

В качестве промывной жидкости для BaSO_4 служит горячая вода, подкисленная соляной кислотой (5 мл 2 н. HCl на 100 мл воды). Затем осадок с помощью новых порций промывной воды переносят на фильтр, соблюдая при этом все предосторожности, обеспечивающие исключение каких бы то ни было потерь осадка. После того как осадок полностью перенесен на фильтр, его вновь 2—3 раза промывают горячей водой без соляной кислоты и просушивают.

5. Высушивание и прокаливание осадка. Высушивание фильтра с осадком BaSO_4 производят или на воздухе, или в сушильном шкафу. Просушивание его не следует доводить до конца, а оставить фильтр слегка влажным, так как совершенно сухой фильтр при завертывании в него осадка будет ломаться. Подсушенный осадок вместе с фильтром помещают в прокаленный до постоянного веса тигель, затем ставят тигель в фарфоровый треугольник и вначале на слабом пламени фильтр обугливают, а затем в течение 40—50 мин. прокаливают до полного побеления осадка и исчезновения на стенках тигля темного налета¹. После прекращения прокаливания тигель переносят в эксикатор, в течение 15—20 мин. охлаждают и взвешивают. Затем производят повторное прокаливание в течение 30—40 мин. и по охлаждении снова взвешивают. Если при этом вес тигля с осадком уменьшился по сравнению с первым взвешиванием более чем на 0,0004 г, то осадок прокаливают третий раз и так до тех пор, пока не будет достигнут или постоянный вес тигля с осадком, или расхождение между последним и предыдущим взвешиванием не будет превышать 0,0004 г. При прокаливании сернокислый барий частично может восстановиться углеродом обугленного фильтра до сернистого бария:



Однако при дальнейшем прокаливании BaS снова легко окисляется кислородом воздуха до BaSO_4 :



6. Вычисление результатов анализа. Допустим, что в результате анализа получены следующие данные:

Вес тигля с прокаленным осадком:

1-е взвешивание	12,9158 г
2-е » 	12,9150 г
3-е » 	12,9148 г
Вес прокаленного тигля без осадка .	12,4786 г
<hr/>	
Вес осадка	0,4362 г

¹ Этот налет представляет собой угольную пыль, осевшую на стенках тигля при обугливании фильтра.

Из этих данных определяем количество H_2SO_4 в задаче (мол. вес BaSO_4 равен 233,4, а серной кислоты 98,08):

$$\begin{aligned} 233,4 \text{ г BaSO}_4 &\text{ соответствуют } 98,08 \text{ г H}_2\text{SO}_4, \\ 0,4362 \text{ г BaSO}_4 &\text{ должны соответствовать } x \text{ г H}_2\text{SO}_4. \end{aligned}$$

Отсюда:

$$x = \frac{0,4362 \cdot 98,08}{233,4} = 0,1832 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

Примечание. В целях ускорения вычислительной работы рекомендуется пользоваться логарифмами. Так, например, в данном примере имеется:

$$\begin{array}{rcl} \lg 0,4362 & = & \bar{1},6397 \\ \lg 98,08 & = & 1,9916 \end{array} \quad \lg 233,4 = 2,3683$$

$$1,6313$$

Отсюда:

$$\lg x = (1,6313 - 2,3683) = \bar{1},2630$$

или:

$$x = 0,1832 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

7. Определение содержания серы в различных веществах. Изложенная методика количественного определения сульфат-ионов путем осаждения их ионами бария широко используется для определения содержания серы в различного рода природном сырье и продуктах его переработки (в серном колчедане и сернистых рудах, в чугунах и сталях, в топливе и т. д.). Для этого берут определенную навеску анализируемого вещества (колчедана, металла, угля и т. д.) и подвергают ее специальной обработке¹ с применением окислителей, в результате чего получают раствор, в котором вся сера анализируемого вещества должна находиться в виде сульфат-ионов. После этого производят осаждение SO_4^{2-} хлористым барием по методике, изложенной выше, и подсчитывают процентное содержание серы в анализируемом веществе.

Пример. Для определения серы в каменном угле взята навеска последнего 2,0346 г. После соответствующей обработки этой навески (сжигание со смесью MgO и Na_2CO_3 и выщелачивание Na_2SO_4 из образовавшейся золы горячей водой) и осаждения из полученного при этом раствора сульфат-ионов хлористым барием вес прокаленного осадка BaSO_4 оказался равным 0,1768 г.

Находим количество серы в составе угля:

$$\begin{array}{rcl} 233,4 \text{ г BaSO}_4 & \text{содержат} & 32,07 \text{ г серы,} \\ 0,1768 \text{ г BaSO}_4 & \text{»} & x \text{ г »} . \end{array}$$

Откуда:

$$x = \frac{0,1768 \cdot 32,07}{233,4} = 0,0243 \text{ г S.}$$

¹ Для каждого вещества имеются свои методы этой обработки: эти методы определяются техническими условиями и подробно рассматриваются в соответствующих курсах технического анализа.

Это количество серы содержится во взятой навеске угля, т. е. в 2,0346 г его. Следовательно, в процентах это составит:

$$\begin{array}{ccccccc} 2,0346 \text{ г} & \text{угля} & \text{содержат} & 0,0243 \text{ г} & \text{серы,} \\ 100 \text{ г} & \text{»} & \text{»} & x \text{ г} & \text{»} . \end{array}$$

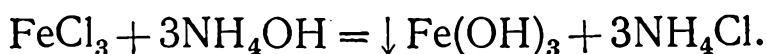
Откуда:

$$x = \frac{100 \cdot 0,0243}{2,0346} = 1,2\% \text{ S.}$$

§ 13. Анализ веществ, образующих с осадителем аморфные осадки

Наиболее распространенными компонентами, образующими с осадителем аморфные осадки, количественное определение которых производится весовым путем, являются ионы железа, алюминия и кремниевой кислоты. В качестве примера рассмотрим методику определения железа в растворе хлорного железа ¹.

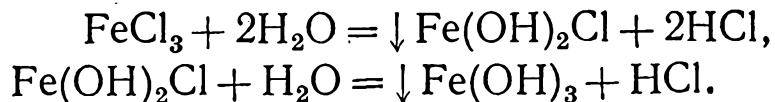
1. Осадитель ионов трехвалентного железа. Для солей трехвалентного железа в качестве осадителя служит раствор аммиака, который при взаимодействии с этими солями образует практически нерастворимый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и соответствующую легколетучую аммонийную соль:



Гидрат окиси железа довольно устойчив и при прокаливании переходит в окись железа, состав которой точно соответствует формуле Fe_2O_3 :



2. Осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осаждение аморфных осадков, в том числе и гидрата окиси железа, производится из более концентрированных растворов по сравнению с осаждением кристаллических осадков. Температурные же условия при этом соблюдаются одинаковые с условиями осаждения последних, так как повышенная температура способствует уплотнению и укрупнению твердых образований (см. § 8, стр. 416). Однако, если нагревание солей трехвалентного железа (до осаждения их аммиаком) производить в нейтральных растворах, то они легко подвергаются гидролизу до двухосновной соли и гидроокиси железа ²:



¹ Если в качестве анализируемого вещества служит соль двухвалентного железа (FeCl_2 и т. п.), то к раствору ее перед осаждением гидроокиси приливают HCl , перекись водорода и нагревают до полного окисления Fe^{++} до Fe^{+++} (проба с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

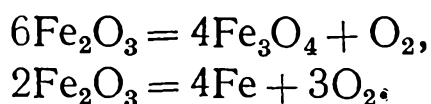
² При комнатной температуре хлорное железо гидролизуеться главным образом по первой ступени [до $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$], причем степень гидролиза его при этих условиях незначительна.

Образующийся при этом осадок пристает к стенкам стакана и очень плохо фильтруется и промывается. Поэтому в целях предотвращения выпадения осадка к подобным растворам перед их нагреванием приливают небольшое количество соляной кислоты, которая в дальнейшем при осаждении железа растворами аммиака нейтрализуется.

Таким образом, раствор FeCl_3 подкисляют 3—5 мл 2-нормального раствора HCl и осторожно нагревают (не до кипения). Затем к горячему раствору приливают небольшими порциями (лучше по каплям) 10-процентный раствор аммиака до тех пор, пока раствор не будет слабо пахнуть NH_3 . После этого полученный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осторожно, но очень тщательно перемешивают стеклянной палочкой и для уменьшения адсорбции осадком хлор-ионов раствор разбавляют 1,5—2,0-кратным объемом горячей воды (см. § 8, стр. 418).

3. Фильтрация и промывание осадка. После 3—5-минутного отстаивания осадка осветленную над ним жидкость вначале проверяют раствором NH_4OH на полноту осаждения, затем декантируют на фильтр—«белая» или «черная лента»—и осадок промывают. В качестве промывной жидкости служит 2-процентный раствор NH_4NO_3 . Так же, как и в случае осадка BaSO_4 , промывание гидрата окиси железа производят вначале декантацией, затем на фильтре до полного удаления из него хлор-ионов. Проверку на полноту промывания производят раствором азотнокислого серебра. При этом промывную пробу подкисляют азотной кислотой.

4. Просушивание и прокаливание осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После промывания осадок слегка подсушивают, заворачивают в фильтр, через который производилось фильтрование, и переносят в прокаленный до постоянного веса тигель. В тигле фильтр с осадком вначале на слабом пламени горелки высушивают, затем обугливают, после чего уже подвергают прокаливанию (при $t = \sim 800^\circ \text{C}$) до постоянного веса. При открытом тигле, т. е. на воздухе, окись железа при этой температуре не восстанавливается углеродом обугленного фильтра. Если же прокаливание производить при очень высокой температуре (порядка $1400\text{—}1500^\circ \text{C}$), то Fe_2O_3 может восстановиться до закиси-окиси и даже до металлического железа и без участия углерода:



Первое прокаливание производится 20—25 мин., второе 10—15 мин., после чего обычно достигается постоянство веса тигля с осадком.

Если осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ недостаточно хорошо отмыт от хлор-ионов, то последние образуют при прокаливании хлорное железо FeCl_3 , которое уже при температуре 315°C полностью улетучивается, вследствие чего часть железа из осадка теряется.

5. Вычисление результатов анализа. Допустим, что получены следующие данные при анализе:

Вес тигля с осадком:

1-е взвешивание	12,6432 г
2-е »	12,6426 г
3-е »	12,6424 г
Вес тигля без осадка	12,4782 г

Вес осадка 0,1642 г

1 моль (159,68 г) Fe_2O_3 соответствует 2 молям (324,42 г) FeCl_3 ,
0,1642 г Fe_2O_3 будет соответствовать x г FeCl_3 .

Отсюда:

$$x = \frac{0,1642 \cdot 324,42}{159,68};$$

логарифмируем:

$$\begin{array}{rcl} \lg 0,1642 & = & \bar{1},2153 \\ \lg 324,42 & = & 2,5111 \end{array} \quad \lg 159,68 = 2,2032$$

$$1,7264$$

Отсюда:

$$\lg x = (1,7264 - 2,2032) = \bar{1},5232$$

или:

$$x = 0,3336 \text{ г } \text{FeCl}_3.$$

Таким образом, в анализируемом растворе содержится 0,3336 г FeCl_3 .

Если для анализа была взята навеска технического хлорного железа, то по количеству полученного Fe_2O_3 вычисляется процентное содержание FeCl_3 следующим образом. Допустим, что $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ было взято для анализа 0,5372 г (навеска), а анализ показал содержание в нем 0,3336 г FeCl_3 .

Отсюда процентное содержание FeCl_3 в продажном хлорном железе составит:

$$x = \frac{0,3336 \cdot 100}{0,5372} = 62,1\%.$$

Задачи и упражнения

1. При определении процентного содержания серебра в химически чистом азотнокислом серебре AgNO_3 найдено количество $\text{Ag} = 63,35\%$. Подсчитать относительную ошибку анализа.

Ответ: 0,24%.

2. Истинная концентрация какой-то соли в растворе равна 0,5234 г в литре, а путем анализа эта концентрация определена равной 0,5218 г в литре. Подсчитать: а) абсолютную и б) относительную ошибку определения.

Ответ: а) 0,0016 г, б) 0,31%.

3. Истинный вес осадка равен 1,3458 г, а определили его вес равным 1,3582 г. Подсчитать: а) абсолютную и б) относительную ошибку взвешивания.

Ответ: а) 0,0024 г, б) 0,18%.

4. Подсчитать относительную ошибку при определении серы: а) в серном колчедане, если содержание серы в нем равно 49,0%, а при анализе из

навески его в количестве 0,1247 г получено 0,4494 г BaSO_4 , и б) в угле, если вместо 3,12% найдено в нем при определении 3,05% г S.

Ответ: а) +1,02%, б) —2,2%.

5. Вычислить содержание гигроскопической воды в поваренной соли по следующим данным:

Вес бюкса пустого	6,1282 г;
» » с навеской	6,7698 г
» » » » после высушивания	6,7505 г

Ответ: 3,0%.

6. Вычислить: а) процентное содержание гигроскопической влаги и б) потери при прокаливании глины по следующим данным:

Вес тигля пустого	18,1428 г
Вес тигля с навеской после просушивания (до постоянного веса) при 105°	19,1479 г
Вес тигля с навеской после прокаливании	19,1146 г

Ответ: а) 2,0%, б) 3,0%.

7. Влажная глина содержит 45,8% SiO_2 и 8,2% влаги. Пересчитать процентное содержание SiO_2 на абсолютно сухую глину.

Ответ: 49,9%.

8. Глина содержит 46,7% SiO_2 и 7,1% влаги. Пересчитать процентное содержание SiO_2 в глине, если влажность ее уменьшилась до 4,5%.

Ответ: 48,0%.

9. Из навески в количестве 90 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ приготовлен 1 л раствора. Из 10 мл этого раствора фосфат-ионы (PO_4^{3-}) осажжены магниальной смесью в виде NH_4MgPO_4 и осадок прокален до постоянного веса ($2\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \uparrow 2\text{NH}_3 + \uparrow \text{H}_2\text{O}$). Подсчитать вес прокаленного осадка.

Ответ: 0,2797 г.

10. Из раствора серной кислоты удельного веса 1,035 (5,23% H_2SO_4) осаждаются SO_4^{2-} -ионы 2-нормальным раствором хлористого бария. Сколько потребуется последнего для осаждения SO_4^{2-} -ионов из 10 мл указанного раствора, если избыток осадителя составляет 20%.

Ответ: 26,5 мл.

11. Из навески магнезита в количестве 1,5495 г после соответствующей обработки получено 1,3982 г прокаленного $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Определить содержание MgCO_3 в магнезите.

Ответ: 68,35%.

12. Из навески соли бария получено осадка BaSO_4 в количестве 0,5864 г. Определить содержание бария в этой соли.

Ответ: 0,345 г.

13. Сколько содержится в исследуемом веществе хлора, если 0,5437 г этого вещества дали при осаждении 0,6343 г AgCl ?

Ответ: 28,4% Cl.

ГЛАВА IV

ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

(общая методика)

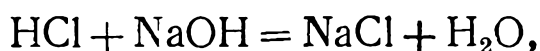
§ 14. Предмет и методы объемного анализа

1. Предмет объемного анализа. Сущность объемного анализа заключается в том, что к раствору анализируемого вещества постепенно приливается раствор реагирующего с ним вещества точно

установленной концентрации и после момента окончания реакции точно измеряется объем прилитого раствора.

Поясним это на примере (см. рис. 54). Допустим, что требуется определить содержание NaOH в каком-либо его растворе. Для этого берут точно отмеренный объем этого раствора (например, 20 мл) или же весь раствор, если его небольшое количество, и к нему из бюретки постепенно, капля за каплей, приливают раствор соляной (или серной) кислоты, концентрация которой точно известна. Допустим, что концентрация соляной кислоты равна 0,002302 г HCl в 1 мл раствора. Как только реакция между NaOH и HCl закончится, что узнается по изменению окраски индикатора или при помощи других приемов, приливание HCl прекращают и отсчитывают объем израсходованной кислоты. Допустим, израсходовано на реакцию 17,5 мл раствора соляной кислоты, что соответствует $(17,5 \cdot 0,002302) = 0,040285$ г HCl.

Согласно уравнению реакции



на 1 моль NaOH требуется 1 моль HCl. На основе этого составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 36,5 & \text{г HCl} & \text{нейтрализует} & 40,1 \text{ г NaOH} \\ 0,040285 \text{ г HCl} & & \text{»} & x \text{ г NaOH} \end{array}$$

Отсюда:

$$x = \frac{0,040285 \cdot 40,1}{36,5} = 0,04426 \text{ г NaOH}.$$

Таким образом, в анализируемом растворе содержится 0,04426 г NaOH. Если для анализа было отмерено 20 мл этого раствора, то содержание NaOH в 1 мл его определится:

$$0,04426 : 20 = 0,002213 \text{ г},$$

что соответствует:

$$\frac{0,002213 \cdot 1000}{56,1} = 0,055 \text{ г-экв/л NaOH}.$$

Титрованные растворы. Концентрация какого-либо вещества, выраженная в граммах на 1 мл раствора, называется *титром* этого вещества, сам раствор с точной, заранее установленной концентрацией — *титрованным раствором*, а процесс постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества — *титрованием*.

Титрованные растворы применяются не только для объемного анализа; многие из них нередко служат и для других целей, например для составления буферных смесей, для точной нейтрализации какой-либо среды и т. д. В том случае когда титрованный раствор служит для объемного анализа, при определении состава других веществ, т. е. этим раствором непосредственно

титруется раствор анализируемого вещества, он носит название *рабочего титрованного раствора*, или, просто, *рабочего раствора*, а растворенное в нем вещество называется *рабочим веществом*.

Так, в приведенном выше примере титрования раствора едкого кали раствором соляной кислоты едкое кали является анализируемым веществом, раствор его — анализируемым раствором, соляная кислота (точнее — хлористый водород) — рабочим веществом, а раствор кислоты — рабочим раствором, титр которого равен 0,002302 г/мл.

Точка эквивалентности. Момент окончания реакции при титровании определяется так называемой *точкой эквивалентности*, т. е. той точкой титрования, когда на определенное количество анализируемого раствора израсходовано эквивалентное (равноценное) количество рабочего раствора. Точка эквивалентности при титровании устанавливается или по изменению окраски раствора (*индикаторный способ*), или измерением изменения различного рода физических констант раствора, например его электропроводности, потенциала электрода в данном растворе и т. п. (*физико-химические способы*).

Примечание. Физико-химические способы определения точки эквивалентности (методы физико-химического анализа) изучаются обычно в учебных заведениях при подготовке специалистов соответствующего профиля и рассматриваются в курсе физической химии и в специальных руководствах. Общий обзор этих методов был рассмотрен выше (см. введение, § 2 и 7).

2. Методы объемного анализа. Как уже отмечено выше, по признаку определения точки эквивалентности все способы объемного анализа разделяются на две категории: индикаторные и физико-химические. По типу химического взаимодействия реагирующих веществ все методы объемно-аналитических определений тоже делятся на две категории: методы, основанные на реакциях обмена, и методы, основанные на реакциях окисления-восстановления.

Первую категорию методов составляют: *методы нейтрализации* (насыщения) и *методы осаждения*. В основе этих методов лежат реакции соединения ионов, без изменения их валентности.

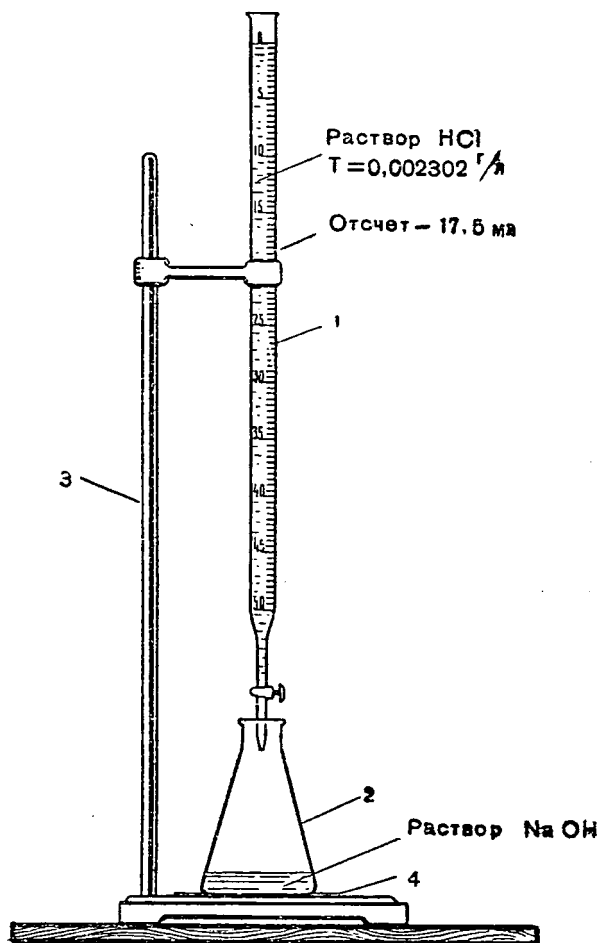
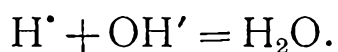


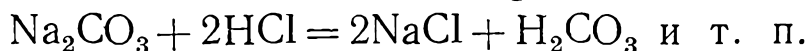
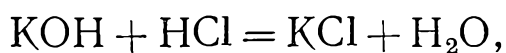
Рис. 54. Титрование:

1 — бюретка с титрованным раствором; 2 — коническая колба с анализируемым раствором; 3 — штатив; 4 — лист белой бумаги (под колбой).

К методам нейтрализации относятся такие объемно-аналитические определения, которые основаны на реакции нейтрализации:



К подобного рода реакциям относится химическое взаимодействие не только между кислотами и основаниями, но и между кислотами или щелочами, с одной стороны, и гидролизующимися солями — с другой. При этом во всех случаях одним из продуктов реакции между анализируемым веществом и рабочим раствором обязательно получается малодиссоциированное соединение (H_2O , H_2CO_3 и т. п.):



При методах нейтрализации для определения концентрации кислот, а также солей, дающих в растворе кислую реакцию, в качестве рабочего раствора служит раствор щелочи (*алкалиметрия*), а для анализа щелочей, а также солей с щелочной реакцией применяются растворы кислот (*ацидиметрия*)¹.

Объемные методы осаждения характеризуются тем, что при этих методах в результате взаимодействия анализируемого вещества с рабочим раствором образуются осадки, которые не взвешиваются, как это имеет место при весовом анализе, а, вызывая изменение свойств среды, дают возможность сравнительно легко определить точку эквивалентности при титровании индикаторным или физико-химическим способом.

Так, например, если количественное определение хлор-ионов в каком-либо растворе производится весовым путем, к нему прибавляют избыток раствора AgNO_3 , полученный осадок AgCl после соответствующей обработки взвешивают и по количеству его (a г) подсчитывают содержание хлор-ионов (x г) в данном объеме анализируемого раствора:

$$x = \frac{35,47a}{143,3} \text{ г.}$$

Для определения того же количества хлор-ионов объемным путем к анализируемому раствору приливают титрованный раствор AgNO_3 в присутствии индикатора, который в точке эквивалентности изменяет окраску осадка и тем самым дает возможность установить окончание реакции между Cl' - и Ag' -ионами. Измерив при этом объем раствора AgNO_3 (v мл), пошедшего на титрование анализируемого раствора, подсчитывают в последнем содержание хлор-ионов:

$$\begin{array}{ccccccc} 169,89 \text{ г } \text{AgNO}_3 & \text{реагируют с} & 35,47 \text{ г } \text{Cl}', \\ v \cdot T \text{ г } & \gg & & \gg & \text{с} & x \text{ г } \text{Cl}'. \end{array}$$

¹ Acidum (лат.) — кислота, alkali (лат.) — щелочь.

Откуда:

$$x = \frac{35,47v \cdot T}{169,89},$$

где T — титр азотнокислого серебра.

Следовательно, при объемном анализе методом осаждения учитывается не количество полученного осадка, как это имеет место при весовом анализе, а количество рабочего раствора, израсходованного на осаждение.

В зависимости от того, какое вещество при титровании служит в качестве рабочего раствора, объемно-аналитические методы осаждения носят соответствующие наименования. Так, например, если рабочим раствором при объемном методе осаждения является раствор азотнокислого серебра, этот метод называется *аргентометрией*; если в качестве такого раствора служит раствор закисных солей ртути, — *меркурометрией*, раствор окисных солей ртути, — *меркуриметрией*, раствор железистосинеродистого калия, — *ферриметрией*, раствор роданистого аммония, — *роданидометрией* и т. д.

Методы окисления-восстановления (*оксидиметрия*) основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемым веществом и рабочим раствором. Все эти методы, как и в случае методов осаждения, носят соответствующие названия по наименованию рабочих растворов. Так, например, если в качестве рабочего раствора служит раствор марганцовокислого калия (перманганат), этот метод анализа называется *перманганатометрией*, если рабочим раствором является раствор йода или вспомогательным — раствор KJ , — *йодометрией*, раствор $K_2Cr_2O_7$, — *хроматометрией*, раствор $KBrO_3$, — *броматометрией*, раствор $TiCl_3$, — *титанометрией*, раствор солей церия $Ce(SO_4)_2$, — *цериметрией*, раствор $(NH_4)_2VO_3$, — *ванадатометрией* и т. д.

3. Преимущества и условия выполнения объемного анализа. Объемный анализ выполняется быстрее, чем весовой анализ, так как при нем отпадает необходимость проведения таких длительных операций, как фильтрование, промывание и прокаливание осадка, и он не требует постоянного взвешивания. Анализы объемным методом производятся в течение нескольких минут, в то время как на анализы весовым методом всегда затрачивается несколько часов. Отсюда естественно, что в производственной и лабораторной практике объемные методы анализа являются наиболее распространенными, а при массовых определениях они имеют преимущественное значение перед весовым методом.

Точность объемного анализа близка к точности весового анализа и в настоящее время количественное определение состава большинства веществ может быть осуществлено объемным путем.

Для выполнения любого анализа объемным способом прежде всего должны быть обеспечены следующие условия:

- 1) наличие рабочего раствора с точно известным титром;
- 2) возможность точного измерения объема рабочего раствора при титровании (с помощью бюреток) и объема раствора анализи-

руемого вещества перед титрованием (с помощью пипеток)¹ и

3) возможность точного определения точки эквивалентности, т. е. распознавания момента окончания титрования.

Рассмотрим подробнее каждое из этих условий, обеспечивающих проведение объемного анализа.

§ 15. Рабочие и исходные титрованные растворы

1. Растворы с приготовленным титром. Титрованный раствор можно приготовить растворением точной навески данного вещества в определенном объеме растворителя. Вещества, из которых готовятся титрованные растворы по точной навеске, должны удовлетворять следующим условиям: они должны быть химически чистыми, точно известного состава и не изменять этот состав ни на воздухе, ни в растворе. Кроме того, эти вещества должны быть удобными и для взятия их навески. Если вещество удовлетворяет этим условиям, берут *на аналитических весах* точную его навеску (g г) и растворяют ее в мерной колбе определенного объема (V мл). Тогда титр T этого раствора будет точно равен

$$T = \frac{g}{V} \text{ г/мл.} \quad (29)$$

Так, например, перекристаллизованная химически чистая бура имеет постоянный, не изменяющийся на воздухе, состав $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мол. вес = 381,44). Следовательно, если взять на аналитических весах навеску буры в количестве, допустим, 9,3116 г и растворить ее в мерной колбе емкостью 250 мл, то титр буры будет соответствовать точно $\frac{9,3116}{250} = 0,037246$ г в 1 мл этого раствора.

Углекислый натрий, полученный слабым прокаливанием очищенного бикарбоната натрия, также имеет постоянный и не изменяющийся состав Na_2CO_3 (мол. вес = 106,0). Если взять навеску такого углекислого натрия в количестве, допустим, 5,3125 г и растворить ее в мерной колбе емкостью 1000 мл, то точный титр этого раствора будет равен 0,0053125 г/мл и т. д.

Такие титрованные растворы, которые приготовлены по точной навеске вещества, называются *растворами с приготовленным титром*.

Веществ, применяемых в объемном анализе, которые бы удовлетворяли указанным выше условиям, очень немного. К ним относятся: 1) кристаллическая бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2) безводный углекислый натрий Na_2CO_3 ; 3) щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и щавелево-кислый натрий $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 4) янтарная кислота $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; 5) двухромовокислый калий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 6) хлористый

¹ Иногда при анализе объем раствора анализируемого вещества не учитывается, а результаты анализа подсчитываются на всю навеску вещества, растворенного в данном объеме. Такое титрование называется титрованием по отдельно взятым навескам.

калий и натрий KCl и NaCl ; 7) йод J_2 , который возгонкой можно получить очень чистым, с неизменяющимся составом, и некоторые другие.

2. Растворы с установленным титром. В качестве рабочих титрованных растворов наиболее часто применяются продажные минеральные кислоты, едкие щелочи, марганцовокислый калий, тиосульфат натрия и некоторые другие. Эти вещества не удовлетворяют необходимым условиям для приготовления их титрованных растворов по точной навеске, так как одни из них (например, минеральные кислоты) нельзя выделить и взвесить в чистом виде, а в продажных растворах они имеют непостоянный состав; другие (едкие щелочи), поглощая из воздуха влагу и углекислый газ, не только при хранении, но даже во время взвешивания изменяют свой состав; наконец, третьи (марганцовокислый калий и тиосульфат) подвергаются частичному восстановлению при растворении в воде, вследствие чего истинное содержание их в растворе не будет соответствовать точно взятой навеске. Поэтому для установления точного титра растворов этих веществ пользуются растворами с приготовленным титром. Для этого навеску такого вещества берут на техно-химических весах¹ с точностью до 0,01 г, растворяют ее в надлежащем объеме воды и полученный раствор титруют соответствующим раствором с приготовленным, точно известным титром.

Такие растворы, титр которых устанавливается по соответствующему раствору с приготовленным титром, а не по точной навеске, называются *растворами с установленным титром*.

Пример. Требуется приготовить 1 л приблизительно децинормального раствора соляной кислоты из 20-процентного ее раствора и установить точный титр полученного раствора HCl .

Грамм-эквивалентный вес HCl равен 36,47 г². Следовательно, в 1 л децинормального раствора HCl должно содержаться 3,647 г HCl . Удельный вес 20-процентного раствора HCl равен 1,100 (см. приложение, табл. 2). В 100 г или в (100:1,100) мл этого раствора содержится 20 г HCl .

Отсюда, составляя пропорцию, определяем количество соляной кислоты, необходимое для приготовления 1 л 0,1-нормального раствора HCl :

$$\frac{100}{1,100} \text{ мл раствора соляной кислоты содержат } 20 \text{ г HCl}$$

$$x \text{ мл его должны содержать } 3,647 \text{ г HCl.}$$

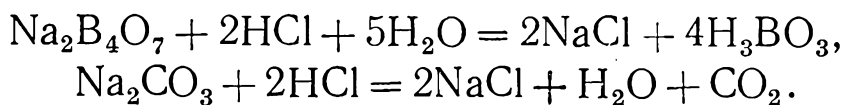
Отсюда:

$$x = \frac{3,647 \cdot 100}{1,100 \cdot 20} = 16,6 \text{ мл.}$$

¹ В случае растворов минеральных кислот их не взвешивают, а в соответствии с удельным весом отмеривают пипеткой определенный объем.

² Понятия об эквивалентах, грамм-эквивалентном весе и различных выражениях концентрации веществ см. ч. I, гл. I, § 1.

Таким образом, отмериваем пипеткой (или бюреткой) 16,6 мл 20-процентного раствора соляной кислоты, переносим их в мерную литровую колбу, доливаем последнюю до метки водой и тщательно перемешиваем. Затем отбираем пипеткой определенный объем этого раствора (допустим 20 мл), приливаем индикатор и оттитровываем его заранее приготовленным раствором с точно известным титром примерно той же концентрации, что и раствор соляной кислоты. В данном случае в качестве подобного раствора может служить раствор буры или углекислого натрия с приготовленным титром:



Допустим, что в качестве раствора с приготовленным титром взят раствор буры, титр которой равен 0,010062 г/мл; на титрование 20 мл приготовленного раствора HCl израсходовано (для достижения точки эквивалентности) 20,5 мл раствора буры, что соответствует $20,5 \cdot 0,010062 = 0,20627$ г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Согласно реакции 1 г-мол (201,27 г) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ вступает в химическое взаимодействие с 2 г-мол (72,94 г) HCl. Отсюда составляем пропорцию, из которой определяем содержание HCl в 20 мл приготовленного раствора соляной кислоты:

с 201,27 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ вступает в реакцию 72,94 г HCl,
с 0,20627 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ вступит в реакцию x г HCl.

Отсюда:

$$x = \frac{0,20627 \cdot 72,94}{201,27} = 0,07452 \text{ г HCl}.$$

Следовательно, установленный титр приготовленного раствора соляной кислоты равен $(0,07452 : 20) = 0,003726$, а точная нормальность этого раствора составит:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{0,003726 \cdot 1000}{36,47} = 0,1022 \text{ г-экв/л}.$$

3. Рабочие и исходные растворы. Из предыдущего (стр. 442) следует, что все титрованные растворы по способу их приготовления разделяются на растворы с приготовленным титром и растворы с установленным титром. По своему же назначению все титрованные растворы делятся на *рабочие* и *исходные растворы*.

Рабочими растворами называются такие титрованные растворы, которые служат для определения состава анализируемого вещества. Те же растворы, которые служат только для установки титра рабочих растворов, называются *исходными растворами*, а вещества, служащие для приготовления этих растворов, — *исходными веществами*.

Всякий исходный раствор должен удовлетворять следующему неперемемному условию: он должен иметь точно известный и постоянный (не изменяющийся с течением времени) титр. В практике

объемного анализа растворы с приготовленным титром используются для установки и проверки титра рабочих растворов, а сами они в качестве последних обычно не расходуются. Это связано с тем, что на приготовление их затрачивается значительно больше времени, чем на приготовление растворов с установленным титром. Отсюда следует, что растворы с приготовленным титром являются исходными растворами, хотя в отдельных случаях они применяются и в качестве рабочих растворов.

Титры рабочих растворов могут быть установлены не только с помощью растворов с приготовленным титром, но также и с помощью растворов с установленным титром. Так, например, по исходному раствору буры или углекислого натрия устанавливается титр какой-либо кислоты, а по раствору кислоты можно установить титр любой щелочи; по исходному раствору щавелевой кислоты устанавливается титр щелочи, а по раствору щелочи можно установить титр любой минеральной кислоты, из которых по соляной кислоте—титр азотнокислого серебра. Кроме того, по исходному раствору щавелевой кислоты можно установить титр перманганата, по перманганату—титр тиосульфата и т. д. Следовательно, пользуясь в качестве исходного раствора титрованным раствором щавелевой кислоты, можно установить титры рабочих растворов для всех наиболее распространенных методов объемного анализа: нейтрализации, осаждения (например, аргентометрии), перманганатометрии, йодометрии и т. д. То же самое можно иметь, если взять в качестве исходного раствора титрованный раствор двуххромовокислого калия, так как по нему можно установить титр рабочих растворов KMnO_4 и тиосульфата, а по рабочему раствору перманганата—титр щавелевой кислоты, которая будет служить исходным раствором (не с приготовленным, а с установленным титром) для установки титра щелочей и т. д.

Таким образом исходя из какого-либо одного исходного раствора с приготовленным титром можно установить титр любого рабочего раствора. Другими словами, любой раствор с приготовленным титром дает возможность устанавливать титры рабочих растворов для всех методов объемноаналитических определений.

Отсюда естественно, что приготовление всякого исходного титрованного раствора должно производиться с особой тщательностью, так как точность титра этого раствора будет определять собой точность титра рабочих растворов и точность анализа.

Примечание. Слабые растворы минеральных кислот и в особенности соляной кислоты довольно устойчивы и не изменяют своей концентрации, а следовательно, и титр, в течение длительного времени. Поэтому титрованные растворы этих кислот, хотя и не могут быть приготовлены по точной навеске, но уже после установки их титра они могут служить, без проверки последнего, для определения титра других рабочих растворов и в течение довольно продолжительного времени фактически играть роль исходных растворов.

Все растворы с установленным титром, в особенности растворы для методов окисления-восстановления, и растворы едких щелочей перед их

использованием в качестве рабочих растворов следует подвергать проверке по соответствующим исходным растворам.

4. Приготовление титрованных растворов по точной навеске. Для получения растворов с приготовленным титром служат исключительно твердые кристаллические вещества, которые предварительно, путем перекристаллизации, подвергают тщательной очистке. В случае же веществ, не поддающихся перекристаллизации, их

очищают путем возгонки (например, йод) или высаливания (хлористый натрий).

Для очистки вещества при помощи перекристаллизации готовится насыщенный его раствор при $80-95^{\circ}\text{C}$ и этот раствор в горячем состоянии фильтруется через складчатый фильтр, вставленный в воронку с отрезанным концом; горячий фильтрат собирают в фарфоровую чашку, погруженную в снег или в ледяную воду (рис. 55). Для получения более мелких, а следовательно, и более чистых кристаллов фильтрат постоянно перемешивают стеклянной палочкой. По охлаждении фильтрата выпавшим из него кристаллам дают отстояться, после чего маточную жидкость с них сливают. Затем влажные кристаллы переносят на фильтровальную бумагу, отжимают между листами этой бумаги и высушивают на воздухе¹ до тех пор,

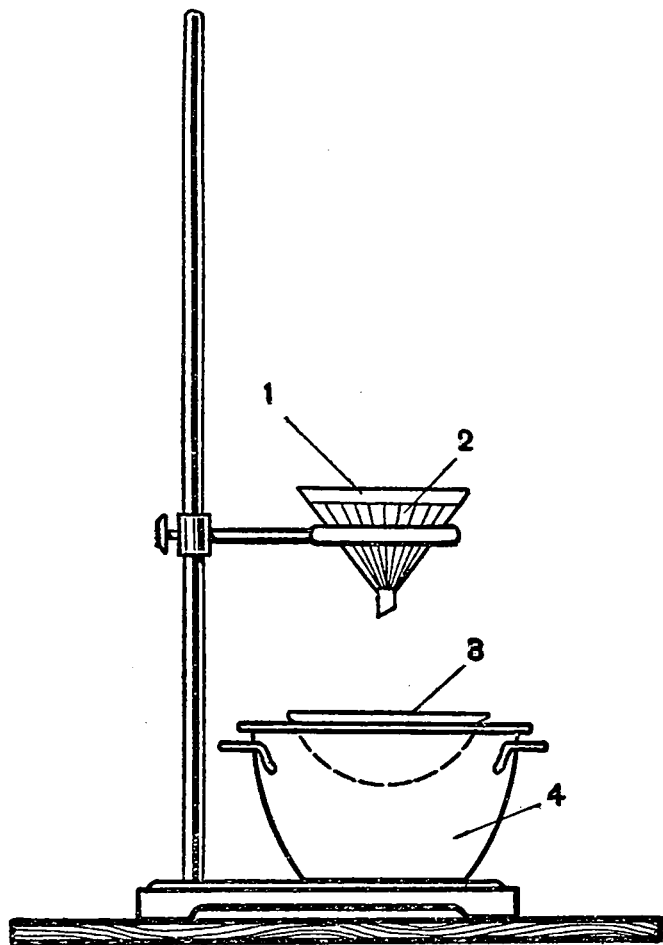


Рис. 55. Фильтрация раствора при перекристаллизации:

1—воронка без носика; 2—складчатый фильтр; 3—фарфоровая чашка; 4—водяная баня, наполненная снегом, льдом или холодной водой.

пока кристаллы не будут легко отставать от погруженной в них стеклянной палочки. Перекристаллизованное таким образом вещество помещают для хранения в бюкс или склянку с притертой пробкой.

Для полной гарантии чистоты вещества часто производят описанным способом повторную его перекристаллизацию.

После перекристаллизации берется точная навеска вещества для приготовления его титрованного раствора.

¹ Высушивание некоторых веществ (например, углекислого натрия и бихромата калия) производится в сушильном шкафу при температуре выше 100°C (см. ниже, стр. 470).

Однако взвешивать точно заданное или теоретически рассчитанное количество вещества на аналитических весах нецелесообразно, так как на это затрачивается много времени. Кроме того, для уравнивания чашек весов в процессе взвешивания приходится постоянно или добавлять кристаллики вещества к навеске, или снимать их с навески. Такое взвешивание может вызвать случайные загрязнения вещества, а следовательно, и изменить точность его состава. Поэтому для приготовления титрованного раствора по точной навеске вещества берут часовое стекло (или бюкс), взвешивают его на техно-химических весах с точностью до 0,01 г, затем добавляют на чашку весов с гирьками требуемое для взятия навески новое количество гирек и, не снимая стекла (или бюкса) с весов, при помощи глянцевой бумаги осторожно насыпают в него взвешиваемое вещество до уравнивания. Затем стекло (или бюкс) с веществом переносят на аналитические весы и на них уже производят точное его взвешивание. После этого вещество без каких-либо потерь переносят в мерную колбу и стекло (или бюкс) с оставшейся на нем частью вещества снова взвешивают.

Так, например, для приготовления 1 л титрованного децинормального раствора Na_2CO_3 отвешивают в бюксе на техно-химических весах около 5,30 г¹ химически чистого углекислого натрия². Затем на аналитических весах производят точное взвешивание бюкса с углекислым натрием до и после перенесения Na_2CO_3 в мерную колбу.

Допустим, что при этом получены следующие данные:

Вес бюкса с углекислым натрием 16,6524 г

Вес бюкса после перенесения из него навески

Na_2CO_3 в мерную колбу 11,3416 г

Навеска углекислого натрия 5,3108 г

Отсюда точный титр полученного раствора Na_2CO_3 будет равен

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{5,3108}{1000} = 0,0053108 \text{ г в } 1 \text{ мл раствора.}$$

5. Поправка титрованных растворов. Приготовленный в нашем примере раствор не будет строго децинормальным, так как строго децинормальный раствор углекислого натрия должен содержать в 1 мл раствора точно 0,0053000 г Na_2CO_3 . Следовательно, приготовленный раствор будет в $\frac{0,0053108}{0,0053000} = 1,00204$ раза концентрированное децинормального.

То же значение несоответствия концентрации приготовленного титрованного раствора по отношению к точной его нормальности

¹ Грамм-эквивалентный вес углекислого натрия равен 53,0 г. Эта соль двухосновна; следовательно, 1000 мл 0,1-нормального ее раствора должны содержать 5,3000 г Na_2CO_3 .

² Приготовление химически чистого Na_2CO_3 см. ниже, стр. 470.

получится и при делении практически взятой навески вещества на теоретически рассчитанную его навеску, т. е.

$$K = \frac{5,3108}{5,3000} = 1,00204.$$

Коэффициент K , показывающий несоответствие концентрации приготовленного титрованного раствора по отношению к данной его нормальности, называется *поправочным коэффициентом* или *фактором нормальности*, или *поправкой на нормальность*, или просто *поправкой*;

$$K = \frac{\text{практически взятая навеска}}{\text{теоретически рассчитанная навеска}}. \quad (30)$$

Таким образом, в рассмотренном выше примере поправка приготовленного децинормального раствора Na_2CO_3 равна 1,00204. Это значит, что данный раствор не строго децинормальный, а $0,1 \times 1,00204 = 0,100204$ -нормальный, или, что то же, в 1 мл его содержится не 0,0053000 г Na_2CO_3 , а $0,0053000 \cdot 1,00204 = 0,0053108$ г Na_2CO_3 .

Если дан 0,2-нормальный раствор какого-либо вещества с поправкой 0,98965, то это означает, что данный раствор имеет точную нормальность не 0,2, а $0,2 \cdot 0,98965 = 0,19793$ г-экв/л; если 2,0-нормальный раствор имеет поправку 1,10245, то это означает, что он концентрированнее строго (теоретически рассчитанного) нормального раствора в 1,10245 раза, т. е. нормальность его равна $2 \cdot 1,10245 = 2,20490$ и т. д.

§ 16. Измерение объемов

Для точного измерения объемов в количественном анализе употребляются мерные колбы, бюретки и пипетки, которые перед каждым употреблением должны быть тщательно промыты и сполоснуты дистиллированной водой (см. § 4).

1. Мерные колбы (рис. 41) употребляются для приготовления титрованных и анализируемых растворов. Прежде чем пользоваться мерной колбой, всегда следует проверить ее емкость, так как иногда указанные на колбах емкости не соответствуют истинному их значению.

Для проверки емкости мерной колбы ее тщательно промывают, затем просушивают и по охлаждению взвешивают на техно-химических весах с точностью до 0,01 г. После этого колбу наполняют дистиллированной водой точно до кольцевой черты, обозначенной на горлышке колбы. При этом, если глаза держать на уровне черты, то нижний край мениска жидкости должен в точности совпадать с линией черты. Если мениск окажется несколько выше этой черты, то и лишнюю жидкость выбирают полоской фильтровальной бумаги. Наполнив таким образом колбу водой, внутренние стенки горлышка колбы насухо вытирают фильтровальной

бумагой и колбу вновь взвешивают на тех же весах. Разность между вторым и первым взвешиванием дает вес воды в колбе. После этого измеряют температуру воды и, пользуясь таблицей ее плотности (см. приложение, табл. 10), подсчитывают истинную емкость колбы.

Так, например, вес воды в мерной колбе емкостью 250 мл оказался равным 250,06 г; температура воды 18° С; плотность воды при этой температуре равна 0,99756 г/мл (см. приложение, табл. 10). Отсюда истинная емкость колбы равна,

$$\frac{250,06}{0,99756} = 250,76 \text{ мл.}$$

Для приготовления титрованных растворов в горлышко мерной колбы вставляют воронку, переносят в нее навеску вещества и наливают (через воронку) дистиллированную воду примерно до половины колбы. При этом все вещество с воронки смывается в колбу. Затем содержимое колбы вращательным движением перемешивают до полного растворения навески вещества, после чего колбу доливают водой точно до метки, плотно закрывают пробкой и вновь тщательно перемешивают. Полученный раствор готов к употреблению.

2. Бюретки (рис. 43) служат для отсчета точного объема израсходованного рабочего раствора при титровании. Наиболее употребительные бюретки имеют градуировку до 0,1 мл.

Нижний конец бюретки имеет стеклянный кран (рис. 43, а) или соединен резиновой трубкой с оттянутым наконечником. Резиновая трубка зажимается металлическим зажимом или имеет внутри стеклянный шарик — бусинку (рис. 43, б и в). Выпускание жидкости из бюретки производится осторожным открыванием ее крана или разжиманием зажима, или же нажимом пальцев через резиновую трубку на стеклянный шарик (бусинку). Перед употреблением бюретка тщательно промывается и обязательно *ополаскивается тем раствором, которым она будет заполняться при титровании*; кран бюретки при этом слегка смазывается вазелином.

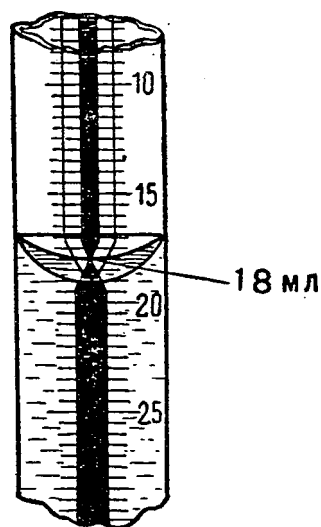


Рис. 56. Отсчеты по бюретке.

При пользовании бюретками необходимо следить за тем, чтобы заполняющая их жидкость не содержала пузырьков воздуха. Заполнять бюретку всегда следует до ее верхнего деления. При пользовании прозрачными растворами заполнение бюретки и отсчеты по ней производятся по нижней части мениска, а при пользовании непрозрачными жидкостями — по верхней его части. Для удобства отсчета рекомендуется к задней стенке бюретки приложить лист белой бумаги. Однако лучше на заднюю стенку бюретки, по всей

длине бюретки, наклеить узкую (2—3 мм) ленту из черной или синей бумаги, которая при отражении в мениске дает два сходящихся острия, значительно облегчающие отсчеты показания бюретки (рис. 56)¹.

В целях большей точности анализа довольно часто емкость бюреток, так же как и мерных колб, подвергается проверке. Для этого тщательно вымытую бюретку наполняют до верхней метки дистиллированной водой, температура которой точно известна. После этого берут бюкс емкостью не менее 50 мл, взвешивают его с точностью до 0,001 г вначале пустой, затем — после каждых 5 мл вылитой в него из бюретки воды. Разделив вес каждых 5 мл воды на вес 1 мл воды при данной температуре, получают истинную емкость соответствующей части бюретки. В качестве примера в таблице 27 приведены данные проверки емкости одной из бюреток объемом 50 мл. Температура воды, которой заполнена бюретка, 18° С; плотность воды при этой температуре равна 0,99756 г/мл (см. приложение, табл. 10); вес пустого бюкса равен 34,802 г.

Т а б л и ц а 27

Результаты проверки емкости бюретки

Показание бюретки, или, что то же, при- лито в бюкс воды из бюретки v мл	Вес бюкса с водой G г	Вес данного объема воды $(G-34,802)$ г	Истинный объем данной части бюретки $v_1 = \frac{G-34,802}{0,99756}$	Поправка для данной части бюретки $\Delta v = (v_1 - v)$ мл
0	—	—	—	—
5	39,814	5,012	5,03	+0,03
10	44,744	9,942	9,97	—0,03
15	49,792	14,990	15,02	+0,02
20	54,706	19,904	19,95	—0,01
25	59,700	24,898	24,95	—0,05
30	64,648	29,846	29,92	—0,08
35	69,732	34,930	35,02	+0,02
40	74,668	39,868	39,96	—0,04
45	79,704	44,902	45,01	+0,01
50	84,656	49,854	49,97	—0,03

3. Пипетки (см. рис. 42) употребляются для отмеривания определенных объемов жидкости. Чаще всего пользуются пипетками емкостью 20 и 25 мл и реже — 10 и 50 мл. Перед употреблением пипетка тщательно промывается и ополаскивается раствором той жидкости, которая будет отмериваться этой пипеткой. Наполнение пипетки обычно производится следующим образом: нижний (оттянутый) конец пипетки погружают в жидкость и осторожно засасывают ее в пипетку через верхний конец, который держат при этом пальцами правой руки так, чтобы указательный палец

¹ В некоторых бюретках подобная полоса (из окрашенного стекла) наносится при их изготовлении.

был свободен и мог закрывать собой верхнее отверстие пипетки (рис. 57). После того как жидкость в пипетке поднимется выше кольцевой черты, обозначенной на верхней части пипетки, засасывание жидкости прекращают и верхнее отверстие быстро закрывают указательным пальцем. Затем, слегка приоткрывая это отверстие, жидкость из пипетки осторожно выпускают до того момента, пока нижний край мениска не останется на уровне черты. Наполненную таким образом пипетку вынимают из жидкости, переносят в приготовленный для этого сосуд и, открыв верхний конец ее, дают жидкости стечь в этот сосуд. После того как жидкость из пипетки стечет, нижним концом ее прикасаются к внутренней стенке сосуда и в таком положении держат ее в течение двух-трех секунд. Затем пипетку вынимают из сосуда, не обращая внимания на то, что в ней еще остались капли жидкости. *Выдувать последние капли жидкости из пипетки ни в коем случае нельзя.*

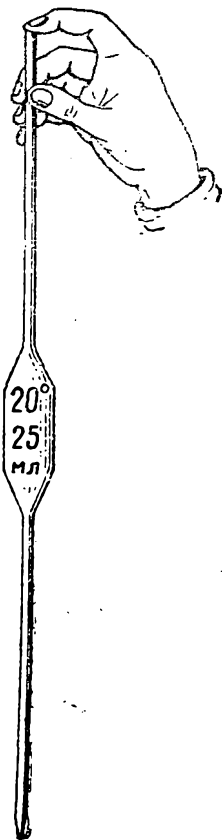


Рис. 57. Как следует держать пипетку.

Прежде чем пользоваться пипеткой, емкость ее обычно подвергают проверке. Для этого набранную в пипетку жидкость (до черты) выливают в бюкс, предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г, взвешивают и вычисляют поправку по методике, указанной при проверке емкости мерной колбы (см. стр. 448). Так, например, вес воды в объеме проверяемой пипетки оказался равным 24,920 г, температура воды 17° С; плотность ее при этой температуре 0,99774 г/мл (см. приложение, табл. 10). Отсюда истинная емкость пипетки равна

$$\frac{24,920}{0,99774} = 24,98 \text{ мл,}$$

§ 17. Определение точки эквивалентности при помощи индикаторов и ошибки объемно-аналитических определений

Фиксирование точки эквивалентности при титровании производится обычно при помощи *индикаторов* (указателей). К индикаторам в объемном анализе относятся такие вещества, которые вблизи этой точки вызывают изменение окраски раствора и дают возможность устанавливать момент окончания реакции.

1. Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации. При реакциях нейтрализации в качестве индикаторов служат вещества, обладающие свойством легко изменять свою окраску в зависимости от кислотности и щелочности среды. Наиболее употребительными из них являются метилоранжевый (метилоранж) и фенолфталеин, а в некоторых случаях—лакмус, метилкрасный (метилрот), нейтральный красный (нейтралрот) и другие.

Область перехода индикатора. У большинства индикаторов переход одной окраски в другую происходит не вблизи точки строгой нейтральности раствора, т. е. не при $pH = 7,0$, а в слабокислой или слабощелочной среде. Так, например, если к раствору щелочи прибавить 1—2 капли метилоранжа, то раствор при этом примет желтую окраску. При постепенном добавлении к этому раствору разбавленной соляной кислоты желтая окраска раствора сохраняется до тех пор, пока pH его не достигнет значения 4,4, т. е. реакция его не станет слабокислой. С этого момента дальнейшее добавление кислоты вызовет слабое порозовение раствора и при pH , равном 3,1, раствор примет уже отчетливо розовую окраску, которая от новых порций добавленной кислоты не изменяется. Отсюда следует, что метилоранж дает возможность заметить момент окончания реакции между кислотой и щелочью не в точке их эквивалентности¹ и даже не вблизи нее, а в интервале от 4,4 до 3,1, т. е. в области некоторого избытка H^+ -ионов по сравнению с OH^- -ионами в растворе. Если производить нейтрализацию кислоты в присутствии фенолфталеина, то при этом момент изменения окраски последнего, т. е. обнаружение окончания реакции между кислотой и щелочью, будет наблюдаться в слабощелочной среде, в интервале pH от 8,0 до 10,0. Этот интервал концентрации водородных ионов,

Т а б л и ц а 28

Изменение окраски, область перехода и показатель титрования некоторых индикаторов

Индикатор	Окраска		Область перехода, выраженная в pH раствора	Показатель (точка) титрования индикатора	Приготовление раствора индикатора
	в кислой среде	в щелочной среде			
Метилоранж	Розовая	Желтая	3,1—4,4	3,75	0,05 г в 100 мл воды
Фенолфталеин	Бесцветная	Красная с фиолетовым оттенком	8,0—10,0	9,0	1 г в 100 мл спирта
Лакмус	Красная	Синяя	5,0—8,0	6,5	1,0 г в 100 мл воды
Метилкрасный (метилрот)	Красная	Желтая	4,4—6,2	5,3	0,2 г в 100 мл воды
Лакмоид	Красная	Синяя	4,4—6,2	5,3	0,2 г в 100 мл спирта
Нейтральный красный (нейтралрот)	Красная	Желтая	6,8—8,0	7,4	0,1 г в 70 мл спирта + 30 мл воды

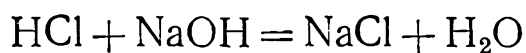
¹ В момент окончания химического взаимодействия между сильной кислотой и сильной щелочью раствор приобретает строго нейтральную реакцию, т. е. точка эквивалентности при этом будет находиться при $pH = 7,0$.

выраженный в рН раствора, внутри которого происходит постепенное изменение окраски индикатора, называется *областью перехода*, или *интервалом перехода индикатора*, а среднее значение этой области, при котором практически происходит окончание титрования, носит название *показателя* или *точки титрования индикатора*. Область перехода, а следовательно, и показатель титрования, зависит от природы индикатора. Значения области перехода для различных индикаторов, а также изменение окраски их в зависимости от среды приведены в таблице 28.

Индикаторная ошибка метода нейтрализации. Из таблицы 28 видно, что индикаторы в большинстве своем дают возможность обнаруживать окончание титрования не в момент строгой нейтральности раствора, а при слабокислой или слабощелочной его реакции, т. е. при определенной концентрации водородных ионов раствора, которая, как правило, не совпадает с точкой эквивалентности при реакциях нейтрализации.

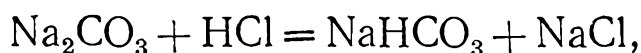
Ошибка в анализе, вызванная свойством индикатора обнаруживать момент окончания реакции при титровании не в точке эквивалентности, называется *индикаторной ошибкой* титрования (O_u). Хотя индикаторная ошибка и относится к числу объективных ошибок¹, однако при правильном выборе индикатора для данных условий титрования эту ошибку можно сделать настолько малой, что она практически не скажется на результатах анализа.

Так, например, при реакции нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью]

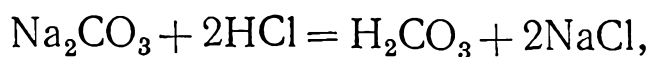


точка эквивалентности должна находиться при $\text{pH} = 7,0$, так как в результате взаимодействия этих веществ образуется хлористый калий, который в растворе показывает строго нейтральную реакцию. Следовательно, для подобных реакций нейтрализации следует применять такой индикатор, изменение окраски которого происходит вблизи этого значения рН. Наиболее подходящим из них являются нейтральный красный лакмус и фенолфталеин (см. табл. 28).

Если титрование углекислого натрия производить до бикарбоната натрия



то точка эквивалентности этого титрования будет лежать при $\text{pH} \sim 8$, так как рН раствора NaHCO_3 равен 8,0. Следовательно, в качестве индикатора здесь следует брать фенолфталеин. Если же титрование раствора вести до конца, т. е. до эквивалента углекислого натрия, равного двум:



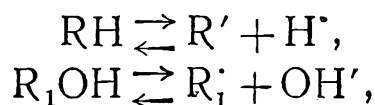
то в этом случае точка эквивалентности титрования будет лежать при $\text{pH} \sim 4$, так как образующаяся в результате нейтрализации

¹ Определение величины этой ошибки см. ниже, § 21.

соды угольная кислота имеет слабокислую реакцию. В качестве индикатора в этом случае следует брать метилоранж или метилрот и т. д.; индикаторная ошибка при этом практически будет равна нулю.

Примечание. При помощи параллельного титрования с метилоранжем и фенолфталеином раствора, содержащего в своем составе Na_2CO_3 и NaOH , можно производить количественное их определение при совместном присутствии (см. ниже, § 23).

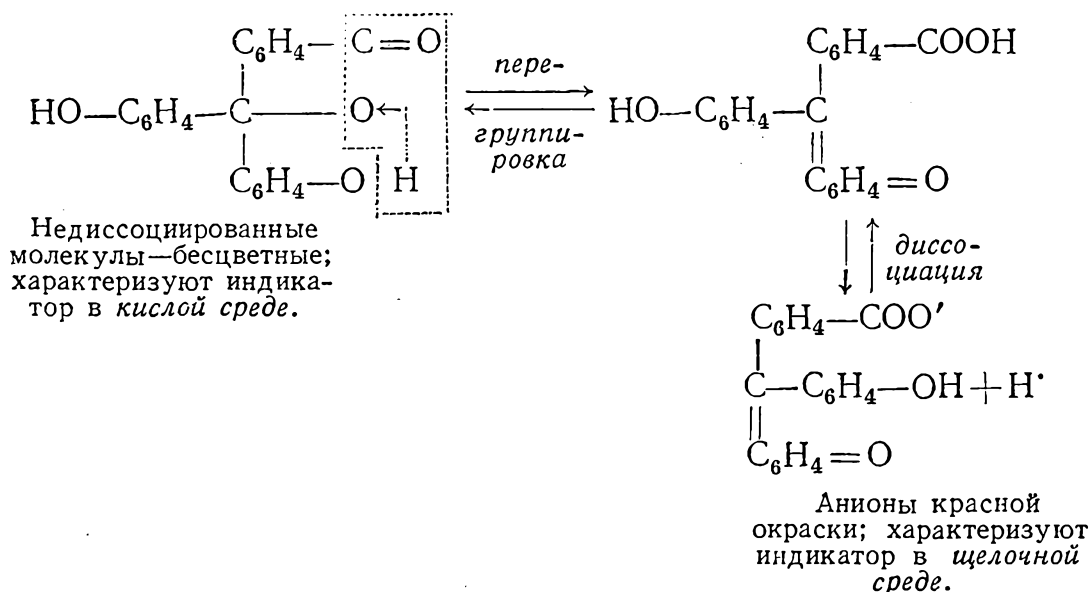
2. Теоретические основы действия индикаторов при титровании методом нейтрализации. Почти все индикаторы, применяемые при методах нейтрализации, представляют собой органические красители, обладающие слабокислотными или слабоосновными свойствами, недиссоциированные молекулы которых, с одной стороны, и ионы органического остатка—с другой, обладают различной окраской:



где R и R_1 —органические остатки (радикалы) индикатора. Молекулы всякого индикатора содержат в своем составе особые группы атомов с двойными связями, называемые *хромофорами*¹.

Хромофоры обладают свойством перегруппировки, вследствие чего при диссоциации индикаторов и переходе их из одной среды в другую структура молекул индикатора несколько видоизменяется. Так, например, изменение структуры и диссоциации молекулы фенолфталеина и метилоранжа происходит следующим образом.

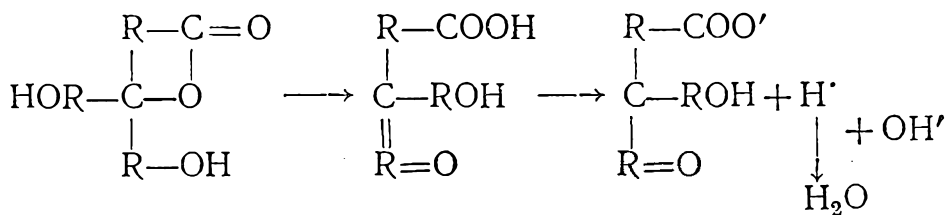
Фенолфталеин (в нерастворенном виде имеет состав $(\text{C}_6\text{H}_4)_3(\text{CO})_2(\text{OH})_2$):



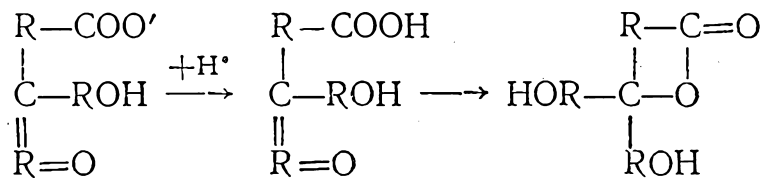
При переходе фенолфталеина из кислой среды в щелочную, и наоборот, равновесные состояния индикатора сдвигаются следующим образом.

¹ Хромофор—носитель цветности. В качестве хромофоров служат такие группы, как $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ и др.

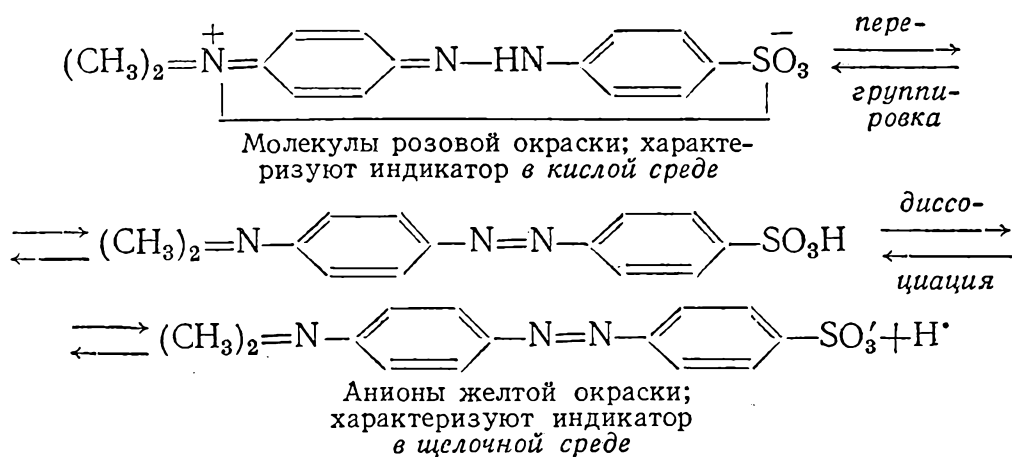
Переход в щелочную среду:



Переход в кислую среду:

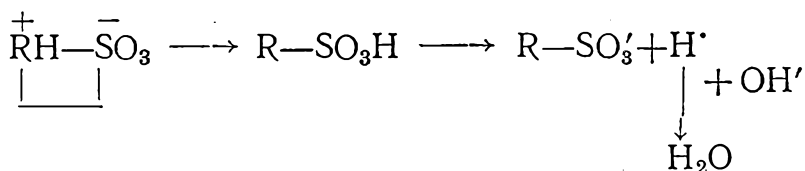


Метилоранж (в нерастворенном виде формула его $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)

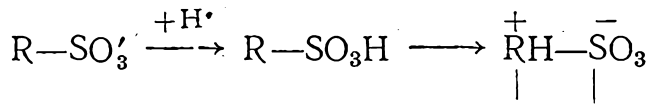


При переходе метилоранжа из кислой среды в щелочную, и наоборот, равновесные состояния его сдвигаются следующим образом.

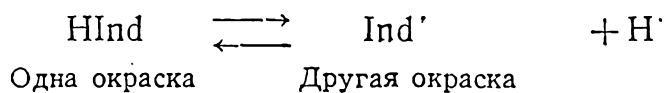
Переход в щелочную среду:



Переход в кислую среду:



Таким образом, любой индикатор метода нейтрализации можно представить как слабую органическую кислоту (HInd) или ее соль (MeInd), которые в зависимости от среды образуют в растворе или органические ионы (Ind'), или соответствующие им недиссоциированные, но структурно видоизмененные молекулы¹ с различной для тех и других окраской. В упрощенном виде процесс диссоциации индикатора, а следовательно, изменения окраски его в различных средах можно представить следующим образом:

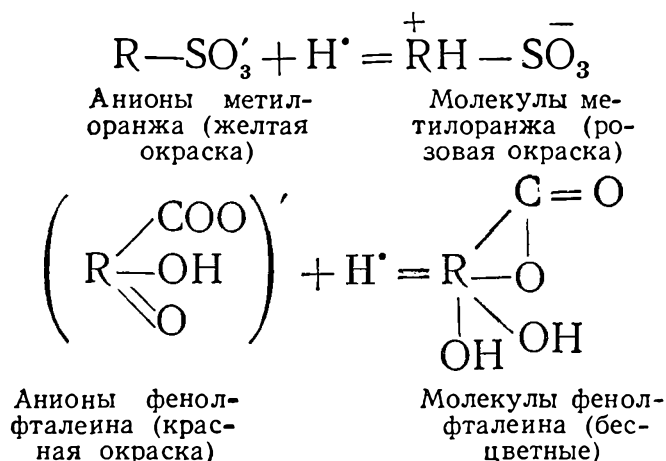


¹ В случае фенолфталеина эти молекулы дают бесцветный раствор и соответствуют их структуре в нейтральной среде, а в случае метилоранжа они образуют раствор розовой окраски и соответствуют их структуре в кислой среде.

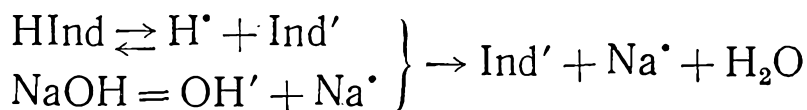
Из этого равновесного состояния следует, что если в раствор, содержащий индикатор, добавлять кислоту, т. е. увеличивать концентрацию H^+ -ионов, то равновесие будет сдвигаться в левую сторону, т. е. в сторону образования недиссоциированных, структурно видоизмененных молекул индикатора.

В связи с тем, что индикатор в растворе присутствует в ничтожно малом количестве¹, малейший избыток кислоты сдвигает равновесие настолько, что концентрация ионов индикатора в растворе становится практически равной нулю и цвет раствора принимает окраску недиссоциированных молекул индикатора.

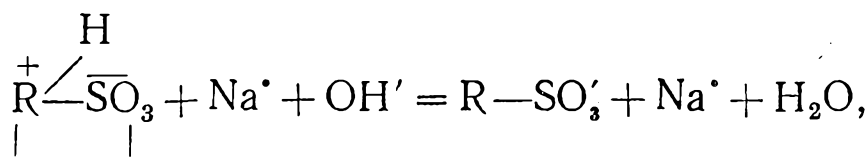
Например:



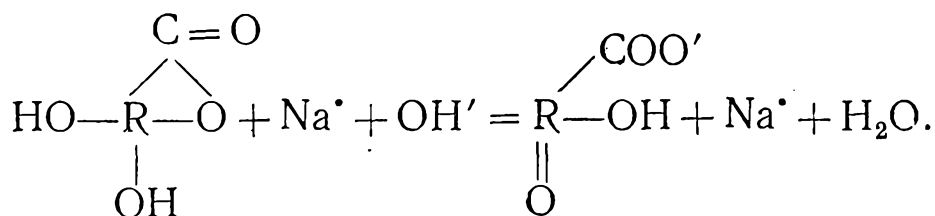
Наоборот, если к раствору, содержащему индикатор, добавлять щелочь, то равновесие $HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind'$ будет сдвигаться в правую сторону ($H^+ + OH' = H_2O$) и при небольшом избытке щелочи раствор примет окраску ионов индикатора:



или, в случае метилоранжа:



а в случае фенолфталейна:



3. Индикаторы методов осаждения. При методах осаждения применяются два типа индикаторов: индикаторы-реагенты и адсорбционные индикаторы.

¹ При титровании на 25 мл анализируемого раствора добавляется обычно 1—2 капли 0,1—1,0-процентного раствора индикатора.

Индикаторы-реагенты. Сущность действия индикаторов реагентов заключается в том, что они, так же как и анализируемое вещество, образуют с рабочим раствором осадок, окраска которого совершенно отлична от основного осадка. Кроме окраски, осадок рабочего раствора с индикатором-реагентом должен удовлетворить еще одному неперемому условию, а именно: растворимость этого осадка, выраженная через концентрацию ионов осадителя, должна быть больше растворимости основного осадка. Так, например, Ag^+ -ионы с Cl^- -ионами образуют белый осадок AgCl , с Br^- -ионами — слегка желтоватый — AgBr и с CrO_4^{2-} -ионами — красный Ag_2CrO_4 .

Произведение растворимости $L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$, $L_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ и $L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \cdot 10^{-12}$. Следовательно, концентрация соответствующих ионов в насыщенном растворе этих соединений определится (см. ч. I, § 16): в растворе AgCl :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л},$$

в растворе AgBr :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л},$$

в растворе Ag_2CrO_4 :

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{2} = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt[3]{9 \cdot 10^{-12}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}.$$

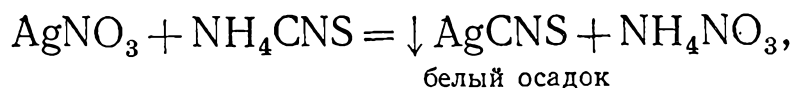
Если к раствору, содержащему в своем составе Cl^- и CrO_4^{2-} -ионы, постепенно приливать титрованный раствор AgNO_3 , то вначале из него будет выпадать белый осадок AgCl и после того, как концентрация Cl^- -ионов достигнет величины $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$, т. е. когда они практически полностью выпадут в осадок AgCl , дальнейшее добавление к раствору хотя бы одной капли азотнокислого серебра вызовет образование красного осадка Ag_2CrO_4 .

Отсюда следует, что при осаждении Cl^- -ионов титрованным раствором азотнокислого серебра в присутствии K_2CrO_4 момент появления розовой окраски осадка будет указывать на окончание реакции между Cl^- - и Ag^+ -ионами.

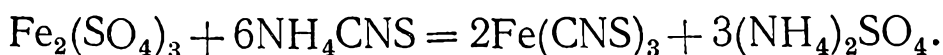
Аналогичное явление будет наблюдаться при титровании азотнокислым серебром в присутствии K_2CrO_4 и раствора бромистых солей.

Хромовокислый калий в обоих случаях будет служить индикатором при титровании.

По появлению розовой окраски раствора легко также можно обнаружить окончание реакции между Ag^+ - и CNS^- -ионами, если к соли серебра постепенно добавлять роданистый аммоний в присутствии ионов трехвалентного железа как индикатора:



белый осадок



красное
окрашивание

При этом роданид-ионы вначале расходуются только на образование осадка AgCNS , а после достижения с Ag^+ -ионами эквивалентной точки они уже будут вступать во взаимодействие с ионами железа с образованием роданистого железа, обладающего красной окраской.

Адсорбционные индикаторы. Действие адсорбционных индикаторов основано на свойствах осадков адсорбировать на своей поверхности посторонние примеси, а в точке эквивалентности получать перезарядку этой поверхности (см. ч. I, § 20) и тем самым изменять характер адсорбируемых посторонних веществ. Так, например, если к раствору NaCl постепенно приливать раствор AgNO_3 , то вначале, до достижения точки эквивалентности, поверхность кристаллов (осадка) AgCl будет иметь отрицательный заряд. Это объясняется тем, что твердая фаза (AgCl) в момент своего образования имеет на периферии некомпенсированное силовое поле (см. рис. 4), вследствие чего кристаллы AgCl стремятся к достройке своей решетки за счет имеющихся в растворе Ag^+ - и Cl' -ионов. Однако при осаждении Cl' -ионов ионами серебра (а не наоборот) раствор до точки эквивалентности будет содержать в своем составе избыточное количество Cl' -ионов по сравнению с количеством в нем Ag^+ -ионов. Поэтому указанная достройка решетки будет осуществляться преимущественно за счет Cl' -ионов. Вследствие этого поверхность осадка заряжается отрицательно.

По достижении точки эквивалентности малейший избыток азотно-кислого серебра вызовет увеличение количества Ag^+ -ионов в растворе по сравнению с количеством в нем Cl' -ионов, вследствие чего достройка решетки происходит уже за счет Ag^+ -ионов и поверхность осадка приобретает положительный заряд (см. рис. 6). Таким образом, в точке эквивалентности происходит перезарядка поверхности осадка.

Если при этом в растворе присутствует какое-либо органическое вещество с сильно окрашенными анионами или отрицательно заряженными молекулами, то последние будут адсорбироваться перезаряженным осадком и тем самым придадут ему соответствующую окраску.

В качестве адсорбционных индикаторов при методах осаждения служат такие красители, которые обладают слабокислотными свойствами и образуют в растворе сильно окрашенные и хорошо адсорбирующиеся органические анионы. К подобным красителям относятся флюоресцеин, эозин и т. п.

Индикаторы-реагенты и адсорбционные индикаторы при методах осаждения применяются лишь в том случае, если образующиеся при этом основные осадки сами не обладают заметной окраской.

4. Индикаторы методов окисления-восстановления. В перманганатометрии в качестве индикатора служит сам рабочий раствор (перманганат), так как он обладает интенсивной малиновой окраской, а при взаимодействии с анализируемым веществом обесцвечивается. Поэтому точка эквивалентности здесь будет определяться появлением исчезающей розовой окраски титруемого раствора,

так как после этой точки малейший избыток KMnO_4 в реакцию уже не вступает и окрашивает раствор в розовый цвет.

При йодометрических определениях индикатором служит раствор крахмала (крахмальный клейстер), который с йодом дает интенсивно синюю окраску. Следовательно, если в качестве рабочего раствора служит раствор йода, то точка эквивалентности будет определяться появлением синей окраски раствора; если же йод титруется тиосульфатом, то точка эквивалентности, наоборот, определится исчезновением этой окраски.

При других методах окисления-восстановления в качестве индикаторов служат или сами рабочие растворы, если они обладают интенсивной окраской (например, при цериметрии), или различного рода красители.

5. Обратное титрование и титрование заместителя. Иногда в объемном анализе в силу ряда причин непосредственным титрованием анализируемого вещества точку эквивалентности обнаружить бывает трудно. В таких случаях применяют один из следующих косвенных приемов: *обратное титрование* и *титрование заместителя*.

Обратное титрование. Способ обратного титрования или титрование остатка заключается в том, что к раствору анализируемого вещества приливают в заведомом избытке точно отмеренный объем рабочего раствора, а затем этот избыток титруют («оттитровывают обратно») вспомогательным титрованным раствором третьего вещества. Так, например, определение Cl^- -ионов методом осаждения, анализируемый на эти ионы раствор можно титровать раствором AgNO_3 с индикатором K_2CrO_4 . Однако если анализируемый раствор кислый, то непосредственным титрованием его азотнокислым серебром, с индикатором K_2CrO_4 , обнаружить точку эквивалентности невозможно, так как ионы серебра с CrO_4^{2-} -ионами индикатора в кислой среде осадка Ag_2CrO_4 не образуют¹. В этом случае к анализируемому раствору вначале приливают избыток рабочего раствора AgNO_3 , а затем этот избыток оттитровывают вспомогательным титрованным раствором роданистого аммония в присутствии солей трехвалентного железа (железоаммонийных квасцов). При этом титр раствора NH_4CNS должен быть определен по рабочему раствору AgNO_3 . Допустим, что при определении титра NH_4CNS на 1 мл его было израсходовано 1,06 мл AgNO_3 , а при обратном титровании избытка прилитого раствора AgNO_3 израсходовано 5,2 мл NH_4CNS . Следовательно, избыток AgNO_3 , не вступивший в реакцию с анализируемым веществом, равен $5,2 \cdot 1,06 = 5,51$ мл. Если к анализируемому раствору было прилито 25 мл рабочего раствора AgNO_3 с титром, равным T_{AgNO_3} , то истинное количество азотнокислого серебра, вступившее в реакцию с анализируемым веществом, определится:

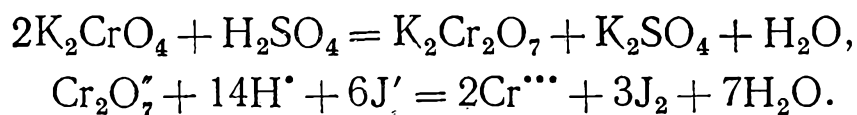
$$(25 - 5,51) \cdot T_{\text{AgNO}_3} = G \text{ г } \text{AgNO}_3.$$

¹ Ag_2CrO_4 в кислотах растворим.

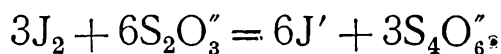
По этому количеству AgNO_3 нетрудно уже подсчитать количество Cl' -ионов или соответствующей им соли в растворе.

Титрование заместителя. Способ титрования заместителя заключается в том, что при нем титруют тоже не непосредственно анализируемое вещество, а другое вещество, которое образуется в результате взаимодействия вспомогательного вещества с анализируемым веществом. Так, например, тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, хотя и является восстановителем, однако в качестве рабочего раствора он может служить только при титровании йода. При титровании же других окислителей процесс окисления $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ протекает с образованием ряда побочных продуктов и точка эквивалентности обнаруживается трудно и не точно. Однако если на этот окислитель (анализируемый раствор) подействовать в присутствии серной кислоты раствором йодистого калия (вспомогательное вещество), то J' -ионы окисляются при этом до свободного йода, количество которого будет строго эквивалентно количеству данного окислителя. После этого выделившийся йод в присутствии крахмального клейстера титруют рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и тем самым определяют количество анализируемого вещества в данном растворе.

Так, например, требуется определить количество K_2CrO_4 в растворе. Для этого к нему приливают йодистый калий и серную кислоту:



После этого выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом:



Из уравнений этих реакций видно, что один моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выделяет при восстановлении 3 моля йода, на которые расходуется 6 молей тиосульфата.

Следовательно, каждый моль (158,1 г) израсходованного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отвечает $\frac{1}{6}$ моля, т. е. $\frac{294,2}{6} = 49,03$ г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, или, что то же, $\frac{1}{3}$ моля, т. е. $\frac{194,2}{3} = 64,73$ г K_2CrO_4 .

6. Ошибка титрования. При всех объемно-аналитических определениях точка эквивалентности служит началом перемены окраски индикаторов. Поэтому отчетливое изменение окраски можно наблюдать не строго в точке эквивалентности, а вблизи нее, т. е. в том случае, когда к титруемому раствору добавлен некоторый избыток рабочего раствора. Практика показывает, что на 25 — 50 мл анализируемого раствора этот неизбежный избыток рабочего раствора составляет: при титровании 0,5-нормальными растворами и выше — 0,5 капли (около 0,02 мл), при титровании 0,5 — 0,1-нормальными растворами — 1 каплю (0,035 — 0,04 мл), при тит-

ровании 0,1 — 0,05-нормальными растворами — 2 — 4 капли ($\sim 0,1$ мл) и 0,05 — 0,01-нормальными растворами — 4 — 5 капель (0,15 — 0,20 мл).

Примечание. В случае индикаторов, обладающих очень яркой окраской (например, при перманганатометрии, йодометрии и меркурометрии), требуемый избыток рабочего раствора в 1,5—2,0 раза меньше против указанных его значений; в случае же слабой окраски индикаторов (например, при аргентометрических и роданидометрических методах анализа) этот избыток рабочего раствора, наоборот, в 2—3 раза больше указанного выше.

Избыток рабочего раствора, т. е. дополнительно необходимый (кроме стехиометрии) расход его на создание условий, при которых можно наблюдать отчетливое изменение окраски индикатора, при переходе его через точку эквивалентности при титровании составляет ошибку титрования, которая относится к числу объективных ошибок анализа. Обозначим:

$v_{\text{изб}}$ — объем (в мл) избытка рабочего раствора, необходимый для наблюдения перехода окраски раствора при титровании;

N_p — нормальность рабочего раствора, г-экв/л;

V_a — объем (в мл) анализируемого раствора, взятого для титрования, и

N_a — установленная нормальность анализируемого раствора, г-экв/л.

Тогда ошибка титрования (O_T) составит:

$$O_T = + \frac{100 \cdot v_{\text{изб}} \cdot N_p}{V_a N_a} \% . \quad (31)$$

Эта ошибка всегда имеет *положительное* значение, так как она представляет собой по существу *перетитровку* анализируемого раствора.

Примеры. 1. При титровании 25 мл приблизительно 0,1-нормального раствора HCl децинормальным раствором NaOH ошибка титрования составит (в среднем $v_{\text{изб}} = \sim 0,0375$ мл, см. выше):

$$O_T = + \frac{100 \cdot 0,0375 \cdot 0,1}{25 \cdot 0,1} = + 0,15\% .$$

2. При титровании 50 мл приблизительно 0,04-нормального раствора HCl 0,05 нормальным раствором NaOH ошибка титрования определится ($v_{\text{изб}} = \sim 0,15$ мл):

$$O_T = + \frac{100 \cdot 0,15 \cdot 0,05}{50 \cdot 0,04} = + 0,38\% ,$$

3. При титровании 25 мл раствора солей двухвалентного железа 0,02-нормальным раствором KMnO_4 величина ошибки титрования выразится ($v_{\text{изб}} = \sim 0,05$ мл):

$$O_T = + \frac{100 \cdot 0,05 \cdot 0,02}{25 \cdot 0,02} = + 0,2\% \text{ и т. д.}$$

При объемно-аналитических определениях методами нейтрализации и окисления-восстановления объективная ошибка анализа определяется главным образом ошибкой титрования. Следует, однако, иметь в виду, что при методах нейтрализации неправильный выбор индикатора может вызвать такую индикаторную ошибку (см. стр. 453), которая по своей величине будет значительно превышать ошибку титрования (см. ниже, § 21).

При объемных методах осаждения объективная ошибка анализа определяется не только ошибкой титрования, но также и степенью растворимости осадка (см. ч. I, § 14 и 15, а также ч. III, § 8 и 25).

§ 18. Вычисления в объемном анализе

1. Вычисления с титрами по рабочему веществу. При объемно-аналитических определениях обычно имеют дело со следующими данными для вычисления результатов анализа:

- V_p — количество *мл* рабочего раствора, израсходованного при титровании (до точки эквивалентности) на V_a *мл* раствора анализируемого (определяемого) вещества;
- N_p и N_a — нормальности рабочего (N_p) и анализируемого (N_a) растворов;
- K_p и K_a — поправки для рабочего (K_p) и анализируемого (K_a) растворов;
- \mathcal{E}_p и \mathcal{E}_a — эквивалентный вес рабочего (\mathcal{E}_p) и анализируемого (\mathcal{E}_a) веществ;
- T_p — титр рабочего раствора, выраженный в граммах рабочего вещества на 1 *мл* раствора; это выражение титра называется также *титром по рабочему веществу*;
- G_a — количество граммов анализируемого вещества в V_a *мл* его раствора, взятых для титрования.

Прежде всего из условий титрования следует, что в объемах V_p и V_a реагирующих веществ должно содержаться одинаковое количество грамм-эквивалентов этих веществ. Из определения же понятия «нормальность» (см. ч. I, § 2) вытекает, что в объеме V_p содержится $N_p \cdot V_p$ *г-экв* рабочего вещества, а в объеме V_a — $N_a \cdot V_a$ *г-экв* анализируемого вещества. Отсюда следует, что

$$N_p \cdot V_p = N_a \cdot V_a \quad (32)$$

или:

$$\frac{V_p}{V_a} = \frac{N_a}{N_p}, \quad (32, a)$$

т. е. объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны нормальностям этих растворов.

Пример. Если на 25,0 *мл* едкой щелочи израсходовано при титровании 24,5 *мл* 0,1056-нормального раствора кислоты, то из

уравнения (32) или (32, а) нормальность щелочи ($N_{щ}$) определится:

$$N_{щ} = \frac{24,5 \cdot 0,1056}{25,0} = 0,1035 \text{ г-экв/л.}$$

Следовательно, определяемая едкая щелочь децинормальна с поправкой 1,0350.

На основании того, что растворы с одинаковой нормальностью реагируют в одинаковых объемах, можно записать:

$$V_p \cdot K_p = V_a \cdot K_a.$$

Отсюда поправка для анализируемого раствора определится:

$$K_a = \frac{V_p \cdot K_p}{V_a} \quad (33)$$

Пример. Если для нейтрализации 25 мл NaOH израсходовано 24,2 мл 0,1-нормального раствора HCl, поправка которого равна 1,0520, то поправка для NaOH определится:

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{24,2 \cdot 1,0520}{25,0} = 1,02234.$$

Это значит, что нормальность данной щелочи равна 0,1 г-экв/л NaOH с поправкой 1,02234.

Число граммов рабочего вещества, вступивших в реакцию с G_a граммами анализируемого вещества, определится произведением $V_p T_p$. Но эта величина $V_p T_p$ не будет равна значению G_a г анализируемого вещества, так как вещества вступают между собой в химическое взаимодействие не 1 г на 1 г, а в молекулярных соотношениях или в эквивалентных весах.

Так, например, при титровании раствора карбоната натрия соляной кислотой ($2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$) на 1 г-мол, т. е. 106,0 г Na_2CO_3 , расходуется 2 г-мол, т. е. $2 \cdot 36,47$ г HCl. Следовательно, если титр HCl обозначим через T_{HCl} и при титровании израсходовано ее V_{HCl} мл, то отсюда количество Na_2CO_3 в анализируемом растворе определится из пропорции:

$$\begin{array}{ccccccc} 2 \cdot 36,47 \text{ г HCl} & \text{реагирует с} & 106,0 \text{ г Na}_2\text{CO}_3 & & & & \\ V_{\text{HCl}} T_{\text{HCl}} \text{ г} & \gg & \gg & \gg & G_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{ г} & \gg & \end{array}$$

Откуда:

$$G_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{106,0 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot T_{\text{HCl}}}{2 \cdot 36,47} \text{ г}$$

или в общем виде:

$$G_a = \frac{V_p T_p M_a}{m M_p} \text{ г}, \quad (34)$$

где m — число г-мол рабочего вещества, вступающих в химическое взаимодействие с 1 г-мол анализируемого вещества, M_p и M_a — соответственно молекулярные веса рабочего (M_p) и анализируемого (M_a) вещества.

Если в уравнении (34) заменить значения молекулярных весов (M_p и M_a) значениями эквивалентных весов рабочего (\mathcal{E}_p) и анализируемого (\mathcal{E}_a) вещества, то величина G_a определится:

$$G_a = \frac{V_p \cdot T_p \cdot \mathcal{E}_a}{\mathcal{E}_p} \text{ г.} \quad (34, a)$$

Из определения понятий титр и нормальность следует, что в 1 л (1000 мл) рабочего раствора содержится $1000 \cdot T_p$ г, или, что то же, $N_p \cdot \mathcal{E}_p$ г рабочего вещества. Отсюда получим:

$$1000 \cdot T_p = N_p \cdot \mathcal{E}_p. \quad (35)$$

Решая совместно уравнения (34a) и (35), находим:

$$G_a = \frac{V_p \cdot N_p \cdot \mathcal{E}_a}{1000} \text{ г.} \quad (36)$$

Так, например, если на какой-то объем (V_{NaOH}) раствора едкого натра ($\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40,01 \text{ г/л}$) израсходовано при титровании 24,5 мл 0,10250-нормального раствора HCl, то в этом объеме V_{NaOH} содержится:

$$G_{\text{NaOH}} = \frac{24,5 \cdot 0,10250 \cdot 40,1}{1000} = 0,10048 \text{ г NaOH.}$$

Уравнения (33), (34, a) и (36) являются наиболее употребительными в различного рода вычислениях при объемном анализе.

Примечание. Вычисления титра и поправки на нормальность растворов производятся обычно до четвертой-пятой значащей цифры после запятой, а нормальности — до второй-третьей значащей цифры после запятой.

2. Вычисления с титром по анализируемому веществу. В производственной практике при массовых определениях гораздо удобнее и быстрее производить вычисления, если титр рабочего раствора выражать не по рабочему, а по анализируемому (определяемому) веществу.

Титром по анализируемому веществу называется число граммов этого вещества, соответствующего 1 мл рабочего раствора. Обозначается этот титр через $T_{p/a}$, где p — химическая формула рабочего вещества, а a — химическая формула анализируемого вещества. Приведем два примера объемно-аналитических определений, пользуясь выражениями титра по анализируемому веществу.

Пример 1. Титр соляной кислоты равен 0,036700 г/мл. По углекислому натрию (мол. вес 106,0) этот титр будет равен:

$$T_{\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3} = \frac{106,0 \cdot 0,036700}{2 \cdot 36,47} = 0,05333,$$

а по едкому натру (мол. вес 40,01):

$$T_{\text{HCl/NaOH}} = \frac{40,01 \cdot 0,036700}{36,47} = 0,04023.$$

Это означает, что 1 мл данного титрованного раствора HCl соответствует (эквивалентно) 0,05333 г Na_2CO_3 или 0,04026 г NaOH . Следовательно, если при титровании 25 мл раствора соды израсходовано 24,2 мл этого раствора HCl , то содержание Na_2CO_3 в указанных 25 мл раствора соды определится:

$$G_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = V_p \cdot T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3},$$

$$G_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 24,2 \cdot 0,05333 = 1,29 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Пример 2. Титр рабочего раствора KMnO_4 по железу $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}}$ равен 0,005620. Это означает, что на окисление 0,005620 г Fe^{2+} расходуется 1 мл данного раствора KMnO_4 . Допустим, что имеется три образца железной руды, из которых для анализа навеска первого образца взята в количестве 0,5170 г, второго — 0,7702 г и третьего — 0,6428 г. После соответствующей обработки этих навесок (растворения и перевода всего железа в ионы двухвалентного железа) на титрование всего раствора, полученного от первой навески, израсходовано 57,2 мл указанного раствора KMnO_4 , от второй навески — 84,0 мл KMnO_4 и от третьей — 73,4 мл KMnO_4 .

Отсюда содержание железа в соответствующих навесках руды определится:

$$\begin{aligned} \text{в руде первого образца} & \dots 0,005620 \cdot 57,2 = 0,32157 \text{ г Fe} \\ \text{» второго} & \dots 0,005620 \cdot 84,0 = 0,47355 \text{ г Fe} \\ \text{» третьего} & \dots 0,005620 \cdot 73,4 = 0,41216 \text{ г Fe} \end{aligned}$$

или в процентах:

$$\begin{aligned} \text{в руде первого образца} & \dots \frac{100 \cdot 0,32157}{0,5170} = 62,2\% \text{ Fe} \\ \text{» второго} & \dots \frac{100 \cdot 0,47355}{0,7702} = 61,5\% \text{ Fe} \\ \text{» третьего} & \dots \frac{100 \cdot 0,41216}{0,6428} = 64,3\% \text{ Fe} \end{aligned}$$

Задачи и упражнения

1. Определить, сколько миллилитров 0,10 н. раствора NaOH будет израсходовано на нейтрализацию: а) 20 мл 0,10 н. HCl ; б) 30 мл 0,01 н. H_2SO_4 ; в) 40 мл 0,05 н. HCl ; г) 25 мл 0,35 н. HCl .

Ответ: а) 20 мл; б) 3 мл; в) 20 мл; г) 87,5 мл.

2. Вычислить: а) нормальность и б) титр раствора азотнокислого серебра, если в 300 мл его содержится 5,097 г AgNO_3 .

Ответ: а) 0,10 н.; б) 0,01699 г/мл.

3. Вычислить: а) нормальность и б) титр раствора бромистого натрия, если на 20 мл его при титровании израсходовано 15,05 мл 0,05350 нормального раствора AgNO_3 .

Ответ: а) 0,0403 н.; б) 0,004155 г/мл.

4. Вычислить титр раствора серной кислоты, если при титровании на 20 мл его израсходовано 24,6 мл 0,1035-нормального раствора щелочи.

Ответ: 0,006248 г/мл.

5. Определить: а) нормальность и б) титр раствора бромистого калия, если к 25 мл его прибавлено 25 мл 0,1-нормального раствора AgNO_3 , а при обратном титровании AgNO_3 , не вступившего в реакцию с KBr , затрачено 19,0 мл 0,05-нормального раствора NH_4CNS .

Ответ: а) 0,0665 н.; б) 0,009223 г/мл.

6. Определить: а) нормальность и б) титр раствора NaCl , если к 20 мл его прибавлено 25 мл AgNO_3 , а при обратном титровании AgNO_3 , не вступившего в реакцию с NaCl , израсходовано 12,5 мл 0,1-нормального раствора NH_4CNS ; кроме того, при прямом титровании раствора AgNO_3 на каждые 25 мл его расходуется 30,5 мл 0,1-нормального раствора NH_4CNS .

Ответ: а) 0,090 н.; б) 0,005261 г/мл.

7. Подсчитать процентное содержание FeSO_4 в техническом железном купоросе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если на навеску его в количестве 0,5770 г израсходовано при титровании 19,34 мл раствора KMnO_4 , титр которого равен 0,003100 г/мл.

Ответ: 49,95%.

8. На 0,2145 г щавелевой кислоты израсходовано при титровании 95,45 мл раствора KMnO_4 . Вычислить титр KMnO_4 по железу.

Ответ: 0,007350 г/мл.

9. На окисление двухвалентного железа, полученного растворением определенной навески железной руды, израсходовано 20,15 мл рабочего раствора KMnO_4 , титр которого установлен по раствору щавелевой кислоты. При этом на 0,1245 г химически чистой щавелевой кислоты израсходовано при титровании 18,40 мл раствора KMnO_4 . Подсчитать процентное содержание железа в руде.

Ответ: 60,8%.

ГЛАВА V

ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА

1. МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

§ 19. Характеристика методов нейтрализации

1. Сущность методов нейтрализации. В основе методов нейтрализации лежит химическое взаимодействие между H^+ -ионами кислотных растворов с OH' -ионами щелочных растворов (см. стр. 439). Точка эквивалентности при этих методах обнаруживается при помощи индикаторов — органических красителей (см. стр. 451 и далее).

2. Рабочие и исходные растворы методов нейтрализации. В качестве рабочих растворов при методах нейтрализации служат: при ацидиметрических определениях — растворы кислот (главным образом HCl и H_2SO_4), при алкалиметрических определениях — растворы щелочей (NaOH , KOH).

Приготовить титрованные растворы минеральных кислот и щелочей по точной навеске невозможно, так как они не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к веществам для растворов с приготовленным титром (см. § 15, стр. 442). Поэтому титр указанных растворов кислот и щелочей всегда устанавливают по исходным растворам. В качестве таких растворов служат: для установки титра кислот — растворы буры или углекислого натрия, а для

установки титра щелочей — растворы щавелевой или янтарной кислоты.

Эти вещества (бура, углекислый натрий, щавелевая и янтарная кислоты) на воздухе и в водных растворах устойчивы и после их сравнительно несложной очистки имеют состав, точно соответствующий определенным химическим формулам.

По титрованному раствору щелочи можно в свою очередь установить титр кислоты, и наоборот, по титрованному раствору кис-

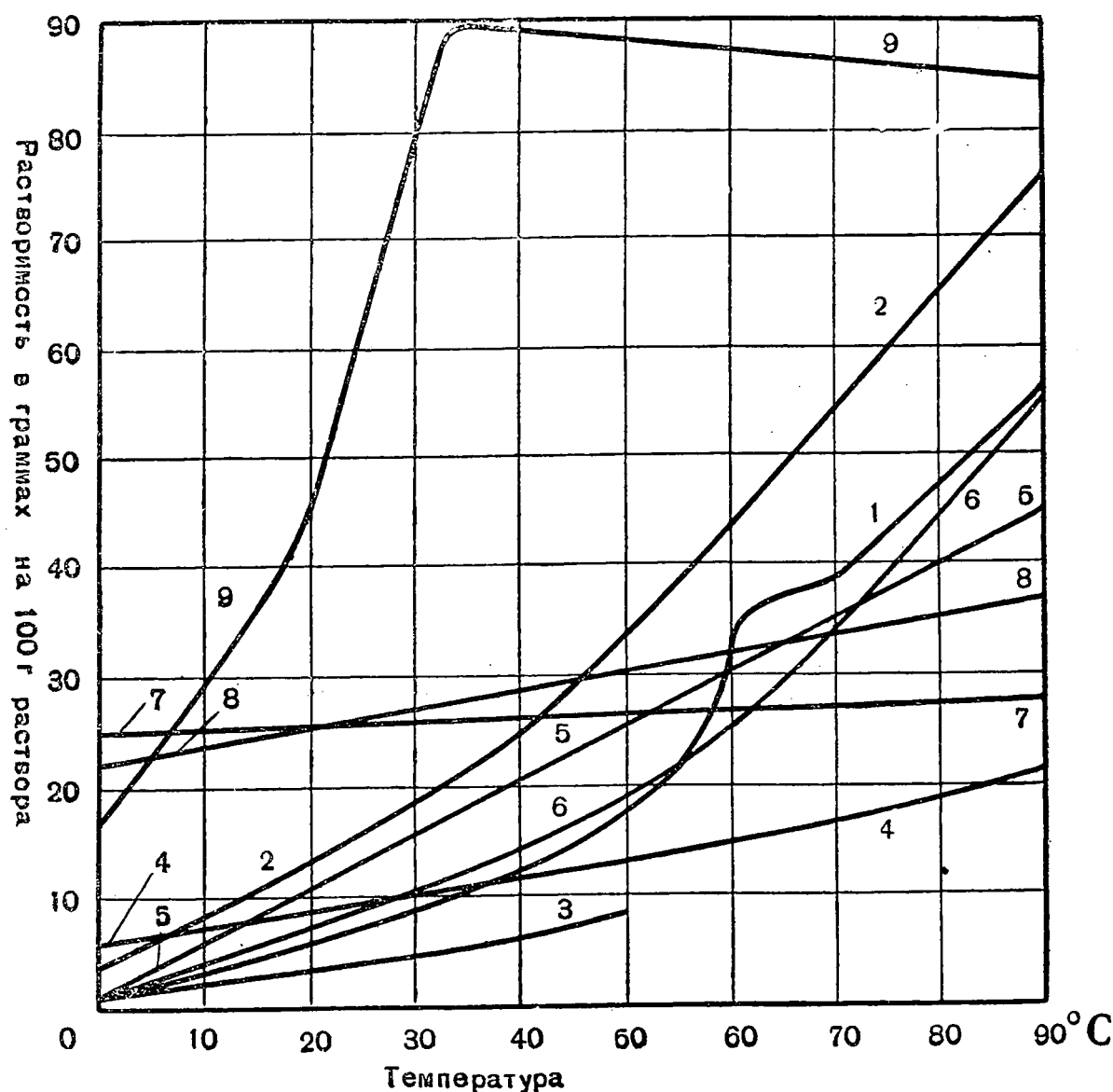


Рис. 58. Растворимость некоторых веществ, служащих для приготовления исходных растворов по точной навеске и кристаллической соды:

1—бура; 2—щавелевая кислота; 3—щавелевокислый натрий; 4—двууглекислый натрий; 5—двухромовокислый калий; 6—янтарная кислота; 7—хлористый натрий; 8—хлористый калий; 9—кристаллическая сода.

лоты—титр щелочи. Поэтому при всех объемно-аналитических определениях методом нейтрализации для установки титра рабочих растворов практически изготовляют в качестве исходного раствора только один какой-либо из указанных растворов с приготовленным титром—буры, углекислого натрия или щавелевой кислоты. Из них наиболее целесообразным является приготовление раствора щавелевой кислоты, так как этот раствор может служить

в дальнейшем в качестве исходного раствора для установки титра перманганата.

Однако щавелевая кислота обладает одним существенным недостатком при использовании ее в качестве исходного раствора, а именно: с солями кальция она образует практически нерастворимый осадок CaC_2O_4 . Поэтому, если дистиллированная вода, которая применяется для растворения щавелевой кислоты, будет недостаточно чистой и содержать ничтожные следы ионов кальция, то через некоторое время из ее раствора выпадет осадок CaC_2O_4 , вследствие чего титр этого раствора уже не будет соответствовать взятой навеске щавелевой кислоты.

Следовательно, если раствор щавелевой кислоты приготовлен хотя и по точной навеске, но на недостаточно очищенной воде, то титр этого раствора с течением времени изменится. Поэтому при использовании раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в качестве исходного, его необходимо готовить на дистиллированной воде двойной перегонки (бидистиллате) или же через некоторое время проверить титр по соляной кислоте с точно установленным титром по свежеприготовленному раствору буры или углекислого натрия.

Рассмотрим приготовление исходных растворов указанных веществ.

Очистка всех веществ производится перекристаллизацией; растворимость их в зависимости от температуры показана на рисунке 58.

§ 20. Приготовление исходных растворов

1. Приготовление титрованного раствора щавелевой кислоты¹. Перед взятием точной навески щавелевую кислоту подвергают перекристаллизации, как это указано на странице 446. Растворение кислоты производят в нагретой до кипения дистиллированной воде из расчета 25—30 г кислоты на 100 мл воды.

После высушивания перекристаллизованной щавелевой кислоты на воздухе состав ее кристаллов точно соответствует химической формуле: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (мол. вес 126,05).

Щавелевая кислота двухосновна; эквивалентный вес ее равен 63,025 г. Рабочий раствор этой кислоты готовится обычно 0,1-нормальный. Если объем мерной колбы для приготовления такого раствора после проверки емкости колбы равен, допустим, 250,05 мл, то навеску щавелевой кислоты следует брать в количестве:

$$G_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{63,025 \cdot 0,1 \cdot 250,05}{100} = 1,5759 \text{ г.}$$

¹ Аналогично щавелевой кислоте готовится так же титрованный раствор янтарной кислоты $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. При перекристаллизации этой кислоты берется для растворения из расчета около 50 г на 100 мл воды. Если янтарная кислота желтовата, то при перекристаллизации к раствору добавляется беззольный животный уголь.

Для этого отвешивают в бюксе или на часовом стекле, вначале при помощи техно-химических весов, около 1,57—1,58 г перекристаллизованной щавелевой кислоты, после чего в той же посуде (бюксе или часовом стекле) производят точное взвешивание этой навески на аналитических весах. Затем высыпают кислоту через воронку в приготовленную заранее мерную колбу, наполненную до половины водой¹, и бюкс или часовое стекло снова взвешивают на аналитических весах.

После того как кислота полностью перейдет в раствор, колбу (через ту же воронку) доливают водой до метки и раствор тщательно перемешивают. В таком виде титрованный раствор готов к употреблению.

Титр этого раствора вычисляется следующим образом. Допустим, что имеются следующие данные:

объем мерной колбы (после проверки ее емкости). . . 250,05 мл
вес бюкса или часового стекла со щавелевой кислотой

(при взвешивании на аналитических весах) 13,6032 г

вес бюкса (часового стекла) после перенесения кислоты
в мерную колбу. 12,0248 г.

Отсюда навеска щавелевой кислоты составит

$$(13,6032 - 12,0248) = 1,5784 \text{ г.}$$

Приготовленный титр раствора щавелевой кислоты равен:

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1,5784}{250,05} = 0,006312 \text{ г на 1 мл раствора.}$$

Поправка на нормальность раствора определится:

$$K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1,5784}{1,5759} = 1,001586.$$

Следовательно, приготовленный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ имеет точную нормальность не 0,1, а 0,10016 г-экв/л².

2. Приготовление титрованного раствора буры. Прежде чем брать навеску буры, ее, так же как и щавелевую кислоту, подвергают перекристаллизации. Для этого буру мелко растирают и растворяют при постоянном помешивании в дистиллированной воде, температура которой поддерживается не выше 65—70° С, так как из раствора с более высокой температурой могут выпадать кристаллы с 5 частицами воды $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 58). Буры для растворения следует брать из расчета 12—15 г на 100 мл воды. Состав воздушно-сухой, перекристаллизованной при указанных условиях буры точно соответствует формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; мол. вес ее — 381,43; эквивалентный вес — 190,715.

¹ Как отмечалось выше, вода для приготовления титрованного раствора щавелевой кислоты должна быть особой чистоты (бидистиллат).

² Точнее: 0,1001586 г-экв/л.

В связи с тем, что растворимость буры при комнатной температуре очень мала, титрованный раствор ее готовят не выше 0,25 н.

Допустим, что требуется приготовить 0,1-нормальный раствор буры в колбе емкостью 200,0 мл. Для этого теоретически рассчитанная навеска ее должна составить:

$$G_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{190,715 \cdot 0,1 \cdot 200}{1000} = 3,8143 \text{ г.}$$

Если практически взятая навеска буры равна 3,7682 г, то титр ее, поправка к нормальности и нормальность определяются:

$$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{3,7682}{200,0} = 0,01884 \text{ г/мл},$$

$$K_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{3,7682}{3,8143} = 0,98792,$$

$$N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 0,1 \cdot 0,98791 = 0,09879 \text{ г-экв/л.}$$

3. Приготовление титрованного раствора углекислого натрия. Химически чистый углекислый натрий, служащий для приготовления из него титрованного раствора, получают из бикарбоната натрия NaHCO_3 . Для этого технический бикарбонат натрия растворяют в нагретой до кипения дистиллированной воде из расчета 12—13 г его на 100 мл воды и из полученного раствора кристаллизуют NaHCO_3 по методике, описанной на странице 446. После просушивания осадка NaHCO_3 между фильтровальной бумагой переносят его в бюкс и высушивают в сушильном шкафу вначале при температуре около 120°C , а затем — при $270—300^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Вместо просушивания в сушильном шкафу осадок NaHCO_3 можно прокалить (в тигле) на слабом пламени горелки. При этом его следует время от времени помешивать стеклянной палочкой и наблюдать за тем, чтобы при прокаливании только лишь дно тигля имело красное каление. Прокаливание бикарбоната производится в течение 30—40 мин.

Полученная таким образом сода имеет состав, точно соответствующий химической формуле Na_2CO_3 :



Молекулярный вес безводного углекислого натрия равен 106,00; эквивалентный вес — 53,00 г.

Примечание. Техническую кристаллическую соду $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применять для получения химически чистого углекислого натрия не рекомендуется, так как получить из нее такой продукт, состав которого точно соответствовал бы определенной химической формуле, чрезвычайно трудно.

Хранить безводный углекислый натрий следует только в посуде с притертой пробкой. Титрованный раствор Na_2CO_3 приготавливается так же, как и щавелевой кислоты или буры. Так, например, для

приготовления 200 мл децинормального раствора Na_2CO_3 теоретическая навеска безводного углекислого натрия должна составить:

$$G_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{53,00 \cdot 0,1 \cdot 200}{1000} = 1,0600 \text{ г.}$$

Если при этом практически взятая навеска его равна, допустим, 1,0694 г, то титр приготовленного раствора Na_2CO_3 , нормальность и поправка на нормальность определяются:

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,0694}{200} = 0,005347 \text{ г/мл},$$

$$K_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1,0694}{1,0600} = 1,008868,$$

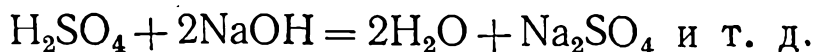
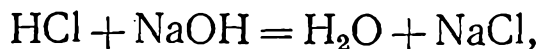
$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1 \cdot 1,008868 = 0,100887 \text{ г-экв/л.}$$

§ 21. Выбор индикатора и ошибка титрования

При титровании кислых и щелочных растворов значение рН в точке эквивалентности будет зависеть от природы титруемых кислот и оснований. В одних случаях эта точка будет находиться в нейтральной среде, т. е. при $\text{pH} = 7,0$, в других — в кислой среде (при $\text{pH} < 7,0$) и, наконец, в третьих — в щелочной среде (при $\text{pH} > 7,0$). Поэтому в каждом случае титрования при методах нейтрализации необходимо применять тот индикатор, изменение окраски которого происходит при соответствующем значении рН точки эквивалентности для данного титрования. Подобных случаев может быть только три, а именно: 1) когда титрование производится сильной кислоты сильной щелочью (или наоборот), 2) когда титруется сильная кислота слабой щелочью (или наоборот) и 3) если слабая кислота титруется сильной щелочью (или наоборот).

Примечание. Титрование слабой кислоты слабой щелочью (или наоборот) на практике не применяется, так как резкого изменения рН раствора в точке эквивалентности при этом не происходит, вследствие чего окраска индикатора изменяется лишь при больших избытках указанных кислот и щелочей.

1. Титрование сильной кислоты сильной щелочью или, наоборот, сильной щелочи сильной кислотой. В результате взаимодействия сильной кислоты с сильной щелочью образуется вода и средняя соль сильного основания и сильной кислоты. Эта соль гидролизу не подвергается и показывает в растворе нейтральную реакцию:



В подобном случае точка эквивалентности при титровании будет всегда лежать при $\text{pH} = 7,0$. Следовательно, индикатором, наиболее точно фиксирующим эту точку, будет служить тот, у которого показатель (точка) титрования тоже будет равен семи (например, метилкрасный, см. табл. 28).

Однако при титровании сильных кислот сильными основаниями (или наоборот) практически можно пользоваться и теми индикаторами, которые изменяют свою окраску в пределах рН от 4,0 до 10, так как индикаторная ошибка (см. § 17, стр. 453) при этом не будет превышать 0,2%, т. е. будет лежать в пределах практически допустимых ошибок анализа. Возьмем индикатор, показывающий точку эквивалентности при рН = 4,0. Это означает, что окончание титрования с данным индикатором обнаруживается при концентрации водородных ионов раствора, равной 10^{-4} г-ионов в литре. Такая концентрация Н⁺-ионов будет соответствовать 0,0001 г-экв/л кислоты.

Следовательно, если общий объем раствора после титрования обозначим через V мл, то в этом объеме будет содержаться свободной кислоты (при рН = 10^{-4}):

$$\frac{0,0001 \cdot V}{1000} \text{ г-экв.}$$

Если нормальность применяемого при этом раствора кислоты обозначим через N_k г-экв/л, а количество ее израсходованной на титрование щелочи или взятой для титрования щелочью кислоты — через V_k , то в этом объеме будет содержаться:

$$\frac{V_k \cdot N_k}{1000} \text{ г-экв кислоты.}$$

Составляем пропорцию:

$$\frac{V_k \cdot N_k}{1000} \text{ г-экв кислоты составляют } 100\%,$$

$$\frac{0,0001 \cdot V}{1000} \text{ г-экв кислоты (в точке эквивалентности) составит } O_u\%.$$

Отсюда относительная ошибка O_u титрования за счет несоответствия точки эквивалентности с показателем титрования индикатора составит:

$$O_u = \frac{100 \cdot 0,0001 \cdot V}{V_k \cdot N_k} \%.$$

Эта ошибка титрования называется *индикаторной ошибкой*. Следовательно, в общем виде индикаторная ошибка при титровании сильной кислоты сильной щелочью может быть выражена уравнением:

$$O_u = \frac{100 \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot V}{V_k \cdot N_k} \%, \quad (37)$$

или, что то же:

$$O_u = \frac{100 \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot V}{V_{щ} \cdot N_{щ}} \%, \quad (37, a)$$

где $V_{щ}$ — объем раствора щелочи, израсходованной на титрование кислоты или взятой для титрования ее кислотой;

V — общий объем раствора после титрования;

$N_{щ}$ — нормальность щелочи;

pH — показатель титрования индикатора (см. стр. 452).

В случае титрования кислоты щелочью (с фенолфталеином) величина O_u имеет отрицательное значение (недотитровка); наоборот, при титровании щелочи кислотой O_u будет иметь положительное значение (перетитровка).

В случае титрования с индикаторами, изменяющими свою окраску в щелочной среде (при $pH > 7,0$), индикаторная ошибка определится уравнением:

$$O_u = \frac{100 \cdot 10^{-(14-pH)} \cdot N}{V_{щ} \cdot N_{щ}} \% , \quad (38)$$

или:

$$O_u = \frac{100 \cdot 10^{-(14-pH)} \cdot V}{V_k \cdot N_k} \% . \quad (38, a)$$

При титровании с метилоранжем кислоты щелочью O_u будет иметь положительное значение (перетитровка), при титровании щелочи кислотой — отрицательное значение (недотитровка).

В указанных уравнениях (37) — (38a) величины $(10^{-pH} \cdot V)$ и $(10^{-(14-pH)} \cdot V)$ составляют абсолютную индикаторную ошибку в миллиграмм-эквивалентах.

Если титрование показывает, что разница в объемах прореагировавших растворов кислоты щелочи составляет 5—10%, т. е. когда $V_k \approx V_{щ}$, или, что то же, $V \approx 2V_k$, или $V \approx 2V_{щ}$, то индикаторную ошибку без особо грубой погрешности можно подсчитывать по формулам:

$$O_u = \frac{2 \cdot 100 \cdot 10^{-pH}}{N_p} \% , \quad (39)$$

$$O_u = \frac{2 \cdot 100 \cdot 10^{-(14-pH)}}{N_p} \% , \quad (39, a)$$

где N_p — нормальность рабочего раствора кислоты или щелочи.

Пример. Взято для титрования 25 мл кислоты, на которые израсходовано при титровании с фенолфталеином 22,5 мл 0,1-нормального раствора щелочи. Индикаторная ошибка титрования, т. е. относительная ошибка за счет того, что фенолфталеин дает заметное изменение своей окраски не в нейтральной среде, а при $pH = 9$ (см. табл. 28) составит (по уравнению 39, a):

$$O_u = - \frac{2 \cdot 100 \cdot 10^{-(14-9)}}{0,1} = -0,02\% .$$

По более точной формуле (38, a) эта ошибка определится ($V = 25 + 22,5 = 47,5$ мл):

$$O_u = - \frac{100 \cdot 0,00001 \cdot 47,5}{22,5 \cdot 0,1} = -0,021\% ,$$

Таким образом, при титровании 0,1-нормального раствора сильной кислоты сильной щелочью с фенолфталеином общая ошибка титрования (O_T) будет несколько меньше вычисленной по уравнению (31) и составит (см. стр. 461, пример 1)¹:

$$O_T = +0,15 - 0,02 = +0,13\%.$$

При титровании же с этим индикатором сильной щелочи сильной кислотой индикаторная ошибка (O_u) никакого значения иметь не будет, так как она ($O_u = +0,02\%$) не выходит за пределы общей ошибки титрования ($O_T = +0,15\%$), а следовательно, и за пределы ошибки анализа.

Если титрование сильной кислоты щелочью производить в присутствии метилоранжа (рН изменения окраски его равна 3,1 — 4,4, см. табл. 28), то индикаторная ошибка определится:

$$O_u = + \frac{2 \cdot 100 \cdot 10^{-3,75}}{0,1}^2,$$

откуда:

$$O_u = + \frac{2 \cdot 100 \cdot 0,000178}{0,1} = +0,35\%,$$

или по более точной формуле:

$$O_u = + \frac{100 \cdot 10^{-3,75} (25 + 22,5)}{22,5 \cdot 0,1} = +0,38\%.$$

Из этого подсчета следует, что при титровании сильной кислоты сильной щелочью метилоранж дает индикаторную ошибку больше, чем фенолфталеин, и эта ошибка будет значительно превышать общую ошибку титрования (см. стр. 461, пример 1).

Следовательно, в этом случае точность анализа будет определяться не ошибкой титрования (O_T), а индикаторной ошибкой (O_u).

Наоборот, при титровании в присутствии метилоранжа сильной щелочи сильной кислотой индикаторная ошибка (O_u), полностью компенсируя ошибку титрования (O_T), вызовет ошибку анализа в количестве $+0,15 - 0,38 = -0,23\%$.

Если титрование соляной кислоты производить 1,0-нормальным раствором щелочи, то индикаторная ошибка в этом случае составит:

¹ Величина O_T всегда имеет положительное значение (перетитровка, см. стр. 461).

² При решении уравнений с дробными значениями рН вначале следует число с этим показателем прологарифмировать (обозначив его через x):

$$x = 10^{-3,75}$$

$$\lg x = -3,75 \quad \text{или:} \quad \lg x = \bar{4},25.$$

Пользуясь таблицей логарифмов или антилогарифмов, по мантиссе 25 000 находим:

$$x = 0,000178.$$

с фенолфталеином — около — 0,002%, а с метилоранжем — около + 0,04%.

2. Титрование слабой кислоты сильной щелочью или, наоборот, сильной щелочи слабой кислотой. В подобных случаях в титруемом растворе образуется соль слабой кислоты и сильного основания, которая вследствие гидролиза создает щелочную среду раствора. Следовательно, титрование здесь заканчивается в щелочной среде, т. е. при $pH > 7,0$.

Так, например, в результате титрования 0,1-нормального раствора уксусной кислоты 0,1-нормальным раствором едкой щелочи в точке эквивалентности образуется 0,1-нормальный раствор уксуснокислого натрия. Концентрация H^+ -ионов в этом растворе определится (см. ч. I, § 22):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}},$$

откуда (значения K см. приложение, табл. 5):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л}$$

или pH раствора равно:

$$pH = 9 - \lg 1,34 = 9 - 0,13 = 8,87.$$

Следовательно, при титровании слабой кислоты сильной щелочью необходимо брать такие индикаторы, которые изменяют свою окраску в щелочной среде, т. е. при $pH > 7,0$ (например, фенолфталеин, нейтральный красный — см. табл. 28). Если пользоваться индикаторами, имеющими показатель титрования меньше семи, то индикаторная ошибка при этом определится уравнением аналогично уравнениям (37—39, а), в которые внесены поправки на щелочность среды в точке эквивалентности, а именно (в упрощенном виде):

$$O_a = \frac{2 \cdot 100 [10^{-pH'} + 10^{(14-pH'')}] }{N}, \quad (40)$$

где pH' — нижний предел области перехода индикатора (см. стр. 452);
 pH'' — значение pH оттитрованного раствора в точке эквивалентности.

Абсолютная же ошибка титрования (O_a) при этом составит (в миллиграмм-эквивалентах):

$$O_a = V [10^{-pH'} + 10^{-(14-pH'')}] \text{ мг-экв}, \quad (41)$$

где V — объем раствора после титрования.

Пример. Подсчитаем индикаторную ошибку при титровании раствора уксусной кислоты 0,1-нормальным раствором $NaOH$ в присутствии метилоранжа ($pH' = 3,1$), если на титрование кислоты израсходован примерно одинаковый объем щелочи; pH'' раствора

в точке эквивалентности равен 8,87 (см. стр. 475). Подставляя указанные значения рН и V в уравнение (40), получим:

$$O_u = - \frac{200 \cdot [10^{-3,1} + 10^{-(14-8,87)}]}{0,1},$$

откуда:

$$O_u = - 2 \cdot 10^3 (7,94 \cdot 10^{-4} + 0,94 \cdot 10^{-5}) = - 1,61\%.$$

Таким образом, индикаторная ошибка при титровании 0,1-нормального раствора CH_3COOH децинормальным раствором едкой щелочи с метилоранжем составит $- 1,61\%$.

Если титрование уксусной кислоты едкой щелочью производить в 1,0-нормальных растворах, то значение рН в точке эквивалентности при этом будет равно не 8,87 (стр. 475), а около 9,5 и относительная индикаторная ошибка составит:

$$O_u = - \frac{200 [10^{-3,1} + 10^{-(14-9,5)}]}{1,0}$$

или:

$$O_u = - 200 (7,94 \cdot 10^{-4} + 0,70 \cdot 10^{-4}) = - 0,19\%.$$

3. Титрование слабой щелочи сильной кислотой или, наоборот, сильной кислоты слабой щелочью. При этом титровании в точке эквивалентности образуется кислая среда, так как один из продуктов взаимодействия этих веществ является солью слабого основания и сильной кислоты, которая при гидролизе создает среду с $\text{pH} < 7,0$.

Так, например, в результате титрования раствора аммиака 0,1-нормальным раствором соляной кислоты ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$) концентрация H^+ -ионов в оттитрованном растворе определится:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}},$$

откуда:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л.}$$

Этой концентрации H^+ -ионов соответствует $\text{pH} = 5,125^1$.

Таким образом, титрование в подобных случаях следует производить с такими индикаторами, которые имеют показатель титрования меньше семи (метилоранж, метилкрасный и т. п.).

Если же титрование слабой щелочи сильной кислотой производить в присутствии индикатора с показателем титрования, равным семи и выше, то индикаторная ошибка при этом будет очень

¹ $\text{pH} = - \lg [\text{H}^+]$ или $\text{pH} = 6 - \lg 7,5$, откуда: $\text{pH} = 6 - 0,875 = 5,125$.

велика. Так же как и в предыдущих случаях, она выразится следующим уравнением:

$$O_u = \frac{2 \cdot 100 \cdot [10^{-(14-pH')} + 10^{-pH''}]}{N} \% , \quad (42)$$

где pH' — верхний предел области перехода индикатора;
 pH'' — имеет то же значение, что и в уравнении (41).

Абсолютная индикаторная ошибка в этом случае составит:

$$O_a = V[10^{-(14-pH')} + 10^{-pH''}]. \quad (43)$$

Подсчитаем индикаторную ошибку при титровании раствора NH_4OH децинормальным раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Крайне щелочная точка перехода окраски этого индикатора лежит при $pH = 10$, а эквивалентная точка титрования аммиака соляной кислотой лежит при $pH'' = 5,125$ (см. выше).

Подставляя эти значения pH в уравнение (42), получим:

$$O_u = - \frac{2 \cdot 100 [10^{-(14-10)} + 10^{-5,125}]}{0,1};$$

откуда:

$$O_u = -2 \cdot 10^3 (10^{-4} + 0,075 \cdot 10^{-4}) = -0,22\%.$$

Если титрование раствора аммиака 0,1-нормальным раствором HCl производится в присутствии метилоранжа, показатель титрования которого ($pH = 3,1$) лежит в более кислой области, чем точка эквивалентности ($pH = 5,125$), то индикаторная ошибка в этом случае определится порядком десятых долей процента.

§ 22. Приготовление и установка титра рабочих растворов

В качестве рабочих растворов при методах нейтрализации служат чаще всего растворы соляной кислоты и едкого натра, а иногда серной кислоты и едкого кали. Остановимся на методике приготовления титрованных растворов HCl и $NaOH$.

1. Приготовление и установка титра рабочего раствора соляной кислоты. Для приготовления рабочего раствора HCl берут химически чистую соляную кислоту, определяют ареометром¹ ее удельный вес, по которому при помощи таблиц (см. приложения, табл. 2) находят процентное содержание HCl в данном растворе. Затем по уравнению 3 (ч. I, § 3) подсчитывают нормальность этого раствора, а по уравнению 32 (ч. III, стр. 462) — потребное количество его для приготовления необходимого раствора. Так, например, имеется соляная кислота уд. веса 1,064, из которой необходимо

¹ Удельный вес любой жидкости, в том числе и кислоты, определяют следующим образом. Наливают жидкость в стеклянный цилиндр диаметром 5—8 см и высотой 20—40 см и осторожно опускают в нее ареометр, следя за тем, чтобы он свободно плавал в жидкости и не касался стенок цилиндра. Показание шкалы ареометра, совпадающее с уровнем жидкости, определяет удельный вес жидкости.

приготовить 500 мл 0,1-нормального раствора ее. По таблице 2 (см. приложение) находим, что в соляной кислоте уд. веса 1,064 содержится 11,2% HCl. По формуле 3 (стр. 39) подсчитываем нормальность этой кислоты:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot a \cdot d}{100 \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}}},$$

где a — процентное содержание HCl в данной кислоте, равное 11,2;
 d — удельный вес кислоты, равный 1,064 и

\mathcal{E}_{HCl} — грамм-эквивалентный вес HCl, равный ее молекулярному весу (36,47).

Подставляя эти значения в указанное уравнение, получим:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot 11,2 \cdot 1,064}{100 \cdot 36,47} = 3,27 \text{ г-экв/л.}$$

Таким образом, нормальность данного раствора HCl равна 3,27. По уравнению 32 (стр. 462) находим потребное количество этой кислоты для приготовления 500 мл 0,1-нормального ее раствора:

$$N_p V_p = N_a \cdot V_a$$

или:

$$V_p \cdot 3,27 = 500 \cdot 0,1,$$

откуда:

$$V_p = \frac{500 \cdot 0,1}{3,27} = 15,3 \text{ мл.}$$

Отмеривают мензуркой или бюреткой 15,3 мл данного раствора HCl, переносят его в плоскодонную колбу или склянку и мерным цилиндром доливают колбу (склянку) до 500 мл водой. После тщательного перемешивания устанавливают титр раствора полученной кислоты по буре в присутствии метилоранжа. Установку титра HCl можно производить двумя способами: 1) по раствору буры с приготовленным титром и 2) по отдельной навеске буры. При титровании рекомендуется приливать кислоту к раствору буры, а не наоборот, так как переход окраски метилоранжа из желтой (в щелочной среде) в розовую (в кислой среде) более отчетлив и обнаруживается гораздо легче, чем обратный переход окраски этого индикатора.

2. Установка титра HCl по раствору буры с приготовленным титром (см. § 20, стр. 469). Отбирают пипеткой точно 20 или 25 мл (в зависимости от емкости пипетки) раствора буры с приготовленным титром, переносят его в коническую колбу и добавляют сюда 2—3 капли метилоранжа. Затем постепенно, капля за каплей, приливают к этому раствору из бюретки приготовленный 0,1-нормальный раствор соляной кислоты. Как только желтая окраска раствора в конической колбе перейдет в розовую, титрование прекращают. Отсчитав по делениям бюретки количество раствора кислоты, израсходованной на титрование, вычисляют титр соляной кислоты.

Титрование производят трех-четырех порций буры и для вычисления титра кислоты берут среднее значение расхода ее при этих титрованиях.

Пример. На 20 мл 0,1-нормального раствора буры с поправкой к нормальности 0,98792 (см. § 20, стр. 469) израсходовано при первом титровании ее 19,4 мл, при втором — 19,5 мл, при третьем — 19,45 мл раствора HCl. Отсюда средний расход раствора HCl на 20 мл 0,098792-нормального раствора буры составит 19,45 мл и точная нормальность HCl определится (по уравнению 32, а):

$$\frac{V_p}{V_a} = \frac{N_a}{N_p}$$

Подставляя сюда полученные значения: $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 20$ мл, $V_{\text{HCl}} = 19,45$ мл и $N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 0,098792$ г-экв/л, получим:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{20 \cdot 0,098792}{19,45} = 0,10150 \text{ г-экв/л.}$$

Таким образом, точная нормальность приготовленного раствора HCl равна 0,10150, а поправка на нормальность к 0,1-нормальному приготовленному раствору HCl составит:

$$K_{\text{HCl}} = \frac{0,10150}{0,1} = 1,0150.$$

Титр этого раствора определится:

$$T_{\text{HCl}} = \frac{36,47 \cdot 0,1 \cdot 1,0150}{1000} = 0,0037017 \text{ г/мл.}$$

3. Установка титра HCl по отдельной навеске буры. Этот способ является наиболее точным для установки титра кислоты, так как в нем устранены возможные погрешности определений, связанные с несоответствием объема мерной колбы и пипетки с истинными их объемами и отмериванием раствора буры пипеткой при титровании. При этом способе установки титра кислоты производится предварительный расчет количества буры на определенное количество (20 или 25 мл) раствора кислоты.

Пример. Приготовлен приблизительно 0,1-нормальный раствор HCl; требуется установить точный титр и нормальность этого раствора.

Молекулярный вес кристаллической буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равен 381,43; г-экв вес — 190,715 г. Следовательно, на 20 мл строго 0,1-нормального раствора буры следует взять:

$$\frac{190,715 \cdot 20 \cdot 0,1}{1000} = 0,3843 \text{ г } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$

Отвешивают на часовом стекле вначале при помощи техно-химических, а затем аналитических весов две порции перекристаллизованной буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в количестве около 0,38 г и растворяют каждую из порций в отдельной конической колбе в 20 мл дистиллированной воды. Затем добавляют к каждому из получен-

ных растворов буры по 2—3 капли метилоранжа и титруют приготовленным (рабочим) раствором HCl.

Пример. Взято 2 навески кристаллической буры: 0,4102 г и 0,3949 г. Следовательно, первая навеска содержит:

$$\frac{0,4102}{190,715} = 0,0021510 \text{ г-экв}, \text{ а вторая } \frac{0,3949}{190,715} = 0,0020708 \text{ г-экв буры.}$$

При титровании раствора первой навески израсходовано 21,2 мл рабочего раствора HCl, второй навески — 20,4 мл. Отсюда точная нормальность раствора HCl определится (по формуле 32):

по первой навеске:

$$N'_{\text{HCl}} = \frac{0,0021510 \cdot 1000}{21,2} = 0,101510 \text{ г-экв/л},$$

по второй навеске:

$$N''_{\text{HCl}} = \frac{0,0020708 \cdot 1000}{20,4} = 0,101508 \text{ г-экв/л}.$$

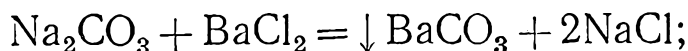
Таким образом, установленная точная нормальность рабочего раствора HCl равна 0,101509; поправка к ее нормальности составит 1,01509.

4. Приготовление рабочего раствора NaOH. В связи с тем, что едкие щелочи довольно легко взаимодействуют с углекислым газом, они всегда содержат в своем составе соответствующий карбонат, наличие которого в рабочем растворе щелочи будет давать значительные искажения результатов анализа, в особенности, когда титрование этим раствором производится с фенолфталеином (см. ч. III, § 21). Поэтому вода, предназначенная для приготовления рабочего раствора щелочи, должна быть освобождена от углекислого газа, а раствор щелочи — от карбонатов. Кроме того, воздух, с которым будет соприкасаться рабочий раствор щелочи, при его хранении также должен быть очищен от CO₂.

Для освобождения дистиллированной воды от CO₂ ее в течение 30—40 мин. кипятят, после чего колбу, в которой производили кипячение, закрывают пробкой с вставленной в нее трубкой с натронной известью (см. рис. 59) и воду охлаждают. Для того чтобы вода кипела спокойно (без толчков), в нее рекомендуется поместить несколько стеклянных, запаянных с одного конца капилляров.

Для удаления из щелочи карбонатов существует несколько способов, наиболее распространенными из которых являются два:

1) обработка раствора щелочи хлористым барием, который осаждает карбонаты в виде нерастворимого углекислого бария:



2) предварительное приготовление насыщенного раствора щелочи, в котором карбонаты нерастворимы и выпадают в осадок.

По первому способу рабочий раствор щелочи освобождается

от карбонатов следующим образом. Допустим, что требуется приготовить 1 л 0,1-нормального раствора NaOH. Эквивалентный вес NaOH равен 40,01 г. Отсюда теоретически потребная навеска его на приготовление 1 л указанного раствора составит 4,001 г. Отвешивают на технических весах около 5 г химически чистого едкого натра¹ и растворяют их примерно в 1 л освобожденной

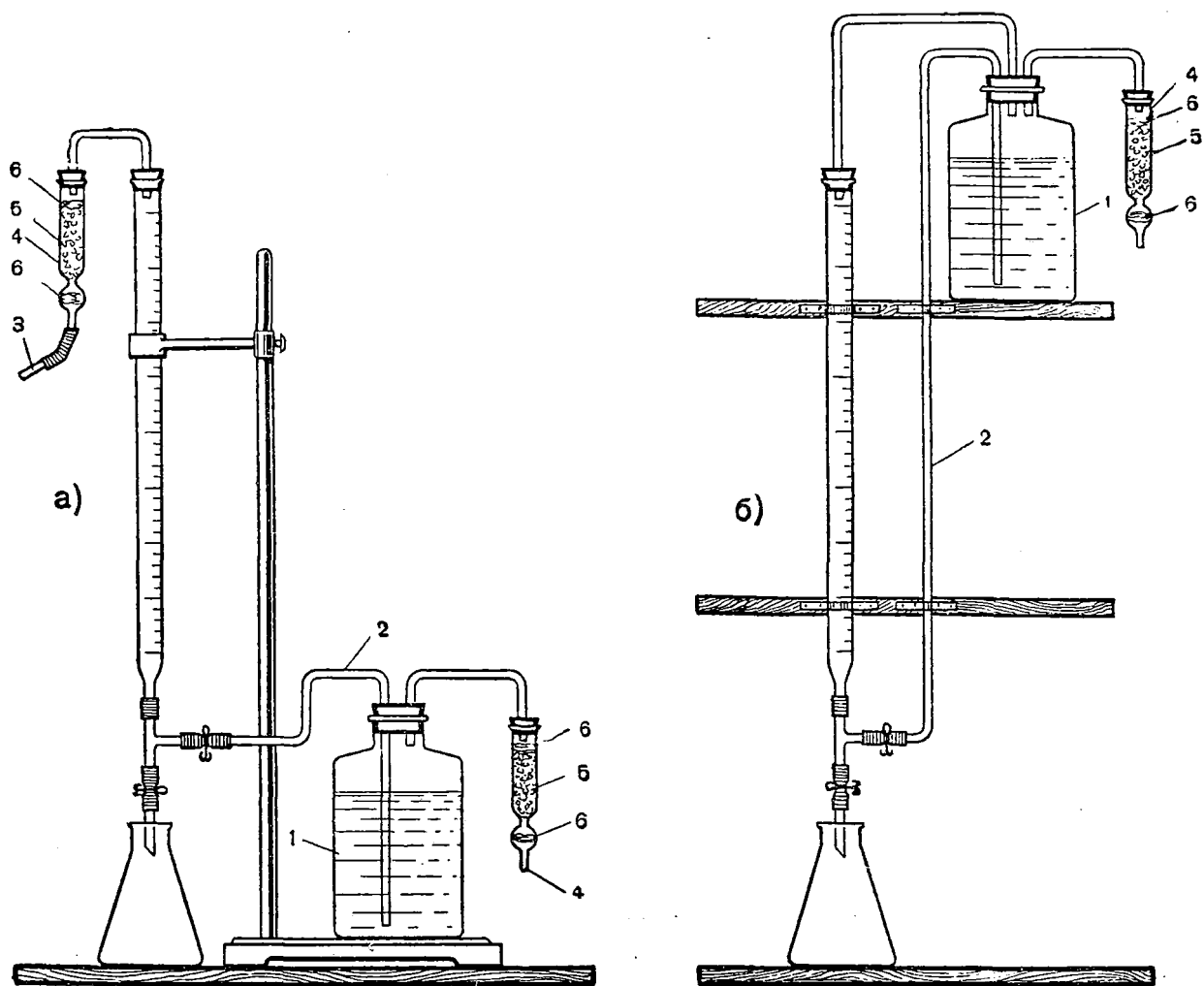


Рис. 59. Различные виды установок для титрованных растворов едкой щелочи: 1—бутыль со щелочью; 2—сифон для переливания щелочи в бюретку; 3—трубка для всасывания раствора; 4—трубка для натронной извести; 5—натронная известь; 6—вата.

от CO_2 воды. Растворение производят в склянке или в плоскодонной колбе. Затем к полученному раствору приливают 10—15 мл 2-нормального раствора BaCl_2 и раствор тщательно взбалтывают. После отстаивания осадка BaCO_3 и проверки раствора на полноту осаждения карбоната прозрачную жидкость сливают сифоном в чистую колбу или бутылку, которую закрывают герметически. В таком виде раствор готов для установки его титра.

¹ Если едкий натр представляет собой большие куски (размера колотого сахара) или палочки, то эти куски предварительно ополаскивают 2—3 раза теплой водой, для того чтобы смыть с их поверхности карбонат натрия. Мелкие куски NaOH ополаскивать водой не рекомендуется, так как из таких кусков вместо смывания с них карбонатов выщелачивается прежде всего едкий натр.

Примечание. Если раствор едкой щелочи готовится в большом количестве (для массовых анализов), то его хранят в бутылке, которая при помощи сифона соединена с бюреткой, а с воздушной средой сообщена через специальную трубку, заполненную натронной известью (для поглощения CO_2). Устройство подобной установки двух типов изображено на рисунке 59. На установке типа *а* (рис. 59) раствор из бутылки или засасывают в бюретку через трубку 3, или нагнетают через трубку 4; на установке типа *б* раствор из бутылки переливается в бюретку самотеком, через сифон 2.

Приготовленный по первому способу рабочий раствор едкой щелочи имеет ограниченное применение при объемно-аналитических определениях, так как наличие в этом растворе ионов бария исключает возможность титрования им серной кислоты и других растворов, содержащих в своем составе сульфат-, а также сульфит-, карбонат-, фосфат- и силикат-ионы.

Второй способ приготовления рабочего раствора едкой щелочи наиболее прост и в то же время дает возможность получить раствор, достаточно очищенный от карбонатов. При этом способе готовят вначале насыщенный (50-процентный) раствор едкой щелочи. Для этого отвешивают 100—200 г щелочи, помещают ее в воронку (без фильтра), вставленную в колбу, в склянку или, лучше, в узкий цилиндр, и на щелочь из бюретки или пипетки льют по каплям заранее приготовленную дистиллированную воду в количестве, равном навеске щелочи (на 100 г щелочи около 100 мл воды). При таком способе обработки водой щелочь растворяется быстро¹. Полученный таким образом 50-процентный раствор щелочи в той же склянке (цилиндре) закрывают пробкой, в которую вставлена трубка с натронной известью, и дают отстояться. Выделившаяся в виде суспензии углекислая щелочь постепенно оседает на дно и тем самым освобождает раствор щелочи от карбонат-ионов. Отстоявшаяся жидкость служит для приготовления рабочего раствора щелочи: 1 мл ее содержит около 0,5 г едкой щелочи.

Допустим, что требуется приготовить 250 мл 0,1-нормального рабочего раствора едкого натра. Теоретическое количество NaOH (экв. вес = 40,01) в 250 мл 0,1- нормального его раствора должно составить

$$\frac{40,01 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = 1,00025 \text{ г.}$$

Отбирают осторожно пипеткой с делениями около 2 мл приготовленного 50-процентного раствора щелочи и выливают их в колбу или склянку, содержащую 250 мл (отмеренных цилиндром) прокипяченной дистиллированной воды. Полученный раствор тщательно перемешивают и колбу (склянку) герметически закрывают пробкой. Этот раствор после установки его титра и будет служить рабочим раствором щелочи.

¹ Если щелочь растворять в склянке обычным способом (взбалтыванием с водой), то растворение ее будет продолжаться очень долго (иногда несколько дней).

5. Установка титра рабочего раствора NaOH. Титр рабочего раствора NaOH устанавливается аналогично установке титра соляной кислоты по раствору щавелевой (или янтарной) кислоты с приготовленным титром или же по отдельным навескам этих кислот. Если имеется раствор соляной кислоты с точно известным титром, то титр рабочего раствора NaOH устанавливается обычно по этому раствору. Титрование производится щелочью кислоты (а не наоборот) в присутствии фенолфталеина. Для этого в коническую колбу наливается при помощи пипетки определенное количество (20 или 25 мл) раствора щавелевой (или янтарной) кислоты с приготовленным титром или соляной кислоты с установленным титром, или же растворяется в 20—25 мл воды определенная навеска щавелевой (или янтарной) кислоты.

Затем к этому раствору добавляется 2—3 капли фенолфталеина и постепенно, капля по капле, приливается из бюретки приготовленный раствор щелочи до момента появления розовой окраски титруемого раствора.

Рассмотрим примеры по установлению титра 0,1-нормального рабочего раствора NaOH указанными методами.

Пример 1 (установка титра NaOH по раствору щавелевой или янтарной кислоты с приготовленным титром). В коническую колбу отобрано пипеткой 20 мл 0,1-нормального раствора щавелевой (или янтарной) кислоты с приготовленным титром, поправка на нормальность которого равна 1,001586 (см. § 20, стр. 469). При титровании этого раствора израсходовано 19,2 мл приготовленного рабочего раствора NaOH. Отсюда нормальность и поправка к нормальности этого раствора NaOH определяется:

$$\frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{N_{\text{NaOH}}}{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

или

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{20 \cdot 0,1 \cdot 1,001586}{19,2} = 0,104332 \text{ г-экв/л};$$

поправка к нормальности:

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{0,104332}{0,1} = 1,04332.$$

Пример 2 (установка титра NaOH по отдельным навескам щавелевой кислоты). Взяты навески щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (г-экв вес = 63,025): первая навеска 0,1328 г, вторая — 0,1202 г¹. Следовательно, первая навеска содержит $\frac{0,1328}{63,025} = 0,0021075$ г-экв, а вторая — $\frac{0,1202}{63,025} = 0,0019098$ г-экв щавелевой кислоты. Каждая из этих навесок растворена в 20 мл воды.

¹ Если пользоваться перекристаллизованной янтарной кислотой $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (молекулярный вес = 118,05, грамм-эквивалентный вес = 59,025), то навеску ее следует брать около 0,15 г.

При титровании раствора первой навески израсходовано приготовленного раствора NaOH 20,2 мл, второй навески — 18,4 мл. Отсюда нормальность раствора NaOH равна: из данных титрования по первой навеске:

$$N'_{\text{NaOH}} = \frac{0,0021075 \cdot 1000}{20,2} = 0,104332 \text{ г-экв/л},$$

из данных титрования по второй навеске:

$$N''_{\text{NaOH}} = \frac{0,0019098 \cdot 1000}{18,4} = 0,104336 \text{ г-экв/л}.$$

Таким образом, установленная точная нормальность рабочего раствора NaOH равна 0,104334, а поправка к его нормальности ($\sim 0,1$ н.) равна 1,04334.

Пример 3 (титрование раствора NaOH соляной кислотой). При титровании 20 мл 0,101509-нормального раствора HCl израсходовано 19,5 мл 0,1-нормального приготовленного раствора NaOH. Отсюда нормальность этого раствора определится:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{20 \cdot 0,101509}{19,5} = 0,104334 \text{ г-экв/л}.$$

Таким образом, если исходные растворы приготовлены тщательно, то и титры рабочих растворов кислоты и щелочи устанавливаются достаточно точно.

§ 23. Примеры объемного анализа методом нейтрализации

В производственной практике объемный анализ методами нейтрализации широко применяется для определения процентного содержания чистой кислоты в технических минеральных и органических кислотах, едкой и углекислой щелочи—в каустике, соде, поташе и других щелочных продуктах, аммиака—в его растворах, для определения жесткости воды, кислотности молока и молочных продуктов и т. п.

Все объемно-аналитические определения этими методами сводятся к тому, что из определенной навески анализируемого вещества готовится раствор, который подвергается титрованию рабочим раствором щелочи или соответственно кислоты. Зная титр и объем израсходованного при этом рабочего раствора, подсчитывается кислотность или соответственно щелочность анализируемого раствора. В качестве примеров остановимся на методике определения процентного содержания: а) чистой кислоты в растворах серной, соляной, уксусной, азотной и других кислот; б) чистой кислоты в органических кислотах, представляющих собой твердые вещества (виннокаменной и т. п.); в) NaOH и Na₂CO₃ в техническом каустике (каустичной соде) и г) NH₃ в растворе аммиака.

1. Определение содержания чистой кислоты в растворах кислот. При помощи ареометра (см. стр. 477) определяют удель-

ный вес анализируемой кислоты и по таблице (см. приложение, табл. 2) устанавливают приблизительное процентное содержание в ней чистой кислоты. Затем на аналитических весах берут такую навеску этой кислоты (в бюксе или закрытом стаканчике), которая должна примерно отвечать рассчитанному ее количеству. Взятую навеску без потерь переносят (через воронку) в мерную колбу, заполненную на $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ водой, тщательно смывают в эту колбу остаток кислоты из бюкса, доливают колбу водой до метки и полученный раствор тщательно перемешивают. После этого определенный объем полученного раствора кислоты титруют рабочим раствором едкой щелочи в присутствии фенолфталеина.

Рассмотрим анализ по определению процентного содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте, удельный вес которой равен 1,81. В качестве рабочего раствора служит 0,1-нормальный раствор NaOH с поправкой на нормальность 1,043340. Объем мерной колбы для приготовления анализируемого раствора серной кислоты равен 250 мл.

По таблице 2 (см. приложение) находим, что в технической серной кислоте уд. веса 1,81 содержится примерно 88,3% H_2SO_4 . Следовательно, примерная нормальность этого раствора кислоты равна (см. ч. I, § 3)¹:

$$N'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1000 \cdot 88,3 \cdot 1,81}{100 \cdot 49,0} = 32,5 \text{ г-экв/л.}$$

Потребное количество кислоты этой нормальности для приготовления 250 мл децинормального ее раствора определится:

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{250 \cdot 0,1}{32,5} = 0,78 \text{ мл.}$$

Отмеривают около 0,8 мл анализируемой кислоты и точно взвешивают их в закрытом бюксе.

В мерную колбу емкостью 250 мл наливают около 100 мл дистиллированной воды и через воронку выливают сюда навеску кислоты. Остаток кислоты (на стенках бюкса) несколько раз смывают водой и переносят через ту же воронку в ту же мерную колбу. Затем колбу доливают до метки водой, тщательно перемешивают и из полученного раствора отбирают 20 или 25 мл для титрования щелочью.

Пример. Навеска кислоты в количестве 1,4522 г растворена в колбе емкостью 250 мл; на 20 мл этого раствора пошло при титровании в среднем (из 2 — 3 определений) 20,01 мл 0,104334-нормального раствора NaOH . Отсюда точная нормальность приготовленного раствора H_2SO_4 равна:

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,104334 \cdot 20,01}{20} = 0,104404 \text{ г-экв/л.}$$

¹ При подобного рода подсчетах (примерной нормальности) грамм-эквивалентный вес кислоты берут округленно; в данном случае грамм-эквивалентный вес H_2SO_4 взят равным 49,0 вместо 49,045.

Следовательно, в 250 мл этого раствора, или, что то же, во взятой навески анализируемой кислоты, содержится:

$$\frac{0,104404 \cdot 49,045 \cdot 250}{1000} = 1,2801 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Отсюда процентное содержание H_2SO_4 в анализируемой кислоте составит:

$$\frac{1,2801 \cdot 100}{1,4522} = 88,15\%.$$

Точно также определяется процентное содержание HCl (*г-экв* вес = 36,47), HNO_3 (*г-экв* вес = 63,02), H_3PO_4 (*г-экв* вес = 32,69), CH_3COOH (*г-экв* вес = 60,03) и т. п. в соответствующих им технических кислотах (см. примечание ниже). Титрование всех этих кислот производится в присутствии фенолфталеина, за исключением азотной кислоты, где в качестве индикатора применяется метилоранж, так как фенолфталеин азотной кислотой разрушается (происходит его окисление).

Примечание. При анализе концентрированных летучих кислот (HCl , HNO_3 , CH_3COOH и т. п.) навеску кислоты берут следующим образом. Во взвешенный бюкс или стаканчик с притертой пробкой наливают предварительно около 10—15 мл воды и взвешивают. Затем пипеткой приливают сюда примерно рассчитанное количество анализируемой кислоты, быстро закрывают бюкс и вновь взвешивают. После этого содержимое бюкса количественно переносят в мерную колбу, как это указано выше (стр. 484) на примере с серной кислотой. Разность в весе бюкса с водой и добавленной к ней кислотой дает навеску кислоты.

Часто в производственной практике, в особенности при анализе разбавленных кислот, содержание чистой кислоты выражают в граммах на 1 л анализируемого раствора. В этом случае, вместо точной навески, в мерную колбу приливают точно отмеренный (рассчитанный по уд. весу)¹ объем анализируемой кислоты. Так, например, при удельном весе раствора азотной кислоты 1,125 содержание HNO_3 в ней равно 21,0% (см. приложение, табл. 2). Отсюда примерная нормальность этого раствора равна

$$N_{\text{HNO}_3} = \frac{1000 \cdot 1,125 \cdot 21,0}{100 \cdot 63,0} = 3,75 \text{ г-экв/л}.$$

Если титрование приготовленного раствора HNO_3 производить 0,1-нормальным раствором NaOH , то для разбавления анализируемой кислоты до 250 мл требуется ее взять:

$$V_{\text{HNO}_3} = \frac{250 \cdot 0,1}{3,75} = 6,7 \text{ мл}.$$

В мерную колбу емкостью 250 мл приливают 6,7—6,8 мл этой кислоты, доливают колбу до метки водой и 20 или 25 мл этого раствора титруют едкой щелочью. Допустим, что после титрования содержание HNO_3 во взятом объеме анализируемой кислоты

¹ При отмеривании разбавленных кислот пользуются обычной бюреткой а при отмеривании растворов кислот средней концентрации—микробюреткой

(например, 6,8 мл) определилось в количестве 1,6082 г. Следовательно, в 1 л ее содержится:

$$G_{\text{HNO}_3} = \frac{1,6082 \cdot 1000}{6,8} = 236,5 \text{ г HNO}_3.$$

Зная удельный вес кислоты (1,125), нетрудно вычислить и точное процентное содержание HNO_3 в ней, а именно:

$$\text{HNO}_3 = \frac{100 \cdot 236,5}{1,125 \cdot 1000} = 21,02\%,$$

2. Определение содержания кислоты в технических органических кислотах, представляющих собой твердые вещества, производится аналогично определению титра рабочих растворов по отдельным навескам буры или щавелевой кислоты, с той лишь разницей, что здесь в качестве определяемого вещества является не рабочий раствор, а органическая кислота.

Пример. Требуется определить процентное содержание $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в технической виннокаменной соли. Молекулярный вес ее равен 150,05, грамм-эквивалентный вес — 75,025. В качестве рабочего раствора при этом определении служит 0,1-нормальный раствор NaOH , поправка на нормальность которого равна 1,043340. Берут две точные навески винокаменной кислоты, из которых одна навеска, допустим, равна 0,1872 г, другая — 0,2070 г. Первую из этих навесок растворяют в $\frac{0,1872 \cdot 1000}{75,025 \cdot 0,1} = \sim 25$ мл воды, а вторую — $\frac{0,2070 \cdot 1000}{75,025 \cdot 0,1} = \sim 28$ мл воды. Затем оба эти раствора титруют едкой щелочью в присутствии фенолфталеина. Допустим, что при титровании первой навески израсходовано 23,7 мл, а второй — 26,3 мл указанной щелочи. Следовательно, в первой навеске содержится:

$$0,104334 \cdot 23,7 = 0,24637 \text{ г-экв H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6,$$

что соответствует

$$0,24637 \cdot 75,025 \cdot \frac{100}{0,1872} = 99,28\% \text{ H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6;$$

во второй навеске содержится:

$$0,104334 \cdot 26,3 = 0,27404 \text{ г-экв H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6,$$

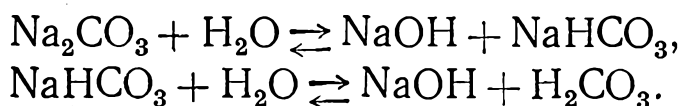
что соответствует

$$0,27404 \cdot 75,025 \cdot \frac{100}{0,2070} = 99,32\% \text{ H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6.$$

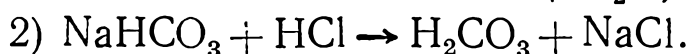
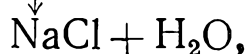
Таким образом, в анализируемой виннокаменной кислоте содержится (по среднему из обоих определений) 99,30% чистой кислоты.

3. Определение NaOH и Na_2CO_3 в техническом каустике. Технический каустик (едкий натр), так же как и все едкие щелочи, содержит в своем составе некоторое количество углекислой соли.

При титровании раствора NaOH , содержащего Na_2CO_3 , сильной кислотой, в присутствии фенолфталеина, с одной стороны, и метилоран — с другой, расход кислоты до момента обнаружения этими индикаторами точки эквивалентности будет различный, в силу следующих обстоятельств. Углекислый натрий в водных растворах подвергается гидролизу:



Если постепенно прибавлять к раствору Na_2CO_3 сильную кислоту, то прежде всего с ней будет взаимодействовать NaOH , образующийся в результате гидролиза Na_2CO_3 , а затем — NaHCO_3 :



Следовательно, в момент нейтрализации NaOH раствор будет содержать в своем составе, кроме NaCl , также NaHCO_3 и показывать вследствие этого слабощелочную реакцию ($\text{pH} = 8,37$)¹. Другими словами, если титровать раствор Na_2CO_3 сильной кислотой, то после того как pH раствора достигнет значения 8,37, количество HCl , пошедшее на титрование, будет соответствовать только половине содержащихся в растворе молекул Na_2CO_3 , так как бикарбонат натрия NaHCO_3 , образующийся в результате гидролиза Na_2CO_3 , останется при этом еще не нейтрализованным. Эту точку эквивалентности и можно обнаружить по фенолфталеину (см. стр. 453 и § 21, стр. 471).

Если титрование продолжать дальше, до нейтрализации NaHCO_3 (см. уравнение реакции 2), то точка эквивалентности раствора наступит в тот момент, когда pH раствора достигнет уже значения 3,91 и обнаружить ее можно титрованием сильной кислотой в присутствии метилоранжа (см. § 21, стр. 471).

Таким образом, при титровании раствора, содержащего в своем составе NaOH и Na_2CO_3 , сильной кислотой в присутствии фенолфталеина последний обесцветится в тот момент, когда будет нейтрализована вся свободная едкая щелочь (NaOH) раствора, в том числе и образовавшаяся за счет гидролиза Na_2CO_3 . Если же к этому нейтрализованному с фенолфталеином раствору прилить несколько капель метилоранжа, то раствор будет показывать слабощелочную реакцию и при дальнейшем его титровании сильной кислотой переход желтой окраски метилоранжа в розовую наступит в тот момент, когда произойдет нейтрализация бикарбоната натрия NaHCO_3 . Следовательно, разница в расходе кислоты

¹ Подсчет pH среды см. § 21, стр. 475—476.

при титровании раствора щелочи с фенолфталеином, с одной стороны, и метилоранжем — с другой, определит количество NaHCO_3 в этом растворе. Количество же NaHCO_3 в свою очередь будет соответствовать половине молекул Na_2CO_3 , содержащихся в растворе. Это можно иллюстрировать следующей схемой:

Состав анализируемого раствора	n мол NaOH	m мол Na_2CO_3
Израсходовано кислоты на титрование	С фенолфталеином: $\left(n + \frac{m}{2}\right)$ молей кислоты	С метилоранжем дополнительно $\frac{m}{2}$ молей кислоты

Отсюда следует, что если на титрование раствора щелочи в присутствии фенолфталеина израсходовано кислоты a мл, а в присутствии метилоранжа— b мл, то из них $2(b - a) = c$ мл¹ будет соответствовать содержанию Na_2CO_3 , а $(b - c)$ мл, или, что то же, $\left(a - \frac{c}{2}\right)$ мл—содержанию NaOH в этом растворе.

Методика анализа щелочей производится так же, как и кислот. В бюксе или в стаканчике с притертой пробкой берется на аналитических весах приблизительно рассчитанная навеска щелочи и растворяется в точном объеме свежeproкипяченной (освобожденной от CO_2) дистиллированной воды. Затем определенный объем этого раствора титруется серной или соляной кислотой с индикатором—фенолфталеином. После того как наступит обесцвечивание фенолфталеина, к этому же раствору добавляют 2—3 капли метилоранжа и снова титруют (дотитровывают) до перехода желтой окраски раствора в розовую.

Пример. Для титрования щелочи (технического каустика) предназначен 0,1-нормальный раствор HCl , поправка на нормальность которого равна 1,0150 (см. стр. 479). Емкость мерной колбы для растворения щелочи 500 мл; грамм-эквивалентный вес NaOH равен 40,01 г.

Отсюда навеска щелочи должна составить:

$$\frac{40,01 \cdot 0,1 \cdot 500}{1\,000} = \sim 2,0 \text{ г.}$$

Допустим, что взята навеска щелочи 2,1542 г. На титрование 25 мл приготовленного из этой навески раствора (500 мл) щелочи израсходовано указанного выше раствора HCl (отсчет показания бюретки):

в присутствии фенолфталеина 24,90 мл,
в присутствии метилоранжа 25,25 мл.

¹ $(b - a)$ мл—дополнительный расход кислоты на титрование щелочи с метилоранжем после титрования ее с фенолфталеином; цифра 2 означает основность Na_2CO_3 .

Отсюда следует, что $(25,25 - 24,90) = 0,35$ мл HCl пошло на нейтрализацию NaHCO_3 . Таким образом, $2 \cdot 0,35 = 0,70$ мл применяемого при титровании рабочего раствора HCl соответствует содержанию Na_2CO_3 , а $(25,25 - 0,70) = 24,55$ мл его—содержанию NaOH в анализируемой щелочи. Эквивалентный вес Na_2CO_3 равен 53,00 г (мол. вес = 106,00).

Таким образом, в приготовленном растворе анализируемой щелочи содержится:

$$\text{NaOH} = \frac{0,10150 \cdot 24,55}{25} = 0,09967 \text{ г-экв/л},$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0,10150 \cdot 0,70}{25} = 0,002842 \text{ г-экв/л}.$$

Отсюда в 500 мл раствора, а следовательно, и во взятой навеске щелочи (каустика) содержится:

$$\text{NaOH} = \frac{0,09967 \cdot 500 \cdot 40,01}{1000} = 1,9940 \text{ г},$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0,002842 \cdot 500 \cdot 53,00}{1000} = 0,07531 \text{ г}.$$

Следовательно, процентное содержание едкой щелочи и углекислого натрия в анализируемом каустике составит:

$$\text{NaOH} = \frac{1,9940 \cdot 100}{2,1542} = 92,6\%,$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0,07531 \cdot 100}{2,1542} = 3,5\%.$$

4. Определение содержания NH_3 в растворе аммиака. Около 1,5—2,0 мл¹ раствора аммиака взвешивают в тарированном сосуде с притертой пробкой (бюксе, стаканчике и т. п.), в который предварительно налито около 5 мл дистиллированной воды, и вновь взвешивают. Затем содержимое бюкса (стаканчика) количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят ее до метки водой, тщательно перемешивают и титруют 0,1-нормальным раствором HCl в присутствии метилоранжа или 0,1-нормальным раствором H_2SO_4 в присутствии метилкрасного.

Допустим, что при анализе получены следующие данные:

вес бюкса с водой и прилитым к ней раствором	
аммиака	16,4582 г,
вес бюкса с водой (без раствора NH_4OH) . .	14,6372 г.
<hr/>	
навеска раствора аммиака . .	1,8210 г

¹ Указанное количество раствора аммиака берется при содержании в нем около 25% NH_3 . Если концентрация в растворе аммиака слабее, что определяется по его удельному весу (см. приложение, табл. 3), то соответственно и навеска берется больше. Так, например, если содержание NH_3 в растворе около 10% (нашатырный спирт), то берут его для взвешивания 4—5 мл и т. д.

Из данной навески аммиачной воды приготовлено 250 мл раствора и на 25 мл его израсходовано при титровании 26,4 мл 0,10150-нормального раствора HCl.

Отсюда содержание NH_3 (г-экв вес = 17,034) в данной навеске раствора аммиака определится:

$$\frac{0,10150 \cdot 26,4}{25} \cdot \frac{17,034 \cdot 250}{1000} = 0,456 \text{ г } \text{NH}_3,$$

или в процентах:

$$\frac{0,456 \cdot 100}{1,8210} = 25,04\%.$$

Задачи и упражнения

1. Определить титр раствора уксусной кислоты, если на титрование 25 мл этого раствора израсходовано 20 мл раствора NaOH, титр которого равен 0,0025 г/мл.

Ответ: 0,003 г/мл.

2. Определить: а) нормальность и б) титр едкого кали, если на титрование навески 0,1495 г янтарной кислоты $\begin{pmatrix} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{pmatrix}$, растворенной в 20—30 мл воды, израсходовано 25,2 мл раствора едкого кали.

Ответ: а) 0,1005 г-экв/л; б) 0,005637 г/мл.

3. Определить процентное содержание Na_2CO_3 в технической соде, если из навески ее, равной 1,2500 г, приготовлено 250 мл раствора и на 25 мл этого раствора израсходовано 22,5 мл 0,100-нормального раствора HCl.

Ответ: 95,4%.

4. Определить процентное содержание CaCO_3 в известняке, если 0,2 г его растворено (при нагревании) в 50 мл 0,1-нормального раствора HCl и на титрование избытка соляной кислоты в полученном растворе CaCl_2 израсходовано 12 мл 0,1-нормального раствора NaOH.

Ответ: 95%.

5. Взята навеска концентрированной азотной кислоты в количестве 2,4442 г и из нее в мерной колбе приготовлено 250 мл раствора. На 25 мл 0,1040-нормального раствора NaOH израсходовано приготовленного раствора HNO_3 : при первом титровании—25,5 мл, при втором—25,4 мл. Определить процентное содержание HNO_3 в анализируемой кислоте.

Ответ: 65,83%.

6. Из навески технического едкого кали в количестве 1,5732 г приготовлено 250 мл раствора. При титровании 25,0 мл этого раствора 0,09500-нормальным раствором HCl вначале с фенолфталеином, затем с метилоранжем израсходовано в первом случае 22,4 мл, во втором—25,8 мл. Определить процентное содержание KOH и K_2CO_3 в анализируемом едком кали.

Ответ: 64,4% KOH и 28,4% K_2CO_3 .

7. В мерной колбе емкостью 250 мл растворено 1,8020 г препарата, состоящего из смеси углекислого и двууглекислого натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$). При титровании 25,0 мл этого раствора израсходовано 0,1200-нормального раствора H_2SO_4 с фенолфталеином 9,46 мл, а с метилоранжем 15,40 мл. Подсчитать, сколько процентов Na_2CO_3 и NaHCO_3 содержится в анализируемом препарате.

Ответ: 66,8% Na_2CO_3 и 33,2% NaHCO_3 .

8. Имеется два раствора H_3PO_4 . На каждый из этих растворов при титровании израсходовано по 25,5 мл 0,2000-нормального раствора NaOH. Подсчитать количество H_3PO_4 в каждом из этих растворов, если титрование одного из них производилось с фенолфталеином, второго—с метилоранжем.

Ответ: 0,25 г (титрование с фенолфталеином), 0,50 г (титрование с метилоранжем).

2. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

§ 24 Характеристика методов осаждения

1 Сущность методов осаждения. Объемно-аналитические определения методами осаждения основаны на таких реакциях между анализируемым веществом и титрованным раствором, в результате которых образуются практически нерастворимые осадки (см. ч. III, § 14). При этом указанные методы должны удовлетворять следующим условиям:

1) отсутствие побочных процессов при химическом взаимодействии реагирующих компонентов, т. е. реакция между реагирующими веществами должна протекать по строго известному уравнению;

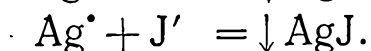
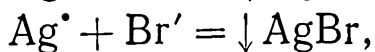
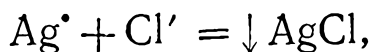
2) возможность сравнительно легкого обнаружения эквивалентной точки при титровании с помощью адсорбционных индикаторов или индикаторов-реагентов (см. ч. III, § 17).

В зависимости от названия рабочих растворов методы осаждения имеют соответствующие наименования (см. ч. III, § 14). Из них в производственно-технической практике наиболее распространенными являются: *аргентометрический* и *роданидометрический* методы осаждения. Первый из них используется для количественного определения хлор- и бром-ионов в нейтральной или слабощелочной среде, а следовательно, и для анализа солей хлористо- и бромистоводородной кислоты. Второй метод осаждения находит широкое применение для определения содержания серебра в природных рудах и сплавах, а также примесей хлор- и бром-ионов в едких щелочах, серной кислоте и других кислых и щелочных продуктах.

Эти методы иногда употребляются также для количественного определения йод-ионов, если по тем или иным причинам определение этих ионов методами окисления-восстановления является затруднительным.

За последние годы для определения галоид-ионов разработан *меркурометрический* способ осаждения, который в значительной мере вытеснил дорогостоящий аргентометрический способ объемного анализа.

2. Аргентометрический метод определения галоид-ионов основан на реакции осаждения этих ионов ионами серебра с образованием практически нерастворимых соединений галоидного серебра:



Рабочим раствором для этих определений служат: 1) раствор азотнокислого серебра AgNO_3 , если анализ веществ производится на содержание в них галоид-ионов, и 2) раствор хлористого натрия NaCl или калия KCl , если вещество анализируется на содержание в нем серебра.

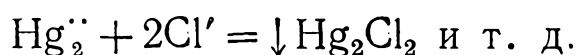
В качестве индикатора при этом способе применяется раствор K_2CrO_4 , который в точке эквивалентности образует с азотнокислым серебром красный осадок Ag_2CrO_4 , растворимость которого ($0,65 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л) больше растворимости $AgCl$ ($1,25 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л).

При этом индикатор всегда приливается к раствору галогенидов и титрование производится азотнокислым серебром, а не наоборот¹.

В связи с тем, что в кислых средах (даже слабых) азотнокислое серебро с индикатором K_2CrO_4 осадка Ag_2CrO_4 не образует², а в щелочных растворах ионы серебра осаждаются в виде практически нерастворимой гидроокиси серебра $AgOH$, переходящей затем тоже в нерастворимую закись серебра Ag_2O , аргентометрический метод определения можно применять только при титровании нейтральных или слабощелочных растворов, имеющих значения pH от 7 до 10. Кроме того, этот метод не применим для анализа растворов, содержащих в своем составе ионы аммония, так как ионы серебра образуют с NH_4^+ -ионами растворимую комплексную соль; этот метод не применим также и для анализа растворов, которые содержат ионы, образующие с CrO_4^{2-} осадки (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и др.).

Таким образом, аргентометрия имеет ограниченное применение и используется главным образом для анализа хлористых солей, дающих бесцветные растворы ($NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$ и т. п.).

3. Меркурометрический метод основан на реакциях осаждения хлор- и бром-ионов ионами одновалентной ртути:



Рабочим раствором при этом методе служит раствор меркуро-нитрата $Hg_2(NO_3)_2$, содержащий небольшое количество ($0,1 - 0,2$ г-экв/л) азотной кислоты. Этот раствор вполне заменяет азотнокислое серебро при объемных методах осаждения и позволяет вести титрование хлоридов и бромидов в растворах с кислотностью от 0,2 до 4—5 нормальности. Титровать меркуронитратом нейтральные и щелочные растворы галогенидов нельзя, так как в нейтральной среде ртутная соль подвергается гидролизу, а из щелочных растворов выпадает черный осадок закиси ртути Hg_2O . Наилучшие результаты и точность определения дает титрование из растворов с кислотностью от 0,2 до 0,5 нормальности.

В качестве индикатора при меркурометрии служит спиртовой раствор дифенилкарбазона³, который с ионами ртути образует осадок (дифенилкарбазон ртути), обладающий характерной сине-

¹ Определение содержания Cl^- -ионов в растворе путем прямого титрования этого раствора азотнокислым серебром в присутствии K_2CrO_4 иногда называют способом Мора.

² Хромовокислое серебро Ag_2CrO_4 в кислотах растворяется.

³ Методика меркурометрического титрования с дифенилкарбазоном разработана А. С. Ветровым («Заводская лаборатория», 1950, № 3, 362).

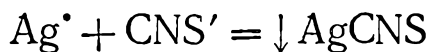
фиолетовой окраской. Растворимость этого осадка ($5 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л) больше, чем хлористой и бромистой ртути¹.

Из посторонних ионов титрованию этим методом мешают лишь ионы трехвалентного железа, двухвалентной ртути и сульфат-, сульфид-, сульфит-, нитрит-, бихромат- и перманганат-ионы, так как они или разрушают индикатор (NO_2' , SO_3'' и т. п.), или же образуют с дифенилкарбазоном тоже окрашенные соединения (Fe''' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ и др.).

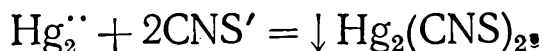
Таким образом, меркурометрический способ осаждения имеет более широкое применение по сравнению с аргентометрическим способом, так как он позволяет определять хлор, бром-ионы не только в кислых растворах, но и в присутствии окрашенных ионов (Cr''' , Cu'' , Ni'' и др.).

Примечание. Меркурометрический метод не следует отождествлять с меркуриметрическим методом, который основан на титровании хлористых солей азотнокислой солью двухвалентной ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в азотнокислой среде [20 мл 2 н. HNO_3 на 1 л 0,01—0,5 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или 10 мл 2 н. HNO_3 на 1 л 1,0 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$]. В качестве индикатора при меркуриметрическом определении служит нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN}_5)\text{NO}]$ или дифенилкарбазон. Точка эквивалентности при титровании хлоридов раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ определяется: с первым индикатором—по появлению в растворе муты, со вторым (дифенилкарбазоном)—по появлению не исчезающей при встряхивании синей окраски раствора. Этот метод имеет ограниченное применение, вследствие чего мы на нем останавливаться не будем.

4. Роданидометрический метод осаждения основан на реакциях осаждения ионов серебра или соответственно одновалентной ртути роданид-ионами:



или:



Следовательно, в качестве рабочего раствора при роданидометрии служит раствор роданистого аммония или калия. При этом для определения содержания серебра или ионов одновалентной ртути в их растворах применяется прямое титрование роданистым аммонием (или калием), а для определения галоид-ионов—способ обратного титрования избытка титрованного раствора AgNO_3 или соответственно $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

В качестве индикатора при этом методе служат: при титровании роданидом азотнокислого серебра—насыщенный раствор железоаммиачных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ², а при титровании им азотнокислой закиси ртути—насыщенный раствор азотнокислого

¹ $L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 7 \cdot 10^{-7}$ мол/л, $L_{\text{Hg}_2\text{Br}_2} = 3 \cdot 10^{-8}$ мол/л.

² Способ обратного титрования избытка AgNO_3 (при определении Cl' -ионов в растворе хлоридов) в присутствии железоаммиачных квасцов называют иногда способом Фольгарда.

железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. При этом ионы трехвалентного железа с CNS' -ионами дают в точке эквивалентности красное окрашивание, обусловленное образованием роданистого железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ¹.

Примечание. При титровании роданидом ртутной соли применять в качестве индикатора железоаммиачные квасцы нельзя, так как ионы Hg_2^{2+} с сульфат-ионами образуют осадок Hg_2SO_4 . При титровании роданидом солей серебра вместо железоаммиачных квасцов в качестве индикатора можно употреблять также и азотнокислое железо. Однако в связи с тем, что раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ малоустойчив, и в целях предотвращения гидролиза железа к нему добавляется большой избыток HNO_3 , практически в этих случаях предпочитают пользоваться в качестве индикатора железоаммиачными квасцами.

При наличии в титруемом растворе окислителей и солей ртути или серебра метод роданидометрии не применяется, так как роданид-ионы окислителями разрушаются, а ионами ртути и серебра осаждаются в виде соответствующих роданистых солей (см. ч. II, § 13 и 37). Если титруемый раствор имеет щелочную реакцию, то его при методе роданидометрии предварительно нейтрализуют азотной кислотой, в противном случае трехвалентное железо, входящее в состав индикатора, будет образовывать осадок гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Роданометрический метод широко используется для определения серебра в рудах и сплавах (прямым титрованием) и примесей хлор-ионов в щелочах и кислотах (методом обратного титрования).

5. Исходные растворы. В качестве исходного раствора для установки титра растворов азотнокислого серебра (при аргентометрии), азотнокислой закиси ртути (при меркурометрии) и роданистого аммония (при роданидометрии) служит раствор хлористого натрия или калия, которые сравнительно легко можно получить химически чистыми. Для этого готовят при нагревании насыщенный раствор этих солей² и через этот раствор очень медленно пропускают газообразный хлористый водород, который получают в круглодонной колбе с газоотводной трубкой³ действием 20—30-процентным раствором серной кислоты на твердую поваренную соль. При этом из раствора хлористого натрия или калия выпадает мелкокристаллический осадок химически чистых NaCl или соответственно KCl , состав которых точно соответствует их химическим формулам. Затем маточную жидкость с осадка сливают и осадок просушивают вначале на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 110—120° и выше.

Химически чистые NaCl и KCl можно получить также следующим способом. В нагретой до кипения воде готовят насыщенный раствор

¹ Кроме роданистого железа, здесь образуются также комплексные соли состава $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CNS}_6)]$ и др.

² Растворимость их—см. рисунок 58.

³ Конец газопроводящей трубки, погруженный в раствор, рекомендуется снабдить воронкой, чтобы кристаллизующийся осадок NaCl и KCl не закупоривал выходное отверстие трубки.

NaCl или KCl, полученный раствор фильтруют через складчатый фильтр в широкий стакан, кристаллизатор или большого размера фарфоровую чашку. Затем этот сосуд покрывают бумагой и оставляют стоять открытым на несколько (5—7) дней. При этом по мере естественного испарения воды из насыщенного раствора хлоридов будут выпадать кристаллы NaCl или соответственно KCl. Для того чтобы кристаллы получились более мелкие, раствор необходимо время от времени помешивать стеклянной палочкой. После того как кристаллов NaCl (или KCl) образуется достаточное количество, маточный раствор сливают и кристаллы высушивают, вначале—на воздухе или между листами фильтровальной бумаги, а затем—в сушильном шкафу. Вместо высушивания в шкафу хлористый натрий или калий можно также при постоянном помешивании подвергнуть слабому прокаливанию в тигле или фарфоровой чашке.

Из полученных, таким образом, химически чистых хлористого натрия или калия готовятся титрованные растворы по точной навеске. Эти растворы и служат для установки титра азотнокислого серебра, азотнокислой закисной ртути и роданистого аммония или калия, титрованные растворы которых по точной навеске приготовить обычно не представляется возможным.

Грамм-эквивалентный вес NaCl равен 58,45 г, а KCl—74,56 г.

§ 25. Ошибки методов осаждения

1. Ошибка титрования при методах осаждения. При объемно-аналитических методах осаждения объективная ошибка анализа определяется не только ошибкой титрования O_T (см. ч. III, § 17), но и другими факторами.

Прежде всего при этих методах объемного анализа в момент окончания реакции между анализируемым и рабочим веществом, т. е. в точке эквивалентности, оттитрованный раствор будет содержать в своем составе неосажденные ионы анализируемого вещества в количестве, соответствующем произведению его растворимости.

Обозначим:

$l_{ос}$ г-мол/л — растворимость осадка, образующегося в результате взаимодействия рабочего и анализируемого вещества, в дальнейшем будем называть этот осадок основным в отличие от индикаторного осадка, получающегося в результате взаимодействия рабочего вещества с индикатором;

n — эквивалент анализируемого вещества;

V_p мл — объем рабочего раствора, пошедшего на титрование
 V_a миллилитров анализируемого вещества;

V мл — общий объем раствора после титрования ($V = V_p + V_a$);

N_a г-экв/л — установленная нормальность анализируемого вещества.

При осаждении анализируемого вещества раствор в точке эквивалентности будет содержать неосажденными $\left(\frac{l_{oc}}{n} \cdot \frac{V}{1000}\right)$ г-экв этого вещества. Эта величина с отрицательным знаком («недотитровка») будет представлять собой абсолютную ошибку анализа за счет растворимости осадка.

Отсюда количество «недотитрованного» анализируемого вещества, т. е. остаток его в растворе (за счет растворимости) по отношению к количеству его, взятому для титрования, составит:

$$\frac{N_a V_a}{1000} \text{ г-экв составляет } 100\%,$$

$$\frac{-l_{oc} V}{1000 n} \text{ г-экв составит } O_p \%,$$

откуда:

$$O_p = - \frac{100 V l_{oc}}{n N_a V_a}.$$

Эта величина O_p составит ошибку титрования при всех методах осаждения за счет растворимости осадка.

2. Ошибка определения с адсорбционными индикаторами. При титровании с адсорбционными индикаторами последние начинают адсорбироваться, а следовательно, и окрашивать осадок в точке эквивалентности, так как эта точка является началом перезарядки поверхности осадка. Отсюда общая объективная ошибка анализа при адсорбционных индикаторах составит:

$$O_{об} = O_T + O_p$$

или (см. уравнение 31):

$$O_{об} = + \frac{100 v_{изб} N_p}{V_a N_a} - \frac{100 V l_{oc}}{n N_a V_a}.$$

откуда:

$$\dot{O}_{об} = + \frac{100}{V_a N_a} \left(v_{изб} N_p - \frac{V l_{oc}}{n} \right). \quad (44)$$

В случае, когда нормальности анализируемого и рабочего раствора почти одинаковы ($N_p \approx N_a$ и $V \approx 2V_a$), уравнение (44) примет следующий, более упрощенный вид:

$$O_{об} = + 100 \left(\frac{v_{изб}}{V_a} - \frac{2 l_{oc}}{n N_a} \right). \quad (45)$$

Так, например, при титровании 25 мл раствора хлористого калия с эозином (адсорбционный индикатор) израсходовано 52 мл 0,05-нормального раствора $AgNO_3$. Растворимость $AgCl$ равна $1,25 \cdot 10^{-5}$ г-мол/л (см. приложение, табл. 6); эквивалент его $n = 1$; установленная нормальность приготовленного раствора $KCl \approx 0,1$ г-экв/л; $v_{изб} = 0,1$ мл.

Отсюда ошибка анализа составит (по уравнению 44):

$$O_{об} = + \frac{100}{25 \cdot 0,1} (0,1 \cdot 0,05 - 77 \cdot 1,25 \cdot 10^{-5})$$

или:

$$O_{об} = + 0,16\%.$$

3. Ошибка определения с индикаторами-реагентами. При объемно-аналитических определениях методами осаждения с применением индикаторов-реагентов изменение окраски осадка или раствора начнется в тот момент, когда концентрация ионов рабочего раствора достигнет или произведения растворимости индикаторного осадка (см. ч. I, § 15—17), или же — в случае образования окрашенного раствора — предела разбавления ионов индикатора (см. ч. II, § 2). Следовательно, применение индикаторов-реагентов дает дополнительную ошибку анализа, которая будет определяться их чувствительностью. Эта ошибка будет иметь положительный знак («перетитровка»). Обозначив ее через O_r , получим:

$$O_{об} = O_T - O_p + O_r.$$

Так же как и в случае адсорбционных индикаторов, величина O_r определится:

$$O_r = + \frac{100 V l_{инд}}{n N_a V_a} \% , \quad (46)$$

где $l_{инд}$ г-мол/л — растворимость индикаторного осадка, а в случае взаимодействия рабочего раствора с индикатором с образованием окрашенного раствора — предельная открываемая концентрация индикатора данным рабочим раствором.

Отсюда ошибка анализа с индикаторами-реагентами составит:

$$O_{об} = + \frac{100}{V_a N_a} \left[v_{изб} N_p + \frac{V}{n} (l_{инд} - l_{ос}) \right] \quad (47)$$

или в упрощенном виде:

$$O_{об} = + 100 \left[\frac{v_{изб}}{V_a} + \frac{2}{n N_a} (l_{инд} - l_{ос}) \right] \% . \quad (48)$$

Примечание. Растворимость осадков (основного и индикаторного) берется из таблиц или ее можно подсчитать по величине произведения растворимости (см. ч. I, § 15); предельная концентрация Hg_2^{++} -ионов при обнаружении их дифенилкарбазоном и Fe^{+++} -ионов — роданистым аммонием равна 10 мг/л (см. ч. II, § 13 и 29). Отсюда $l_{инд}$ для меркурометрии составит:

$$l_{инд}^{Hg_2^{++}} = \frac{10}{1000 \cdot 200,6} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л},$$

а для роданидометрии:

$$l_{инд}^{Fe^{+++}} = \frac{10}{1000 \cdot 55,85} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ г-мол/л}.$$

Пример 1. При титровании 25 мл раствора NaCl израсходовано 24,5 мл 0,05-нормального раствора $Hg_2(NO_3)_2$; индикатор дифенилкарбазон. Раство-

римось $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ мол/л}$ (см. приложение, табл. 6), $v_{\text{изб}} \approx 0,05 \text{ мл}$. Подставляя эти значения в уравнение (48), получим:

$$O_{\text{об}} = + 100 \left[\frac{0,05}{25} + \frac{2}{2 \cdot 0,05} (5 \cdot 10^{-5} - 4,9 \cdot 10^{-7}) \right]$$

или:

$$O_{\text{об}} \approx + 0,3\%.$$

Пример 2. При титровании 50 мл раствора NaCl израсходовано 9,5 мл 0,05-нормального раствора AgNO_3 ; индикатор — K_2CrO_4 . Растворимость

$$\text{AgCl} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол/л},$$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ г-мол/л (или } 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л);}$$

$$v_{\text{изб}} = 0,10 \text{ мл}.$$

Отсюда:

$$O_{\text{об}} = + 100 \left[\frac{0,10}{50} + \frac{2}{0,05} (0,65 \cdot 10^{-4} - 1,25 \cdot 10^{-5}) \right]$$

или:

$$O_{\text{об}} = + 0,41\%.$$

§ 26. Приготовление рабочих растворов для аргентометрии

1. Приготовление рабочего раствора азотнокислого серебра.

В связи с тем, что азотнокислое серебро является дефицитным продуктом, титрованные его растворы готовятся обычно не выше 0,05 нормальности, а в учебных лабораториях, как правило, двухсантинормальные (0,02 н.). Молекулярный и грамм-эквивалентный вес AgNO_3 равен 169,9 г. Следовательно, для приготовления 250 мл 0,02-нормального раствора AgNO_3 теоретическая навеска его составит:

$$\frac{169,9 \cdot 250 \cdot 0,02}{1000} = 0,8495 \text{ г}.$$

Так как техническое азотнокислое серебро содержит обычно некоторые примеси, то практически навеску его берут около 0,85—0,86 г (на техно-химических весах), которую растворяют в 250 мл воды. Хранить раствор AgNO_3 следует в посуде из темного стекла или обернутой в черную бумагу, так как на свету азотнокислое серебро разлагается с выделением металлического серебра.

2. Приготовление индикатора. В 100 мл воды растворяется 10 г хромовокислого калия K_2CrO_4 и 5—10 капель этого раствора приливается к титруемой жидкости перед началом титрования.

3. Установка нормальности и титра AgNO_3 по раствору с приготовленным титром. В мерной колбе готовят 0,02-нормальный титрованный раствор химически чистого хлористого натрия ¹ по точной

¹ Или хлористого калия.

навеске, а в плоскодонной колбе или склянке — раствор AgNO_3 по приблизительной навеске. После этого отбирают пипеткой 20 или 25 мл приготовленного раствора NaCl , переносят их в коническую колбу, добавляют сюда 5—10 капель раствора K_2CrO_4 и осторожно по каплям титруют приготовленным 0,02-нормальным раствором AgNO_3 до момента перехода белой окраски осадка в слабо-розовую. При этом титрование следует производить при постоянном перемешивании титруемой жидкости.

Пример. В мерной колбе емкостью 250 мл растворено точно 0,3064 г химически чистого NaCl , а в склянке или плоскодонной колбе растворено 0,8524 г азотнокислого серебра в 250 мл воды, отмеренной цилиндром. При титровании 25 мл раствора NaCl израсходовано 25,8 мл AgNO_3 .

Теоретически рассчитанная навеска NaCl для приготовления 250 мл 0,02-нормального раствора его равна:

$$\frac{58,45 \cdot 0,02 \cdot 250}{1000} = 0,29225 \text{ г.}$$

Следовательно, приготовленный раствор NaCl (из навески 0,3064 г) имеет поправку на нормальность, равную:

$$K_{\text{NaCl}} = \frac{0,3064}{0,29225} = 1,04842,$$

т. е. раствор содержит $0,02 \cdot 1,04842 = 0,020968$ г-экв/л NaCl . Отсюда нормальность и титр приготовленного раствора азотнокислого серебра определяются:

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{25 \cdot 0,020968}{25,8} = 0,020318 \text{ г-экв/л,}$$

$$T_{\text{AgNO}_3} = 0,1699 \cdot 0,020318 = 0,003452 \text{ г/мл}^1.$$

Титр приготовленного раствора AgNO_3 по хлористому натрию будет равен:

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = \frac{58,45 \cdot 0,020318}{1000} = 0,001187 \text{ г/мл,}$$

т. е. 1 мл раствора AgNO_3 будет соответствовать 0,001187 г оттитрованного NaCl .

4. Приготовление и установка титра рабочего раствора NaCl . В качестве рабочего раствора для определения серебра в его соединениях и сплавах служит раствор NaCl , который готовится из технического хлористого натрия². Установка титра этого раствора производится по титрованному раствору азотнокислого серебра. Методика работы при этом аналогична методике определения титра AgNO_3 .

¹ 169,9 — грамм-эквивалентный вес AgNO_3 .

² Титрованный раствор хлористого натрия (или калия), приготовленный из перекристаллизованного, химически чистого NaCl (или KCl), служит, как правило, только для установки титра AgNO_3 или NH_4CNS , т. е. в качестве исходного, а в качестве рабочего раствора он обычно не применяется.

Пример. Взята навеска 0,3204 г неперекристаллизованного хлористого натрия и из нее приготовлено 250 мл раствора; 25 мл этого раствора оттитровано (в присутствии 5—10 капель K_2CrO_4) 0,020318-нормальным раствором $AgNO_3$ (см. стр. 500), которого израсходовано при этом 24,2 мл. Отсюда нормальность и титр приготовленного раствора $NaCl$ определяются:

$$N_{NaCl} = \frac{24,2 \cdot 0,020318}{25} = 0,019668 \text{ г-экв/л};$$

$$T_{NaCl} = 0,05845 \cdot 0,019668 = 0,001148 \text{ г/мл}^1.$$

§ 27. Приготовление рабочего раствора для меркурометрии

1. Приготовление рабочего раствора азотнокислой закиси ртути. Азотнокислая закись ртути имеет следующий состав: $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (мол. вес = 561,64). Следовательно, грамм-эквивалентный вес ее равен 280,82 г. Рабочий раствор ее готовят обычно 0,05-нормальной концентрации; для этого на 1 л раствора берут навеску около 14—15 г.

Приготовление раствора азотнокислой закиси ртути производится следующим образом. Навеску $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ переносят в плоскодонную колбу или склянку и при постоянном помешивании приливают к ней по каплям 25-процентный (4 н.) раствор HNO_3 из расчета 20—50 мл на каждые 1000 мл приготовляемого раствора $Hg_2(NO_3)_2$. После того как почти вся навеска меркуронитрата перейдет в раствор, мерным цилиндром доливают в колбу (склянку) необходимое количество воды и тщательно перемешивают. При хранении раствора к нему добавляют 3—5 капель металлической ртути, которая придает раствору устойчивость; титр его при этом не изменяется в течение примерно одного года. Приготовленный раствор через сутки готов к употреблению.

2. Приготовление индикатора. Индикатор готовится растворением 1,0 г дифенилкарбазона² в 100 мл спирта. Хранить его следует обязательно в темной, герметически закрытой посуде. После приготовления к индикатору рекомендуется добавить 6—8 капель 1-нормального раствора $NaOH$ на каждые 10 мл его. Наиболее эффективным для определения точки эквивалентности является свежеприготовленный индикатор. Добавляется индикатор к титруемому раствору в количестве 3—4 капель.

Примечание. Дифенилкарбазон можно приготовить из дифенилкарбазида. Для этого 1 г дифенилкарбазида растворяют в 10 мл концентрированной уксусной кислоты, приливают к этому раствору 1—2 мл пергидроля (30—40-процентного H_2O_2), и по окончании окисления дифенилкарбазида в дифенилкарбазон этот раствор выливают в стакан с 100 мл воды. Выпавший при этом осадок дифенилкарбазона отфильтровывают, промывают водой и растворяют на фильтре в 100 мл спирта. Полученный 1,0-процентный раствор дифенилкарбазона и служит индикатором при меркурометрических определениях.

¹ 58,45—грамм-эквивалентный вес $NaCl$.

² Формула его и взаимодействие с ионами ртути см. ч. II, § 13.

М. Б. Щиголем рекомендуется при меркурометрическом определении применять в качестве индикатора роданистое железо $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, которое получается прибавлением к титруемому раствору хлорида (бромид) 1 мл 0,05-нормального раствора NH_4CNS и 2—3 мл насыщенного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Конец титрования узнается при этом по обесцвечиванию раствора, так как по окончании осаждения Cl' -ионов избыточные Hg_2^{++} -ионы взаимодействуют с CNS' -ионами. В результате этого $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ разрушается и красная окраска раствора исчезает.

3. Установка титра азотнокислой закисной ртути производится по раствору NaCl с приготовленным титром, точно так же как это было указано для определения титра азотнокислого серебра (см. стр. 500), с той лишь разницей, что к титруемому раствору индикатор (дифенилкарбазон) здесь добавляется не в начале, а перед концом титрования. Это обстоятельство играет очень существенную роль при меркурометрических определениях, так как если индикатор добавляется к раствору при достаточно высокой концентрации в нем галоид-ионов (более чем 0,01—0,005 г-экв/л), то до момента окончания реакции осадок последовательно приобретает окраску различных цветов и оттенков¹. Вследствие этого обнаружить точку эквивалентности при титровании очень трудно. Если же индикатор (дифенилкарбазон) добавить к титруемому раствору перед концом титрования, когда концентрация Cl' - и Br' -ионов в нем значительно уменьшится, то в момент окончания реакции между этими ионами и ионами ртути осадок Hg_2Cl_2 или соответственно Hg_2Br_2 из голубого или серо-голубого² внезапно окрашивается в яркий сине-фиолетовый цвет. При этом чем ближе индикатор добавляется к точке эквивалентности, тем отчетливее изменяется окраска осадка, а следовательно, тем точнее будут результаты анализа. Индикатора при титровании добавляется 3—4 капли. Кроме того, при меркурометрических определениях к титруемому раствору добавляется 1—2-нормальная азотная кислота с таким расчетом, чтобы концентрация ее в этом растворе была около 0,2—0,5 г-экв/л. Если кислотность раствора недостаточная, то закисная ртуть при этом галоид-ионами в результате самоокисления-самовосстановления восстанавливается до металлической ртути (образуется черный осадок)³, при недостаточной кислотности раствора из него могут выпадать также основные соли ртути (гидролиз). В связи с тем, что дифенилкарбазон восстановителями разрушается, перед титрованием к раствору рекомендуется добавлять 5—7 капель пергидроля (30-процентной перекиси водорода)⁴, которая окисляет могу-

¹ Это объясняется тем, что галоид-ионы в азотнокислой среде частично разрушают индикатор, в результате чего образуются новые органические соединения, которые с ионами ртути дают осадки, обладающие иной окраской и меньшей степенью растворимости, чем дифенилкарбазон ртути.

² Хлористая ртуть Hg_2Cl_2 белого цвета. В присутствии же дифенилкарбазона она приобретает голубую или серо-голубую окраску.

³ Окислительный потенциал $\text{Hg}_2^{++}/\text{Hg} = +0,80$ в, а $\text{Cl}_2/2\text{Cl}' = +1,40$ в и $\text{Br}_2/2\text{Br}' = +1,10$ в (см. приложение, табл. 8).

⁴ Избыток перекиси водорода не оказывает влияния на результаты анализа.

щие быть в азотной кислоте окислы азота и тем самым предотвращает возможное разрушение индикатора этим восстановителем.

Примечание. Концентрация хлоридов и бромидов при определении их меркурометрическим методом должна быть не ниже 0,007 г-экв/л.

Пример. В мерной колбе емкостью 250 мл растворено точно 0,7308 г химически чистого NaCl. Отсюда нормальность этого раствора равна:

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{0,7308 \cdot 1000}{58,45 \cdot 250} = 0,050012 \text{ г-экв/л.}$$

Для приготовления раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ взята приблизительная навеска этой соли в количестве 3,56 г, которая перенесена в плоскодонную колбу или склянку емкостью 250 — 300 мл. Затем сюда по каплям, при постоянном помешивании добавлено 10 мл 4-нормального раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. После того как почти вся азотно-кислая ртуть растворилась, в колбу прилито (мерным цилиндром) 240 мл воды и раствор тщательно перемешан. В коническую колбу отобрано пипеткой 25 мл приготовленного раствора NaCl, прилито к нему 10 мл 1-нормального раствора HNO_3 , 5 — 6 капель пергидроля, и полученная смесь осторожно по каплям оттитрована приготовленным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Индикатор (дифенилкарбазон) в количестве 3 капель добавлен к титруемому раствору после того, как было израсходовано при титровании 20 — 22 мл $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. При внезапной перемене окраска осадка Hg_2Cl_2 расход азотнокислой закиси ртути составил 24,0 мл. Отсюда нормальность и титр раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ определяются:

$$N_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} = \frac{25 \cdot 0,050012}{24,0} = 0,052096 \text{ г-экв/л,}$$

$$T_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} = 0,2626 \cdot 0,052096 = 0,01370 \text{ г/мл}^1.$$

Титр этого раствора по хлористому натрию равен:

$$T_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2/\text{NaCl}} = \frac{58,45 \cdot 0,052096}{1000} = 0,0030452 \text{ г/мл.}$$

§ 28. Приготовление рабочего раствора для роданидометрии

1. Приготовление раствора роданистого аммония. Раствор роданистого аммония готовится обычно 0,05- или 0,1-нормальный. При меньшей нормальности этого раствора момент окончания реакции обнаруживается очень плохо, так как окраска раствора при этом получается слабая.

¹ 525,2—мол., а 262,6—г-экв вес $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Эквивалентный вес роданистого аммония NH_4CNS равен его молекулярному весу, т. е. 76,12 г. Таким образом, для приготовления 250 мл 0,1-нормального раствора этой соли требуется взять навеску ее около 1,9 — 2,0 г.

Роданистый аммоний в воде растворяется очень легко.

2. Приготовление индикатора. Около 50 г железоаммиачных квасцов растворяют в 100 мл нагретой до кипения воды и после охлаждения полученный раствор фильтруют через складчатый фильтр. После этого к фильтрату добавляют по каплям 2 — 4-нормальной серной кислоты до тех пор, пока окраска раствора не перестанет изменяться. Наличие H_2SO_4 в железоаммиачных квасцах необходимо для предотвращения их гидролиза, продукты которого окрашивают раствор в коричнево-бурый цвет.

Раствор азотнокислого железа, употребляемый в качестве индикатора при обратном титровании роданидом азотнокислой закиси ртути, готовится несколько иначе.

Около 50 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяют в небольшом количестве 20-процентной азотной кислоты, после чего этот раствор разбавляют водой до 100 мл и фильтруют. Если при разбавлении водой раствор становится мутным (гидролиз), то к нему вновь добавляют HNO_3 до полного растворения продуктов гидролиза. Индикатора приливается 2 — 3 мл на каждые 20 — 25 мл титруемого раствора.

3. Установка титра роданистого аммония. Для установки титра рабочего раствора NH_4CNS существует три общепринятых способа: 1) по титрованному раствору AgNO_3 (прямое титрование), 2) по титрованному раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (прямое титрование) и 3) по раствору NaCl с приготовленным титром (обратное титрование).

Установка титра NH_4CNS по раствору AgNO_3 . К 25 мл титрованного раствора AgNO_3 ¹ приливают 4 — 5 мл железоаммиачных квасцов (индикатор) и полученную смесь титруют из бюретки приготовленным раствором NH_4CNS до появления исчезающей красноватой окраски раствора.

При титровании раствор AgNO_3 необходимо осторожно, но сильно взбалтывать и под колбу подложить белый лист бумаги, так как на белом фоне удобнее наблюдать момент перехода окраски раствора. По израсходованному количеству раствора NH_4CNS подсчитывается его титр.

Пример. Взято для титрования 25 мл 0,020318-нормального раствора AgNO_3 ² (см. стр. 500), на которые при титровании израсходовано 10,2 мл NH_4CNS , полученных растворением 1,92 г

¹ Следует помнить, что при установке титра NH_4CNS по раствору AgNO_3 титрование всегда производится роданистым аммонием, а не наоборот.

² Для более точных определений растворы AgNO_3 и NH_4CNS должны быть приблизительно одинаковой концентрации и не ниже 0,05 г-экв/л. Однако в целях экономии азотнокислого серебра мы здесь в первом и третьем способах даем методику установки титра NH_4CNS с некоторым нарушением точности определения, так как рекомендуем титровать ~0,02-нормальный раствор AgNO_3 0,1-нормальным раствором NH_4CNS .

роданистого аммония в 500 мл воды. Отсюда нормальность и титр приготовленного раствора NH_4CNS определяются:

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{25 \cdot 0,020318}{10,2} = 0,049800 \text{ г-экв/л},$$

$$T_{\text{NH}_4\text{CNS}} = 0,07612 \cdot 0,04980 = 0,003791 \text{ г/мл}.$$

Титр роданистого аммония по хлористому натрию равен:

$$T_{\text{NH}_4\text{CNS}/\text{NaCl}} = \frac{58,45 \cdot 0,049800}{1000} = 0,002908 \text{ г/мл}.$$

Установка титра NH_4CNS по раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ производится точно так же, как и по раствору AgNO_3 , только здесь в качестве индикатора следует брать раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, а не железо-аммиачных квасцов. При этом раствор азотнокислой закиси ртути готовят той же нормальности, что и определяемый раствор роданида (не ниже 0,05 н.).

Допустим, что на 20 мл 0,052096-нормального раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ израсходовано при титровании 20,8 мл приготовленного раствора NH_4CNS (1,92 г роданистого аммония в 500 мл раствора).

Отсюда нормальность и титр NH_4CNS определяются (более точно, чем по AgNO_3):

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{20 \cdot 0,052096}{20,8} = 0,050092 \text{ г-экв/л},$$

$$T_{\text{NH}_4\text{CNS}} = 0,07612 \cdot 0,050092 = 0,003807 \text{ г/мл}.$$

Титр роданистого аммония по NaCl равен:

$$T_{\text{NH}_4\text{CNS}/\text{NaCl}} = \frac{58,45 \cdot 0,050092}{1000} = 0,002928 \text{ г/мл}.$$

Установка титра NH_4CNS по раствору NaCl с приготовленным титром (по точной навеске). В коническую колбу приливают 20 или 25 мл раствора NaCl , титр которого точно известен, и добавляют к нему избыток титрованного раствора AgNO_3 или $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Затем приливают сюда индикатор [раствор $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ или соответственно $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] и избыток AgNO_3 или соответственно $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ оттитровывают приготовленным раствором NH_4CNS до появления розовой окраски раствора.

Допустим, что из навески 2,9446 г химически чистого NaCl приготовлен 1 л, а из навески 1,92 г технического NH_4CNS — 500 мл раствора. Отсюда точная нормальность раствора NaCl определится:

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{2,9446 \cdot 1000}{58,45 \cdot 1000} = 0,050378 \text{ г-экв/л},$$

а приблизительная нормальность приготовленного раствора NH_4CNS равна:

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{1,92 \cdot 1000}{76,12 \cdot 500} \approx 0,051 \text{ г-экв/л}^1.$$

¹ 76,12 — грамм-эквивалентный вес NH_4CNS .

В одну коническую колбу прилито пипеткой 20 мл указанного раствора NaCl и к ним добавлено из бюретки точно 40 мл 0,052096-нормального раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (см. стр. 503); во вторую коническую колбу прилито 10 мл раствора NaCl и к ним добавлено точно 50 мл 0,020318-нормального раствора AgNO_3 ¹ (см. стр. 500). Затем к раствору в первой колбе добавлено 10 мл 2-нормального раствора HNO_3 и 2,5 мл насыщенного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (индикатор), а к раствору во второй колбе — 2,5 мл раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. После этого избыток титрованных растворов [$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и соответственно AgNO_3] в обеих колбах оттитрованы приготовленным раствором NH_4CNS .

В первом случае израсходовано 21,5 мл, а во втором 10,3 мл NH_4CNS .

Отсюда нормальность NH_4CNS определится:
по обратному титрованию азотнокислой закиси ртути:

$$N'_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{(40 \cdot 0,052096 - 20 \cdot 0,050378)}{21,5} = 0,050060 \text{ г-экв/л},$$

по обратному титрованию азотнокислого серебра:

$$N''_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{(50 \cdot 0,020318 - 10 \cdot 0,050378)}{10,3} = 0,049720 \text{ г-экв/л}.$$

§ 29. Примеры объемного анализа методами осаждения

В связи с тем, что в производственной практике описанные выше методы осаждения чаще всего используются при анализе хлористых солей, а также технических щелочей на содержание в них хлор-ионов, рассмотрим примеры анализа поваренной соли и технического едкого натра на содержание в них хлорида натрия.

1. Определение NaCl в поваренной соли можно производить прямым титрованием приготовленного раствора этой соли титрованным раствором азотнокислого серебра или титрованным раствором азотнокислой закиси ртути. Кроме того, это определение можно производить также методом обратного титрования роданистым аммонием. Не останавливаясь на методике этих определений, так как она подробно описана в предыдущих параграфах (§ 26 — 28), приведем здесь некоторые цифровые данные результатов титрования и подсчет процентного содержания NaCl в анализируемой поваренной соли.

Взята навеска поваренной соли в количестве 1,4873 г и приготовлено из нее 500 мл раствора ($\sim 0,05$ н.).

¹ На 10 мл раствора NaCl следовало бы брать 20 мл AgNO_3 , если их концентрации примерно одинаковы. Однако в связи с тем, что концентрация титрованного раствора AgNO_3 в 2,5 раза слабее, чем концентрация NaCl и NH_4CNS , его соответственно и взято в 2,5 раза больше по объему.

а) При титровании 10 мл этого раствора, разбавленных до 25 мл водой, израсходовано 24,2 мл 0,020318-нормального раствора AgNO_3 , титр которого по NaCl равен 0,001187 г/мл (см. стр. 500).

Следовательно, во взятой навеске содержится NaCl :

$$G_{\text{NaCl}} = \frac{24,2 \cdot 0,001187 \cdot 500}{10} = 1,4363 \text{ г}$$

или:

$$\frac{1,4363 \cdot 100}{1,4873} = 96,6\% \text{ NaCl.}$$

б) К 25 мл приготовленного раствора NaCl прилито 10 мл 2-нормального раствора HNO_3 . При титровании этого раствора израсходовано 23,6 мл 0,052096-нормального раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, титр которого по NaCl равен 0,0030452 г/мл (см. стр. 503)¹. Отсюда содержание NaCl в анализируемой поваренной соли определится:

$$\frac{23,6 \cdot 0,0030452 \cdot 500 \cdot 100}{25 \cdot 1,4873} = 96,6\%.$$

в) К 25 мл приготовленного раствора NaCl прилито 10 мл 2-нормального раствора HNO_3 , 50 мл раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, титр которого по NaCl равен 0,0030452 (см. стр. 503), и 3 мл насыщенного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. После этого избыток азотнокислой закиси ртути оттитрован 0,050092-нормальным раствором роданистого аммония, титр которого по NaCl равен 0,0029280; израсходовано при этом 27,5 мл указанного раствора NH_4CNS .

Отсюда содержание NaCl в поваренной соли определится:

$$\frac{(50 \cdot 0,030452 - 27,5 \cdot 0,0029280) \cdot 500}{25} \cdot \frac{100}{1,4873} = 96,6\% \text{ NaCl.}$$

Аналогично подсчитывается содержание NaCl в анализируемой поваренной соли и при обратном титровании роданистым аммонием избытка AgNO_3 , прилитого к определенному объему раствора этой соли.

Таким образом, анализируемая поваренная соль содержит в своем составе 96,6% NaCl и 3,4% других примесей (влаги, Na_2SO_4 и др.).

2. Определение NaCl в техническом едком натре (каустике). Отвешивают на аналитических весах, в бюксе около 5 г технического едкого натра, переносят их в мерную колбу емкостью 250 мл и растворяют примерно в 100 мл воды. После того как вся навеска растворится, раствор перемешивают, добавляют к нему 1 — 2 капли фенолфталеина и постепенно приливают 2 — 4-нормальную азотную кислоту до обесцвечивания (полной нейтрализации).

¹ Не следует забывать, что индикатор (дифенилкарбазон) необходимо добавлять перед концом титрования; в данном случае 3—4 капли его приливают после того, как уже израсходовалось 24—25 мл $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ при титровании раствора поваренной соли.

Затем доливают колбу до метки водой и тщательно перемешивают. Из этого раствора определяют содержание Cl' -ионов титрованием определенного объема его методом меркурометрии (прямое титрование азотнокислой закисью ртути) или же методом роданидометрии [обратное титрование роданистым аммонием избытка титрованного раствора AgNO_3 или соответственно $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$]¹. Определение Cl' -ионов при этом производится аналогично анализу поваренной соли (см. стр. 506).

Приведем пример титрования раствора каустика азотнокислой закисью ртути. Из навески 5,2478 г каустика приготовлено 250 мл раствора (нейтрализованного азотной кислотой), из которых для титрования отобрано пипеткой 25 мл и к ним добавлено 10 мл 1-нормального раствора HNO_3 и 2—3 капли пергидроля. При титровании израсходовано 9,0 мл титрованного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, титр которого по NaCl равен 0,0030452 г/мл (см. стр. 503). Индикатор (дифенилкарбазон) добавлен к титруемому раствору после того, как к нему прилито при титровании 6—7 мл раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Отсюда содержание NaCl в анализируемом техническом едком натре (каустике) определится:

$$\frac{9,0 \cdot 0,0030452 \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot 5,2478} = 5,22\%.$$

Примечание. В тех случаях, когда Cl' -ионы входят в состав тех или иных технических продуктов в виде примесей, т. е. когда содержание этих ионов определяется несколькими процентами или долями процента, для титрования рекомендуется применять разбавленные (0,02—0,01 н.) растворы азотнокислого серебра или соответственно ртути.

Задачи и упражнения

1. При анализе сильвинита навеска его в количестве 0,9320 г растворена в мерной колбе емкостью 250 мл; на 25,0 мл этого раствора пошло при титровании 21,3 мл 0,0514-нормального раствора AgNO_3 . Определить содержание KCl в сильвините.

Ответ: 87,6%.

2. Приготовлен раствор AgNO_3 и 30 мл этого раствора прилито к раствору хлористого натрия, содержащему 0,1173 г NaCl . После этого не вошедший в реакцию AgNO_3 оттитрован роданистым аммонием, которого израсходовалось 3,2 мл. Подсчитать: а) нормальность и б) титр по хлору приготовленного раствора AgNO_3 , если при титровании 10 мл его роданистым аммонием расходуется 9,7 мл NH_4CNS .

Ответ: а) 0,07465 н., б) $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}} = 0,002645$ г/мл.

3. Образец технического хлористого натрия содержит 20% влаги и 5% посторонних веществ. Какую навеску хлористого натрия следует взять для определения в нем хлора методом отдельных навесок, если титрование их производится ~0,05-нормальным раствором AgNO_3 ?

Ответ: 0,1 г.

¹ Определение галоид-ионов в щелочах (а также кислотах) путем прямого титрования их азотнокислым серебром, как правило, не производится, так как при нейтрализации растворов щелочей (и кислот) среда их обычно делается слабокислой. Аргентометрический же метод анализа, как это отмечалось выше (см. стр. 493), применяется только для титрования строго нейтральных растворов.

4. Образец природной хлористой соли весом 0,7400 г растворен в мерной колбе емкостью 250 мл и из 50 мл этого раствора хлор-ионы осаждены 40 миллилитрами 0,9540-нормального раствора AgNO_3 . После этого избыток AgNO_3 оттитрован 1,050-нормальным раствором NH_4CNS , которого израсходовано 19,35 мл. Определить процентное содержание хлора в хлористой соли

Ответ: 42,7%.

5. Сплав серебра в количестве 1,9788 г растворен в азотной кислоте и полученный раствор доведен до объема 250 мл. При титровании 25 мл этого раствора израсходовано 27,2 мл 0,05290-нормального раствора NH_4CNS . Определить процентное содержание серебра в сплаве.

Ответ: 76,3%.

ГЛАВА VI

ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ (ОКСИДИМЕТРИЯ)

1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

§ 30. Характеристика метода перманганатометрии

1. **Сущность метода перманганатометрии.** Перманганатометрией называется такой метод объемно-аналитических определений, при котором в качестве рабочего раствора служит марганцовокислый калий KMnO_4 (перманганат калия). Сущность этого метода заключается в том, что при титровании раствора анализируемого вещества (восстановителя) перманганат, восстанавливаясь, обесцвечивается и после перехода точки эквивалентности малейший избыток KMnO_4 окрашивает титруемый раствор в розовый цвет.

Титрование перманганатом калия производится в кислой среде. При титровании в сильноокислой среде MnO_4^- -ионы, обладающие малиновой окраской, восстанавливаются до бесцветных двухвалентных ионов Mn^{2+} , в результате чего точка эквивалентности обнаруживается очень легко по появлению исчезающей розовой окраски раствора (цвет ионов MnO_4^-). При титровании в слабоокислой, нейтральной и щелочной средах ионы MnO_4^- восстанавливаются до двуокиси марганца или соответствующих солей марганцовой кислоты (см. ч. 1, § 28), которые образуют осадок, окрашенный в бурый цвет. Образование этих веществ в титруемом растворе затрудняет наблюдение за переходом окраски раствора, и обнаружить точку эквивалентности в этом случае довольно трудно.

Метод перманганатометрии служит для количественного определения как восстановителей, так и окислителей. Анализ восстановителей производится обычно непосредственным (прямым) их титрованием рабочим раствором перманганата и только в отдельных случаях, когда при титровании перманганатом возникают побочные процессы, применяют способ обратного титрования (см. § 17, ч. III). Для этого к раствору анализируемого вещества приливают избыток

рабочего раствора KMnO_4 , а затем этот избыток оттитровывают вспомогательным раствором восстановителя, титр которого предварительно установлен по перманганату.

При анализе окислителей методом перманганатометрии всегда применяется способ обратного титрования. С этой целью к раствору анализируемого вещества (окислителя) приливают избыток соответствующего восстановителя (вспомогательного раствора) с установленным по перманганату титром, а затем избыток этого восстановителя оттитровывают раствором KMnO_4 .

2. Ошибка метода перманганатометрии. Объективная ошибка метода перманганатометрии определяется ошибкой титрования O_T , величина которой выражается уравнением (31).

3. Исходные растворы метода перманганатометрии. В качестве исходного раствора для установки титра перманганата применяют в большинстве случаев раствор щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или щавелевокислого натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Примечание. Щавелевокислый натрий кристаллизуется без воды и имеет преимущество перед щавелевой кислотой в том отношении, что он не гигроскопичен и дает возможность приготовить раствор с более надежным титром.

Иногда для установки и проверки титра KMnO_4 пользуются также титрованными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (методом обратного титрования) и др.

Получение химически чистой щавелевой кислоты и щавелевокислого натрия производится перекристаллизацией их из водного раствора (см. § 20, ч. III) с той лишь разницей, что щавелевокислый натрий просушивается в сушильном шкафу при температуре 240—250° С, а щавелевая кислота сушится на открытом воздухе при комнатной температуре. Приготовление титрованного раствора щавелевой кислоты и щавелевокислого натрия по точной навеске производится так же, как это было изложено в § 20.

§ 31. Приготовление и установка титра рабочего раствора KMnO_4

В связи с тем, что перманганат калия содержит в своем составе некоторые примеси и, кроме того, часть его расходуется на окисление всегда имеющихся в воде следов органических веществ, навеска его берется на 5—10% больше теоретически рассчитанной и раствор готовится за 5—7 дней до его употребления.

1. Приготовление титрованного раствора KMnO_4 . Допустим, что требуется приготовить 500 мл 0,1-нормального раствора KMnO_4 . Для этого отвечивают на техно-химических весах около 1,7 г KMnO_4^1 и эту навеску растворяют в 500 мл дистиллированной воды. Растворение производят в склянке или в плоскодонной колбе,

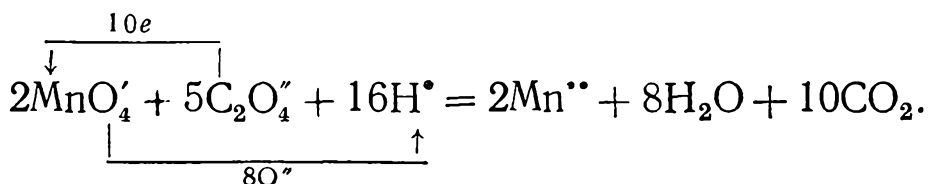
¹ На 1 л 0,1-нормального раствора перманганата теоретически рассчитанная навеска KMnO_4 равна 3,161 г. Практически же ее берут на это количество раствора 3,3—3,4 г.

а воду отмеривают цилиндром. Растворение производят при постоянном помешивании раствора, так как оно протекает довольно медленно. После того как вся навеска перманганата перейдет в раствор, его тщательно перемешивают, колбу (склянку) плотно закрывают пробкой, обертывают черной бумагой и оставляют на 5—7 дней стоять в темном месте. Через этот промежуток времени на дно колбы выпадает плотный осадок MnO_2 , и раствор стабилизуется, т. е. приобретает постоянный титр. По прошествии указанного времени полученный раствор $KMnO_4$ осторожно сифоном сливают в другой, обернутый черной бумагой сосуд с притертой пробкой, из которого этим раствором и пользуются как рабочим раствором.

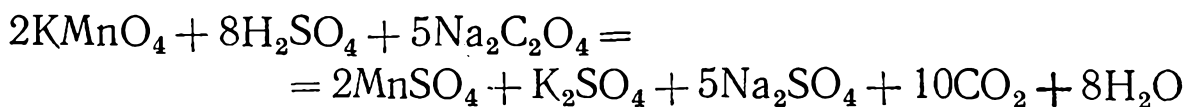
2. Установка титра $KMnO_4$. Установку титра производят раствором щавелевой кислоты или щавелевокислого натрия с приготовленным титром, или же по отдельным навескам указанных веществ, как это было описано при установке титра рабочего раствора щелочи (см. § 22, ч. III). Хотя первый из этих способов и менее точен по сравнению со вторым способом (по отдельным навескам), однако в случае перманганатометрии к нему прибегают чаще, чем ко второму способу, так как титр перманганата подвергается довольно частой проверке, а взятие отдельных навесок щавелевой кислоты или ее натриевой соли требует каждый раз значительной затраты времени.

При перманганатометрических определениях титруемый раствор подкисляют серной кислотой и в случае недостаточно высокого восстановительного потенциала титруемого вещества этот раствор подогревают (до 70—80° С).

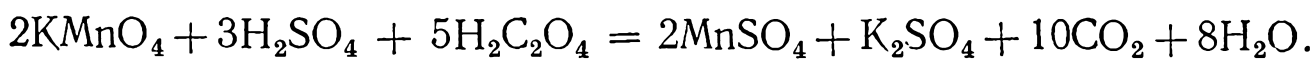
Химическое взаимодействие между перманганат-и оксалат-ионами протекает по следующему уравнению:



В случае щавелевокислого натрия или щавелевой кислоты, с одной стороны, и марганцовокислого калия — с другой, в присутствии серной кислоты это уравнение примет следующий вид (см. ч. I, § 30):



или соответственно:



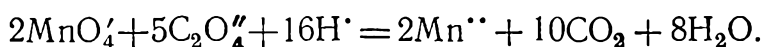
Из уравнения окислительно-восстановительного процесса между перманганат- и оксалат-ионами следует, что грамм-эквивалентный вес марганцовокислого калия равен $\frac{158,03}{5} = 31,61$ г, щавелевой кислоты

(кристаллической) — $\frac{126,05}{2} = 63,025$ г и щавелевокислого натрия — $\frac{134,01}{2} = 67,01$ г.

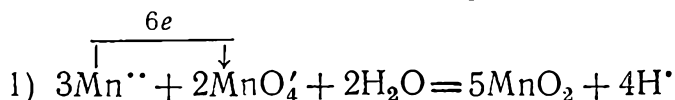
Остановимся на методике установки титра KMnO_4 при помощи раствора щавелевой кислоты с приготовленным титром.

Отмеривают пипеткой 20 или 25 мл (в зависимости от емкости пипетки) раствора щавелевой кислоты с точно известным титром, переносят этот раствор в коническую колбу, добавляют к нему около 15 мл 20-процентного раствора серной кислоты, нагревают до $70 - 80^\circ \text{C}$ и полученный горячий раствор титруют перманганатом. При этом первые 1—2 мл KMnO_4 приливают очень медленно по каплям, добавляя каждую из них только после обесцвечивания предыдущей капли и при энергичном помешивании раствора. Титрование производят до тех пор, пока последняя капля KMnO_4 образует не исчезающую в течение 1—2 мин. розовую окраску раствора. После этого титрование заканчивают и отсчитывают по бюретке количество израсходованного перманганата. При титровании перманганатом отсчеты на бюретке производят обычно по верхнему краю мениска.

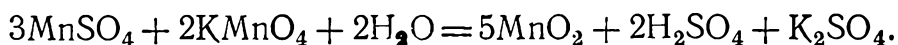
Примечание. Скорость непосредственного химического взаимодействия перманганат-ионов с оксалат-ионами чрезвычайно мала.



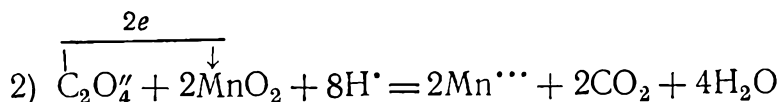
Однако если при этом взаимодействии в растворе присутствует заметное количество ионов двухвалентного марганца Mn^{++} , то скорость окисления $\text{C}_2\text{O}_4''$ значительно увеличивается. Это объясняется тем, что перманганат-ионы прежде всего окисляют Mn^{++} -ионы с образованием двуокиси марганца:



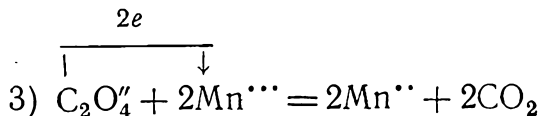
или (в молекулярной форме):



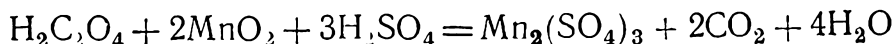
Вслед за этим процессом образовавшаяся двуокись марганца восстанавливается оксалат-ионами вначале до трех-, а затем до исходного — двухвалентного марганца:



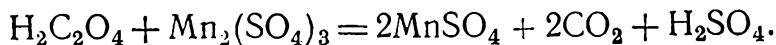
и, далее,



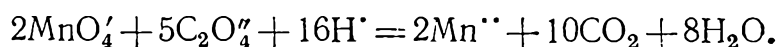
или (в молекулярной форме):



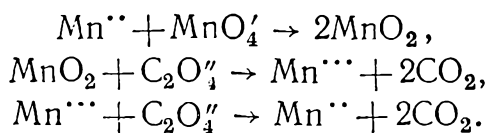
и, далее,



Умножая все члены уравнения (2) и (3) на 2,5 и складывая эти уравнения почленно с уравнением (1), в итоге получим уравнение непосредственного взаимодействия MnO_4^- - и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов:



Отсюда следует, что Mn^{2+} -ионы при этой реакции полностью регенерируются:



Таким образом, при химическом взаимодействии MnO_4^- - и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов роль Mn^{2+} -ионов сводится к каталитическому их действию, так как наличие этих ионов в растворе вызывает указанные выше промежуточные реакции (1), (2) и (3), скорость которых достаточно велика.

Поэтому при титровании щавелевой кислоты перманганатом первые капли KMnO_4 обесцвечиваются довольно медленно, а по мере того как в растворе накопится достаточное количество Mn^{2+} -ионов, это обесцвечивание протекает очень быстро. Для ускорения процесса титрования иногда к раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ добавляют (перед началом титрования) несколько капель раствора MnSO_4 или MnCl_2 .

Пример. Взято для титрования 20 мл 0,1-нормального раствора щавелевой кислоты с поправкой к ее нормальности, равной 1,001586 (см. § 22). Израсходовано при этом 19,4 мл приготовленного раствора KMnO_4 . Отсюда нормальность и титр этого раствора определяется:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1 \cdot 1,001586 \cdot 20,0}{19,4} = 0,103256 \text{ г-экв/л}$$

или:

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{31,61 \cdot 0,103256}{1000} = 0,00032640 \text{ г/мл}.$$

Таким образом, приготовленный 0,1-нормальный раствор KMnO_4 имеет поправку на нормальность, равную 1,03256.

§ 32. Примеры объемного анализа методом перманганатометрии

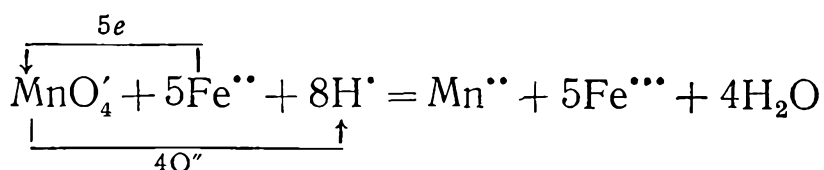
Перманганатометрические методы анализа очень широко используются для определения процентного содержания железа в рудах, минералах, металлах и сплавах; хрома в его солях (хроматах, бихроматах и хромовых квасцах); хлора в хлоратах; двуокиси марганца в марганцовых рудах; кальция, железистосинеродистого калия, перекиси водорода и других восстановителей и окислителей в соответствующих им технических продуктах.

Рассмотрим в качестве примеров методику количественного определения двух восстановителей по отношению к перманганату (двухвалентного железа и перекиси водорода)¹ способом прямого

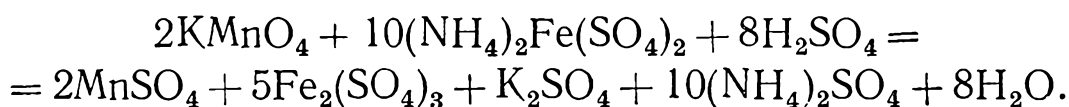
¹ Перекись водорода в кислой среде по отношению к перманганату является восстановителем (см. ч. I, § 27).

титрования и одного восстановителя (нитрита натрия) – способом обратного титрования и одного окислителя (бихромата калия).

1. **Определение железа в соли Мора** $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹. Количественное определение железа перманганатометрическим путем является одним из наиболее распространенных методов объемного анализа. Сущность этого метода заключается в том, что соль закисного железа в кислой среде титруется перманганатом и по количеству израсходованного при этом KMnO_4 вычисляется содержание железа в данном растворе. Реакция между ионами двухвалентного железа и перманганат-ионами протекает по следующему уравнению:



или в молекулярной форме (с солью Мора):



Уравнение электронных переходов показывает, что эквивалентный вес железа в этой реакции равен его атомному весу. Следовательно, 1 грамм-эквиваленту перманганата соответствуют 55,85 г железа, т. е. титр KMnO_4 по железу равен

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{55,85 \cdot T_{\text{KMnO}_4}}{1000} = 0,05585 T_{\text{KMnO}_4}.$$

Навеску соли Мора берут из следующего расчета. Молекулярный, а следовательно, и грамм-эквивалентный вес $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ равен 392,15. Если предназначенный для титрования рабочий раствор KMnO_4 децинормальный, то теоретическая навеска соли Мора, соответствующая этой нормальности, должна составить 39,215 г на 1 л раствора.

Пример. Емкость колбы для приготовления раствора соли Мора 250 мл; рабочий раствор перманганата децинормальный, с поправкой на нормальность 1,03205.

¹ Изложенным методом определяется содержание двухвалентного железа в любом его растворе (FeSO_4 , в природных водах и т. д.).

При определении процентного содержания железа в минеральном сырье и продуктах его переработки навеска данного вещества переводится в раствор и в полученном растворе железо вначале восстанавливается до двухвалентного, а затем уже подвергается титрованию перманганатом. Методика растворения навески и восстановления железа обуславливается для каждого вещества соответствующими техническими нормативами или стандартами и подробно рассматривается в соответствующих руководствах по техническому анализу.

Отвешивают в бюксе на аналитических весах около 10 г соли Мора и переносят ее в мерную колбу, наполовину заполненную дистиллированной водой, к которой добавлено 15—20 мл 20-процентного раствора серной кислоты. После растворения соли колбу доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Затем отбирают отсюда пипеткой точно 20 или 25 мл раствора, переносят его в коническую колбу, приливают 15—20 мл 20-процентной серной кислоты и без нагревания (на холоду)¹ титруют перманганатом до получения исчезающей в течение 1—2 мин. слабо-розовой окраски раствора.

Допустим, что навеска соли Мора равна 10,2432 г, а на титрование 25 мл раствора, полученного из этой навески (250 мл), израсходовано 24,2 мл KMnO_4 указанной выше нормальности. Титр этого раствора по железу равен:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{55,85 \cdot 0,1 \cdot 1,03205}{1000} = 0,005764 \text{ г/мл.}$$

Следовательно, 1 мл рабочего раствора KMnO_4 соответствует 0,005764 г железа.

Отсюда количество железа в 250 мл приготовленного раствора определится:

$$24,2 \cdot 0,005764 \cdot \frac{250}{25} = 1,3959 \text{ г Fe.}$$

В процентах к взятой навеске соли Мора это составит:

$$\frac{1,3959 \cdot 100}{10,2432} = 13,6\%.$$

Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в анализируемой соли Мора выразится:

$$\frac{1,3959 \cdot 392,15}{55,85} = 9,8012 \text{ г}$$

или:

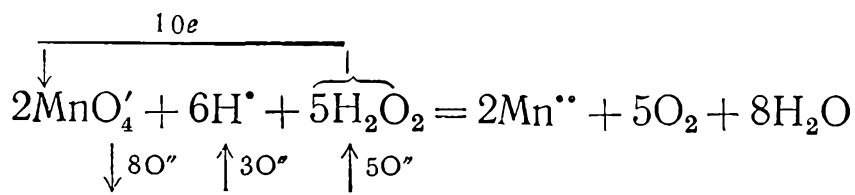
$$\frac{9,8012 \cdot 100}{10,2432} = 95,68\%.$$

Нормальность приготовленного раствора соли Мора равна (в окислительных эквивалентах):

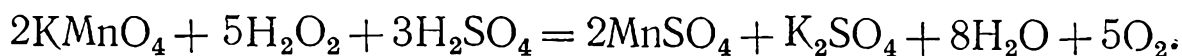
$$N_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} = \frac{0,103205 \cdot 24,5}{25} = 0,101101 \text{ г-экв/л.}$$

¹ При нагревании двухвалентное железо будет окисляться кислородом воздуха до трехвалентного, вследствие чего результаты анализа будут заниженными.

2. Определение содержания H_2O_2 в растворе перекиси водорода. В кислой среде перекись водорода перманганатом окисляется (см. ч. I, § 28):



или в молекулярной форме:



Грамм-эквивалентный вес перекиси водорода равен $\frac{34,02}{2} = 17,01$ г.

Ход анализа. Около 3 мл технической перекиси водорода, отмеренные микробюреткой или микропипеткой¹ с точностью до 0,02 мл, выливают в мерную колбу емкостью 250 мл, наполовину заполненную дистиллированной водой². Затем колбу доливают до метки водой и полученный раствор осторожно перемешивают. Отбрав пипеткой 20 или 25 мл этого раствора, переносят его в коническую колбу, добавляют сюда 10 мл 20-процентной серной кислоты, 2 — 3 капли раствора MnCl_2 ³, после чего титруют 0,1-нормальным раствором перманганата (на холоду).

Пример. Взято для анализа 3,20 мл перекиси водорода и из 250 мл полученного ее раствора титровалось 25 мл; в качестве рабочего раствора применялся 0,103205-нормальный раствор KMnO_4 , которого израсходовано при титровании 6,4 мл. Отсюда нормальность приготовленного раствора H_2O_2 определится:

$$N_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{6,4 \cdot 0,103205}{25} = 0,02642 \text{ г-экв/л.}$$

Следовательно, количество H_2O_2 в 250 мл ее раствора, а следовательно, и во взятой для анализа навеске⁴ составит:

$$\frac{250 \cdot 17,01 \cdot 0,02642}{1000} = 0,1124 \text{ г}$$

или (в процентах):

$$\frac{100 \cdot 0,1124}{3,20} = 3,5\%.$$

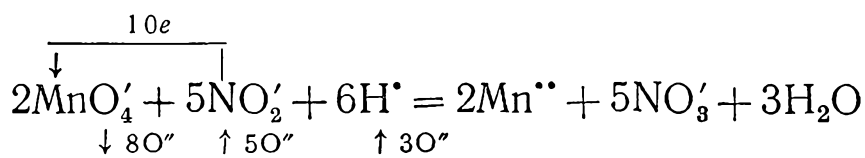
¹ Иногда пробу перекиси водорода для анализа взвешивают.

² В сухую колбу перекись водорода выливать не рекомендуется, так как от соприкосновения с сухим стеклом H_2O_2 разлагается.

³ MnCl_2 служит катализатором для первых капель KMnO_4 (см. примечание, стр. 512) При отсутствии в растворе солей марганца первые капли обесцвечиваются очень медленно.

⁴ Удельный вес разбавленных растворов перекиси водорода практически равен единице. Таким образом, в данном случае 3,20 мл его весит 3,20 г.

3. Определение содержания NaNO_2 в техническом нитрите натрия¹. Окисление ионов NO_2' перманганат-ионами в кислой среде протекает по следующему уравнению:



или в молекулярной форме:



Если при этом определении титровать *перманганатом* подкисленный раствор нитрита, то результаты анализа получатся заниженными, так как при добавлении к раствору NaNO_2 кислоты, в нем будет образовываться свободная азотистая кислота, которая, вследствие своей летучести и неустойчивости даст неизбежные потери нитрит-ионов. Если же, наоборот, титровать *нитритом* подкисленный раствор KMnO_4 , то к концу титрования перманганат будет обесцвечиваться очень медленно², что создает большие неудобства в работе. В целях ускорения процесса окисления можно было бы перед титрованием подкисленный раствор KMnO_4 подогреть. Однако титрование такого раствора также может вызвать некоторую потерю NO_2' -ионов.

Примечание. В производственной практике очень часто анализ нитрита производят титрованием подкисленного и подогретого до $60-70^\circ\text{C}$ раствора KMnO_4 раствором анализируемого вещества (нитрита). При этом в целях предупреждения потерь NO_2' нитрит приливают к титруемому раствору очень медленно, по каплям, и после каждой прилитой капли колбу с раствором энергично взбалтывают. Такой способ титрования занимает довольно много времени и при недостаточной внимательности в работе все же вызывает потерю NO_2' .

Поэтому для получения более точных результатов анализа определение NO_2' -ионов в анализируемом растворе рекомендуется производить способом обратного титрования. Для этого к подкисленному титрованному раствору перманганата, взятому в избытке, приливают определенный объем раствора нитрита, после чего этот избыток KMnO_4 оттитровывают раствором щавелевой кислоты или соли Мора с титром, установленным по тому же перманганату.

Ход анализа. Навеску анализируемого нитрита растворяют в мерной колбе с таким расчетом, чтобы раствор получился примерно той же нормальности, которую имеет предназначенный для титрования раствор перманганата. Затем отмеривают из бюретки в коническую колбу точный объем титрованного раствора KMnO_4 (40—50 мл), прибавляют к нему 15—20 мл 20-процентной серной

¹ Нитрит натрия находит широкое применение в анилино-красочной промышленности при производстве различного рода органических красителей.

² NO_2' -ионы обладают сравнительно низким восстановительным потенциалом по отношению к MnO_4' -ионам в кислой среде, вследствие чего скорость химического взаимодействия между этими ионами невелика, особенно в разбавленных растворах.

кислоты и приливают меньший, но тоже точно отмеренный объем приготовленного раствора NaNO_2 (25—30 мл). Закрыв колбу пробкой, раствор осторожно, но тщательно взбалтывают и для завершения реакции между нитритом и перманганатом дают ему в течение 10—15 мин. отстояться. После этого раствор титруют щавелевой кислотой или солью Мора до момента полного обесцвечивания раствора. При этом перед титрованием раствора щавелевой кислотой его подогревают до 60—70°С; титрование же солью Мора производится на холоду (без подогревания).

Из уравнения электронных переходов при взаимодействии MnO_4^- с NO_2^- следует (см. стр. 517), что грамм-эквивалентный вес NaNO_2 в данной реакции равен $\frac{69,01}{2} = 34,51$ г.

Пример. Предназначенный для работы раствор KMnO_4 имеет нормальность 0,103205 г-экв/л, а соль Мора, предназначенная для обратного титрования, — 0,101101 г-экв/л (см. стр. 515)¹. Мерная колба, в которой должен быть растворен анализируемый нитрит натрия, имеет емкость 250 мл. Отсюда навеска нитрита должна составить:

$$\frac{34,51 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} \approx 0,86 \text{ г.}$$

Допустим, что для анализа взято 0,8426 г нитрита натрия. Перманганата отмерено (бюреткой) в коническую колбу 40 мл и после подкисления его серной кислотой прилито сюда пипеткой 25 мл приготовленного раствора нитрита. На обратное титрование избытка KMnO_4 израсходовано 17,5 мл указанного выше раствора соли Мора.

Из этих данных следует:

1) на окисление нитрита, содержащегося в 25 мл его раствора, израсходовалось KMnO_4 :

$$\frac{40 \cdot 0,103205}{1000} - \frac{17,5 \cdot 0,101101}{1000} = 0,0023589 \text{ г-экв } \text{KMnO}_4;$$

2) в 250 мл приготовленного раствора нитрита, или что то же, во взятой его навеске содержится:

$$\frac{0,0023589 \cdot 250}{25} = 0,023589 \text{ г-экв } \text{NaNO}_2$$

или:

$$0,023589 \cdot 34,51 = 0,8140 \text{ г } \text{NaNO}_2;$$

3) процентное содержание NaNO_2 в анализируемом нитрите составит:

$$\frac{0,8140 \cdot 100}{0,8426} = 96,6\% \text{ NaNO}_2.$$

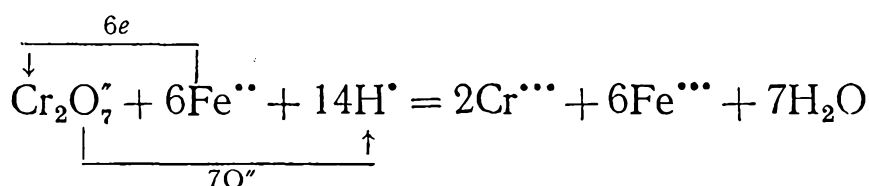
¹ Нормальность соли Мора перед анализом всегда следует проверять, так как титр ее довольно быстро изменяется.

4. Определение хрома в бихромате калия. Перманганатометрическое определение хрома в хроматах, бихроматах и хромовых квасцах широко используется в практике анализа соответствующих им технических продуктах. Кроме того, определение концентрации бихромата, а следовательно, и титра $K_2Cr_2O_7$ представляет значительный интерес и в том отношении, что титрованный раствор его применяется в йодометрии для установки титра рабочих растворов.

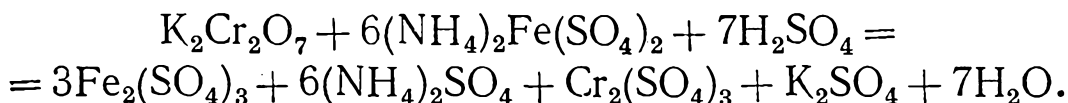
Бихромат-ионы являются окислителями аналогично перманганат-ионам (см. приложение, табл. 8). Поэтому количественное определение хрома в бихроматах методом перманганатометрии производится путем обратного титрования соответствующего восстановителя (вспомогательного раствора), прилитого к анализируемому раствору бихромата в избытке (см. стр. 509). В качестве восстановителя в данном случае служит обычно соль Мора¹.

Анализ бихромата производится так же, как анализ нитрита, за исключением того, что здесь к анализируемому раствору приливается избыток соли Мора, который затем оттитровывается перманганатом, а не наоборот, как это имеет место при анализе нитрита.

Окислительно-восстановительный процесс между бихроматом и солью Мора протекает по следующему уравнению:



или в молекулярной форме:



Из уравнения электронных переходов следует, что каждый атом хрома при своем восстановлении принимает 3 электрона. Следовательно, грамм-эквивалентный вес хрома в бихромате равен $\frac{52,01}{3} = 17,34$ г и каждый миллилитр строго 0,1-нормального раствора $K_2Cr_2O_7$ содержит 0,001734 г хрома. Отсюда для приготовления 1 л децинормального раствора $K_2Cr_2O_7$ потребная навеска его определится (мол. вес $K_2Cr_2O_7 = 294,22$):

$$\frac{294,22 \cdot 0,1}{6} \approx 4,9 \text{ г.}$$

Ход анализа. Отвешивают около 2,5 г бихромата калия и растворяют его в мерной колбе емкостью 500 мл. Отмерив пипет-

¹ Вместо соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ можно было бы применять сернокислое закисное железо. Однако вследствие того что $FeSO_4$ на воздухе очень легко окисляется, раствор этой соли для указанной цели не пригоден.

кой точно 20 или 25 мл полученного раствора, переносят его в коническую колбу емкостью 0,5 л, добавляют сюда 10—15 мл 20-процентной серной кислоты и приливают из бюретки точно отмеренный объем (около 40 мл) 0,1-нормального раствора соли Мора с точно установленным титром. Получившийся при этом раствор разбавляют в 8—10 раз дистиллированной водой, после чего избыток соли Мора оттитровывают (без подогревания раствора) 0,1-нормальным раствором KMnO_4 до образования сероватой (не розовой) окраски раствора (цвет сочетания зеленой окраски Cr^{+++} и розовой окраски ионов MnO_4').

Пример. Взята навеска бихромата в количестве 2,5105 г, из которой приготовлено 500 мл его раствора. Для титрования отмерено пипеткой 25 мл этого раствора, добавлено к нему в конической колбе 15 мл 20-процентной серной кислоты и прилито из бюретки точно 40 мл 0,101101-нормального раствора соли Мора¹. По разбавлении полученного раствора водой до 250 мл избыток соли Мора в нем оттитрован 0,103205-нормальным раствором перманганата, которого израсходовано 15,1 мл.

Из этих данных следует, что на восстановление бихромата, содержащегося в 25 мл приготовленного его раствора, израсходовано $0,001 \cdot (40 \cdot 0,101101 - 15,1 \cdot 0,103205) = 0,0024856$ г-экв соли Мора.

Отсюда:

1) в 500 мл приготовленного раствора бихромата содержится:

$$\frac{0,0024856 \cdot 500}{25} = 0,049712 \text{ г-экв хрома}$$

или:

$$0,049712 \cdot 17,34 = 0,8620 \text{ г хрома};$$

2) нормальность раствора бихромата равна:

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,049712 \cdot 1000}{500} \text{ г-экв/л},$$

или, что то же:

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,0024856 \cdot 1000}{25} = 0,099425 \text{ г-экв/л};$$

3) содержание хрома в анализируемом бихромате составит:

$$\frac{0,8620 \cdot 100}{2,5105} = 34,3\%;$$

4) чистого $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в бихромате содержится:

$$\frac{0,049712 \cdot 294,22 \cdot 100}{6 \cdot 2,5105} = 97,1\%.$$

¹ Нормальность раствора соли Мора следует устанавливать или проверять одновременно с анализом бихромата, так как титр этой соли довольно неустойчив.

Кроме анализа бихроматов и хроматов способ обратного титрования соли Мора перманганатом калия широко применяется для анализа и других окислителей, как-то: персульфатов ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и т. п.), солей хлорноватой кислоты (KClO_3 и т. п.) и т. д.

Если вместо соли Мора применять в качестве вспомогательного титрованного раствора щавелевую кислоту, то способом обратного титрования перманганатом калия избытка этой кислоты, прилитой к раствору анализируемого вещества, можно определять также процентное содержание кальция в его солях, MnO_2 — в пиролюзите, Pb_3O_4 — в сурике и т. п.

Задачи и упражнения

1. В мерной колбе емкостью 500 мл растворено 1,8750 г перманганата калия. Определить нормальность и титр этого раствора для реакции: а) в кислой и б) в щелочной среде.

Ответ: а) 0,1187 н. и 0,00375 г/мл; б) 0,07122 н. и 0,00375 г/мл.

2. Чему равен титр 0,0220-нормального раствора KMnO_4 : а) по щавелевой кислоте ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), б) по железу (Fe) и в) по перекиси водорода (H_2O_2)?

Ответ: а) 0,0009904 г/мл, б) 0,001228 г/мл и в) 0,000371 г/мл.

3. Образец железной проволоки в количестве 0,1400 г растворен в серной кислоте (без доступа воздуха) и на титрование полученного при этом раствора FeSO_4 израсходовано 24,4 мл 0,11025-нормального раствора KMnO_4 . Определить процентное содержание железа в проволоке.

Ответ: 99,15%.

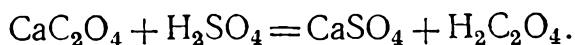
4. Определить процентное содержание FeSO_4 в техническом железном купоросе ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), если навеска его в количестве 5,7700 г растворена в мерной колбе емкостью 250 мл и на 25 мл полученного при этом раствора израсходовано 19,34 мл KMnO_4 , титр которого равен 0,00310 г/мл.

Ответ: 50,0%.

5. 0,2133 г железной руды растворены в соляной кислоте, а железо в этом растворе восстановлено до Fe^{2+} и затем оттитровано 0,117-нормальным раствором KMnO_4 , которого при этом титровании израсходовано 17,2 мл. Определить процентное содержание железа в руде.

Ответ: 50,4%.

6. К 20 мл раствора CaCl_2 прилит избыток раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпавший осадок CaC_2O_4 отфильтрован, промыт и обработан разбавленной серной кислотой:



Освободившаяся при этом щавелевая кислота оттитрована 0,1-нормальным раствором KMnO_4 , которого израсходовано 24,5 мл. Определить титр и нормальность раствора CaCl_2 .

Ответ: 0,1225 н. и 0,01359 г/мл.

7. 0,2000 г руды, содержащей MnO_2 , обработаны избытком смеси растворов щавелевой и серной кислот; раствора щавелевой кислоты при этом взято 25,0 мл. Затем не вошедший в реакцию избыток $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитрован 0,0200-нормальным раствором KMnO_4 , которого израсходовано 20,0 мл. Подсчитать процентное содержание марганца в руде, если известно, что на 25,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ расходуется 45,0 мл указанного раствора KMnO_4 .

Ответ: 6,9%.

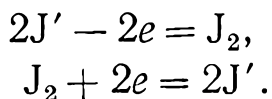
8. 2,000 г руды, содержащей Cr_2O_3 , растворены в серной кислоте, после чего содержащийся в растворе хром окислен (надсерноокислым аммонием) до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. После удаления (кипячением) из этого раствора окислителя (надсерноокислого аммония) раствор перенесен в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавлен до метки водой. К 20 мл полученного раствора бихромата прилито

25 мл раствора FeSO_4 и избыток последнего оттитрован 0,04500-нормальным раствором KMnO_4 . Определить процентное содержание хрома в руде, если на 25 мл раствора FeSO_4 расходуется 35,0 мл указанного титрованного раствора KMnO_4 , а на титрование избытка FeSO_4 , прилитого к 20 мл раствора окисленной руды, израсходовано 15,0 мл KMnO_4 .
Ответ: 3,9%.

2. ЙОДОМЕТРИЯ

§ 33. Характеристика метода йодометрии

1. Сущность метода йодометрии. Объемный метод анализа йодометрическим способом основан на реакциях окисления йод-ионов до свободного йода или, наоборот, восстановления свободного йода до йод-ионов:



Раствор йода, как известно, в присутствии крахмала приобретает интенсивно синюю окраску. Следовательно, если к раствору какого-либо восстановителя постепенно приливать раствор йода, то по окончании реакции между йодом и восстановителем, т. е. в эквивалентной их точке, этот раствор в присутствии крахмала приобретает исчезающую синюю окраску. Наоборот, если производить постепенное добавление восстановителя к раствору йода, то в присутствии крахмала момент эквивалентности может быть обнаружен по исчезновению синей окраски раствора.

Таким образом, при йодометрических методах объемного анализа в качестве рабочих растворов должны служить: для определения восстановителей — раствор йода, а для определения окислителей — раствор йодистого калия¹.

2. Определение восстановителей. Титрованный раствор йода более устойчив, чем раствор перманганата калия, и приготовление этого раствора особых затруднений не представляет. Кроме того, при титровании восстановителей раствором йода, в отличие от титрования раствором перманганата, точка эквивалентности довольно легко обнаруживается в нейтральной и слабощелочной среде. Поэтому в практике объемного анализа йодометрическое определение восстановителей имеет довольно широкое распространение, в особенности для тех случаев, когда окисление анализируемого вещества протекает в слабощелочной или нейтральной среде. Однако в связи с тем, что окислительный потенциал йода недостаточно высок (+0,5345 в, см. приложение, табл. 8), круг восстановителей, количественное определение которых можно производить йодометрическим путем, ограничен. К числу таких восстановителей практически относятся: сернистая, сероводородная и мышьяковистая кислоты и их соли, соли трехокиси сурьмы и закиси олова.

¹ Практически раствор йодистого калия в качестве титрованного раствора не применяется (см. ниже, стр. 523).

Определение восстановителей методом йодометрии производится или непосредственным титрованием их раствором йода, или же, чаще всего, способом обратного титрования, т. е. оттитровывания избытка раствора йода, прилитого к восстановителю. Необходимость применения способа обратного титрования вызывается тем обстоятельством, что в случае восстановителей с невысоким потенциалом реакция между этими восстановителями и йодом протекает с незначительной скоростью и между свободным йодом и его ионами устанавливается равновесие, не позволяющее восстановление анализируемого вещества довести до конца в точке эквивалентности. При наличии же в растворе избытка йода реакция между ним и восстановителем практически доходит до конца и завершается почти мгновенно.

3. Определение окислителей. При количественном определении окислителей йодометрическим путем раствор йодистого калия в качестве рабочего раствора не применяется, так как титровать окислители этим раствором не представляется возможным. Это объясняется тем, что:

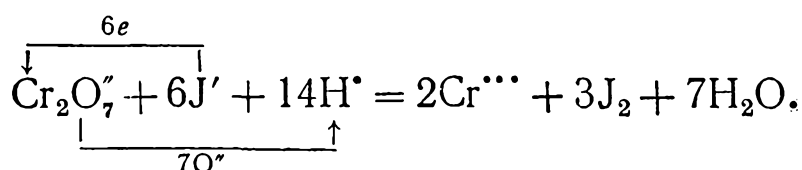
1) так же, как и в случае определения восстановителей йодом, между йод-ионами и продуктами его восстановления устанавливается при титровании подвижное равновесие, в результате чего окислительно-восстановительный процесс здесь дойдет до конца только лишь при избытке йод-ионов, т. е. когда раствор в значительной степени перетитрован;

2) для этого процесса не имеется соответствующих индикаторов, вследствие чего обнаружить эквивалентную точку при титровании невозможно и

3) раствор йодистого калия очень неустойчив и уже на воздухе легко подвергается окислению ($4KJ + O_2 + 2H_2O = 2J_2 + 4KOH$).

Однако если к раствору окислителя добавить избыток нетитрованного раствора йодистого калия, то окислитель при этом выделит из KJ строго эквивалентное количество свободного йода, титрование которого раствором соответствующего восстановителя в присутствии крахмала дает возможность точно определить и содержание окислителя в анализируемом растворе.

Так, например, если к кислому раствору бихромата калия прилить избыток йодистого калия, то $Cr_2O_7^{2-}$ -ионы восстановятся йод-ионами до трехвалентного хрома, выделив при этом строго эквивалентное количество свободного йода:

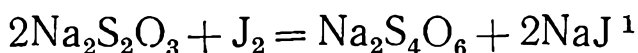


Оттитровав выделившийся J_2 соответствующим восстановителем, по расходу последнего, нетрудно уже подсчитать и количество хрома в исследуемом растворе.

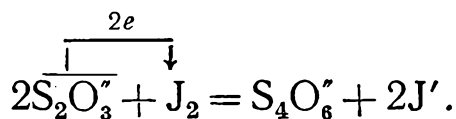
Таким образом, используя йодистый калий не в качестве титрованного, а в качестве вспомогательного раствора и оттитровывая соответствующим восстановителем выделившийся при этом свободный йод (заместитель), можно легко производить анализ и окислителей йодометрическим путем. Этот путь анализа довольно широко используется для определения «активного» хлора в хлорной извести, брома — в природных водах, хрома — в хроматах и бихроматах, меди — в ее окисных солях, рудах и сплавах, свинца — в сурике и двуокиси свинца, ванадия, сурьмы, селена и теллура — в соответствующих им окисных соединениях, марганца — в его соединениях и т. п.

4. Ошибка метода йодометрии. Объективная ошибка метода йодометрии определяется ошибкой титрования O_T , выраженной уравнением 31.

5. Рабочие растворы. Для титрования йода как заместителя (при определении окислителей) и для обратного титрования его (при определении восстановителей) в качестве рабочего раствора служит раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который окисляется при этом в тетраиновоокислый натрий довольно легко, количественно и без побочных процессов:



или в ионной форме:

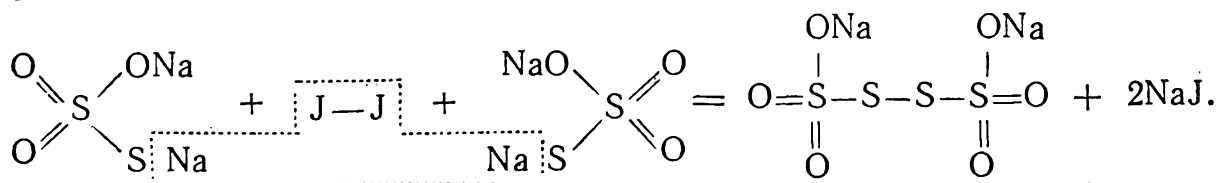


Примечание. Казалось бы, что титрованный раствор тиосульфата может служить для количественного определения окислителей и без применения вспомогательного раствора КJ. Однако химическое взаимодействие между тиосульфатом и подавляющим большинством окислителей (KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. п.) протекает, как правило, с возникновением ряда побочных реакций, которые будут искажать результаты количественного определения окислителя по объему израсходованного тиосульфата. С йодом же тиосульфат-ионы взаимодействуют без побочных процессов, что и обеспечивает полную надежность результатов анализа.

Как уже отмечалось выше (стр. 522), при прямом титровании восстановителей йодометрическим путем в качестве рабочего раствора применяется раствор йода.

Таким образом, практически рабочими растворами при йодометрических определениях служат: *раствор тиосульфата* — для определения окислителей и для обратного титрования восстановителей и *раствор йода* — для прямого титрования восстановителей.

¹ С точки зрения изменения структурного строения молекулы тиосульфата натрия эту реакцию можно представить в следующем виде:



§ 34. Приготовление и установка титра рабочих растворов тиосульфата и йода

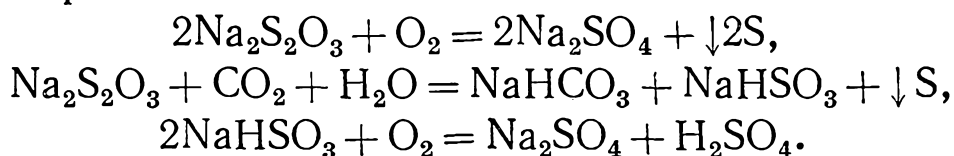
1. Приготовление раствора тиосульфата. Грамм-эквивалентный вес тиосульфата определяется по его реакции с йодом. Из этой реакции следует (см. стр. 524), что 2 частицы тиосульфата, взаимодействуя с двумя атомами йода, отдают 2 электрона. Следовательно, по отношению к йоду $S_2O_3^{2-}$ -ионы одновалентны и грамм-эквивалент тиосульфата равен его молекулярному весу, т. е. $\mathcal{E}_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248,21 \text{ г}$.

Приготовить титрованный раствор тиосульфата по его навеске не представляется возможным, так как кристаллы $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ на воздухе очень легко выветриваются, вследствие чего состав их не будет точно соответствовать формуле $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Получить же химически чистый безводный тиосульфат чрезвычайно трудно, так как при обезвоживании он легко подвергается разложению.

Поэтому для получения раствора $Na_2S_2O_3$ заданной нормальности навеску кристаллического тиосульфата берут несколько больше теоретически вычисленной, а затем устанавливают титр приготовленного раствора по какому-либо окислителю с заранее известным титром.

Так, например, если предназначенный для титрования окислитель имеет нормальность 0,1 г-экв/л, то навеску тиосульфата берут из расчета около 2,5 г на каждые 100 мл приготовляемого его раствора.

Тиосульфат в водных растворах с течением времени разлагается кислородом и углекислотой, находящимися в растворе, с выделением серы:



Наиболее значительному разложению тиосульфат подвергается под действием микроорганизмов и в особенности под влиянием света. В целях получения раствора тиосульфата более устойчивым растворение его производится в свежeproкипяченной, а затем охлажденной воде, к которой добавляется около 0,4 — 0,5% (по отношению к тиосульфату) соды. Кроме того, приготовленный раствор тиосульфата хранят в бутылках из темного стекла или обернутых темной бумагой, и пробка, закрывающая бутылку, снабжается трубкой, заполненной стеклянной ватой (для предохранения раствора от пыли воздуха).

Титр раствора тиосульфата устанавливается, как правило, при помощи титрованных растворов бихромата или перманганата.

Примечание. Иногда для установки титра тиосульфата применяется химически чистый йод, который получается возгонкой технического йода и растворяется в растворе йодистого калия. Однако получение химически чистого йода и его точной навески сопряжено с некоторыми трудностями и значительной

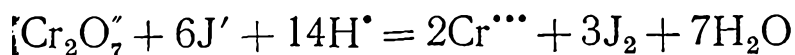
затратой времени. Вследствие этого раствор йода с приготовленным титром для установления титра тиосульфата практически применяется редко. Очистка йода возгонкой производится следующим образом. В высокий стаканчик насыпают технический йод, прибавляют к нему несколько кристалликов йодистого калия (для связывания могущего присутствовать в нем брома: $2KJ + Br_2 = J_2 + 2KBr$), накрывают стаканчик часовым стеклом и помещают его на песчаную баню. Часовое стекло снаружи охлаждается фильтровальной бумагой, смоченной холодной водой. При осторожном нагревании водяной бани йод возгоняется и осаждается на часовом стекле в виде чешуйчатых кристаллов, которые собираются и хранятся в бюксе или склянке с притертой пробкой. Для приготовления титрованного раствора йода по точной навеске взвешивание его производится в закрытых ампулах, так как при взвешивании и растворении он вследствие своей летучести будет теряться.

2. Приготовление раствора крахмала. В качестве индикатора, при йодометрических определениях служит раствор крахмала, который йодом адсорбируется с образованием темно-синей окраски. Для приготовления этого индикатора отвешивают около 0,5 — 1,0 г крахмала, тщательно растирают их в стакане с небольшим количеством холодной воды и полученную смесь постепенно приливают при помешивании к 100 мл нагретой до кипения воды. Затем полученный раствор крахмала 2 — 3 мин. кипятят, после чего он готов к употреблению. В связи с тем, что раствор крахмала легко разлагается различными микроорганизмами, хранить его следует в колбе, закрытой ватой. Кроме того, для этой же цели при приготовлении раствора крахмала к нему рекомендуется добавить около 1 г (на 100 мл) салициловой кислоты или хлористого цинка.

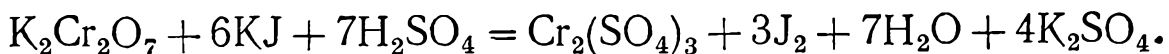
Признаком хорошего раствора крахмала должны служить: отсутствие в нем каких бы то ни было комочков и образование ясной и четкой синей окраски с 2 — 3 каплями 0,01-нормального раствора йода.

Крахмал добавляется к титруемому раствору в количестве 2 — 3 мл. При этом приливать его следует не перед началом, а перед концом титрования.

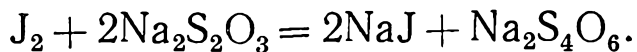
3. Установка титра тиосульфата по бихромату. Выше было отмечено (стр. 524), что в связи с возникновением побочных реакций непосредственное титрование окислителей тиосульфатом не производится, а используется для этого вспомогательный раствор йодистого калия и титруется заместитель окислителя — выделившийся свободный йод. Поэтому установка титра тиосульфата по бихромату производится также через йодистый калий. Реакция между бихромат- и йод-ионами протекает по следующему уравнению:



или в молекулярной форме:



При титровании же йода тиосульфатом реакция протекает следующим образом:



Отсюда следует, что если известен титр бихромата калия, то

через свободный йод, выделившийся при окислении КJ, можно определить и титр тиосульфата натрия.

Титрованный раствор бихромата готовится по точной навеске из химически чистого двуххромовокислого калия¹ или же титр его устанавливается по перманганату (см. стр. 520).

Порядок титрования. Отмеривают цилиндром около 15—20 мл 10-процентного раствора КJ и переносят их в коническую колбу. Затем приливают сюда 15—20 мл 20-процентного раствора серной кислоты и точно отмеренный пипеткой или бюреткой объем (20 или 25 мл) титрованного раствора $K_2Cr_2O_7$. Затем для завершения реакции дают полученной смеси постоять 3—5 мин., после чего прибавляют к ней 100—150 мл воды и титруют приготовленным раствором тиосульфата. Вначале титрование производится без индикатора, и только после того как окраска раствора примет светло-желтый цвет, к титруемому раствору добавляют 2—3 мл крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора. При этом следует иметь в виду, что Cr^{+++} -ионы, образующиеся в результате восстановления шестивалентного хрома, имеют зеленоватую окраску, вследствие чего в эквивалентной точке раствор будет не бесцветным, а зеленоватым.

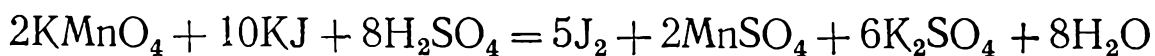
Пример. Взято для титрования 20 мл 0,099616-нормального раствора $K_2Cr_2O_7$, на которые при титровании его заместителя (свободного йода) израсходовано 19,2 мл приготовленного раствора тиосульфата. Отсюда определяется нормальность и титр последнего:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{20 \cdot 0,099616}{19,2} = 0,103767 \text{ г-экв/л},$$

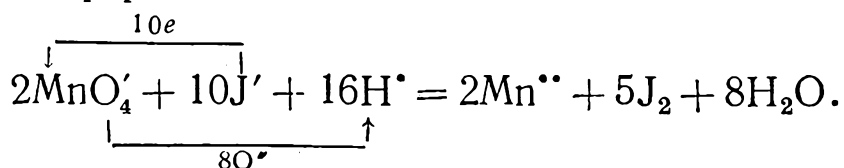
$$T_{Na_2S_2O_3} = 0,103767 \cdot 0,15813 = 0,016409 \text{ г/мл}^2.$$

4. Установка титра тиосульфата по перманганату. Титр раствора $Na_2S_2O_3$ по $KMnO_4$ устанавливается точно так же, как и по бихромату. Для этого в коническую колбу емкостью 400—500 мл приливают последовательно: 15—20 мл 10-процентного раствора КJ, 15—20 мл 20-процентного раствора H_2SO_4 и точно отмеренный (20 или 25 мл) объем раствора $KMnO_4$ с установленным титром.

Взаимодействие $KMnO_4$ с КJ протекает по следующему уравнению:



или в ионной форме:



¹ Химически чистый $K_2Cr_2O_7$ готовится из технического бихромата калия двукратной перекристаллизацией его из горячего водного раствора и высушиванием полученных кристаллов в сушильном шкафу при температуре 150—200° С. Растворимость $K_2Cr_2O_7$ в зависимости от температуры приведена на рисунке 58.

² Молекулярный и грамм-эквивалентный вес $Na_2S_2O_3$ (по йоду) равен 158,13.

Через 3 — 5 мин. полученную смесь разбавляют 100 — 150 мл воды и титруют приготовленным раствором тиосульфата. Титрование производится вначале без индикатора и только после того, как титруемый раствор приобретает светло-желтую окраску, приливают к нему 2 — 3 мл крахмала и дотитровывают его до исчезновения синей окраски.

Пример. На 25 мл перманганата, нормальность которого равна 0,103205 г-экв/л, израсходовано при титровании 24,9 мл приготовленного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Отсюда нормальность и титр тиосульфата определяется:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{25 \cdot 0,103205}{24,9} = 0,103643 \text{ г-экв/л},$$

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,103643 \cdot 0,15813 = 0,01640 \text{ г/мл}.$$

5. Приготовление и установка титра 0,1-нормального рабочего раствора йода. В плоскодонную колбу или склянку емкостью 1000 мл помещают около 20 — 25 г чистого йодистого калия и растворяют в 50 — 60 мл воды. Затем прибавляют сюда около 12,7 г технического йода¹ и после его растворения доливают колбу (склянку) до 1 л водой.

Полученный раствор ($\text{KJ} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{KJ}_3$) титруют раствором тиосульфата в присутствии 2 — 3 мл крахмала, который приливают к титруемому раствору после того, как он приобретет светло-желтую окраску. В эквивалентной точке раствор обесцвечивается полностью. Нормальность и титр раствора йода вычисляются по уравнениям:

$$N_{\text{J}_2} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{J}_2}} \text{ г-экв/л},$$

$$T_{\text{J}_2} = 0,12692 \cdot N_{\text{J}_2} \text{ г/мл},$$

где $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем израсходованного раствора тиосульфата при титровании;

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — нормальность раствора тиосульфата;

V_{J_2} — объем взятого для титрования приготовленного раствора йода.

§ 35. Примеры объемного анализа йодометрическим методом

В связи с тем, что йодометрический метод объемного анализа чаще всего применяется для определения окислителей, и реже — для определения восстановителей, рассмотрим методику анализа двух технических продуктов (хлорной извести и сульфата меди), обладающих по отношению к йод-ионам окислительными свойствами, и одного продукта (сульфида натрия), обладающего восстановительными свойствами по отношению к свободному йоду.

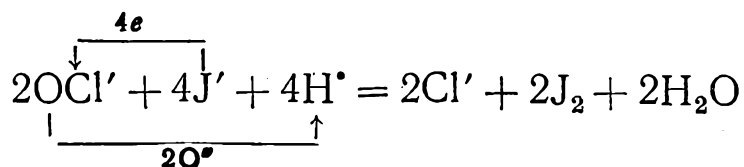
¹ Для более точных определений технический йод рекомендуется очистить возгонкой (см. стр. 525, примечание).

1. Определение содержания активного хлора в хлорной извести¹. Качество хлорной извести оценивается по количеству (в процентах) содержащегося в ней так называемого активного хлора, т. е. того хлора, который выделяется при разложении гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ соляной кислотой, так как только этот хлор обладает белящими свойствами²:

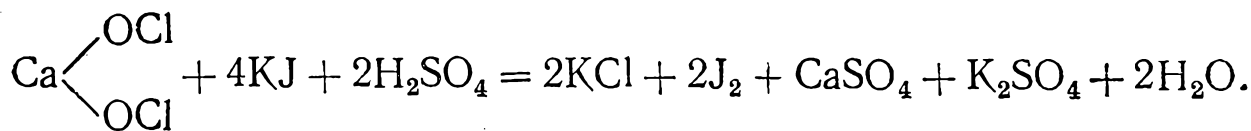


Из этого уравнения реакции видно, что при взаимодействии 1 моля гипохлорита кальция с 4 молями соляной кислоты выделяется 4 г-а (2 моля) активного хлора, из которых 2 г-а — за счет разложения $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и 2 г-а — за счет окисления хлор-ионов соляной кислоты. Следовательно, при разложении гипохлорита кальция соляной кислотой фактически активного хлора образуется вдвое больше, чем его содержится в самом гипохлорите.

При взаимодействии гипохлорита кальция с йодистым калием в кислой среде весь хлор его восстанавливается до хлор-ионов, выделяя при этом строго эквивалентное количество свободного йода:



или:



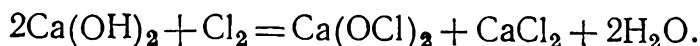
Отсюда следует, что 4 г-а свободного йода, выделившегося при реакции, эквивалентны 1 г-мол гипохлорита кальция, содержащегося в хлорной извести, или, что то же, 2 г-а содержащегося в гипохлорите хлора, а следовательно, 4 г-а активного хлора, фактически выделяющегося при разложении 1 г-мол $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Следовательно, окислительные грамм-эквивалентные веса хлора в гипохлорите и гипохлорита определяются:

$$\mathcal{E}_{\text{Cl}} = \frac{35,46}{2} = 17,73 \text{ г},$$

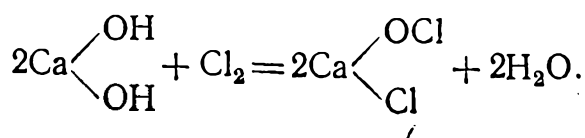
$$\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OCl})_2} = \frac{142,98}{4} = 35,76 \text{ г}.$$

¹ Хлорная известь в быту называется обычно белильной известью.

² Кроме гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, хлорная известь содержит в своем составе примерно такое же количество (в молях) хлорида кальция CaCl_2 :



Поэтому хлорной извести иногда приписывают формулу смешанной соли хлористого и хлорноватистокислого кальция — $\text{CaCl}(\text{OCl})$:



Ход анализа. Около 2,2 г хлорной извести растирают в ступке с небольшим количеством воды до получения однородной, без комочков, массы.

Полученную смесь переносят без потерь в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают колбу до метки водой и тщательно перемешивают.

После того как содержимое колбы приобретет вид однородной суспензии, отбирают этой суспензии 25 мл и переносят их в коническую колбу емкостью 200—250 мл. Затем добавляют сюда 10—15 мл 20-процентного раствора КJ и 15—20 мл 20-процентной серной кислоты, тщательно перемешивают и выделившийся йод титруют 0,1-нормальным раствором тиосульфата.

Пример. Взята навеска хлорной извести 1,2115 г и из нее приготовлено 250 мл суспензии. 25 мл этой суспензии перенесено в коническую колбу, добавлено 15 мл 20-процентного раствора КJ и 20 мл 20-процентной серной кислоты. При титровании выделившегося йода израсходовано 23,2 мл 0,103767-нормального раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (см. стр. 527).

Отсюда содержание активного хлора в приготовленном растворе хлорной извести определится:

$$N_{\text{Cl}} = \frac{23,2 \cdot 0,103767}{25} = 0,096296 \text{ г-экв/л.}$$

Следовательно, в 250 мл приготовленного раствора извести, или, что то же, во взятой ее навеске, содержится активного хлора:

$$\frac{0,096296 \cdot 17,73 \cdot 250}{1000} = 0,42683 \text{ г}$$

или:

$$\frac{0,42683 \cdot 100}{1,2115} = 35,2\%.$$

Таким образом, активного хлора в анализируемой извести содержится 35,2%. Это количество активного хлора соответствует наличию гипохлорита кальция в извести:

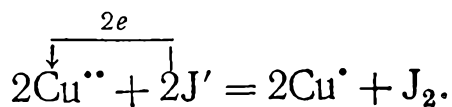
$$\frac{0,096296 \cdot 35,75 \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 1,2115} = 71,0\% \text{Ca(OCl)}_2.$$

Остальные 29,0% в извести составляют хлористый кальций и примеси.

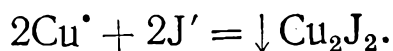
2. Определение меди в медном купоросе¹. Определение меди методом йодометрии широко используется в практике анализа различного рода руд, сплавов, солей меди и других продуктов производства. Этот метод основан на химическом взаимодействии

¹ Медный купорос и другие растворимые соединения меди находят широкое применение в качестве средств борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, для консервирования дерева, для изготовления некоторых минеральных красок, в гальванотехнике и т. д.

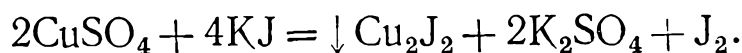
ионов двухвалентной меди с йод-ионами, при котором первые восстанавливаются до одновалентной меди с выделением эквивалентного количества свободного йода:



Восстановившиеся при этом ионы одновалентной меди с йод-ионами образуют осадок йодистой меди:



В молекулярной форме эта реакция примет следующий вид:



Из уравнения электронного перехода этой реакции следует, что каждый йод-ион окисляет один атом меди. Следовательно, грамм-эквивалентный вес меди в подобного рода реакциях равен ее атомному весу, т. е. 63,54 г. Если же подсчет содержания меди производить на ее соединения (CuSO_4 , CuO и т. п.), то грамм-эквивалентный вес этих соединений будет равен их молекулярному весу.

Хотя при взаимодействии йод-ионов с ионами меди водородные ионы в реакции не участвуют, однако для предупреждения гидролиза солей меди восстановление их необходимо проводить в слабокислой среде.

Ход анализа. Навеску медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (мол. вес = 249,72) растворяют в определенном объеме воды, подкисленной уксусной или серной кислотой, после чего отбирают пипеткой 20 или 25 мл полученного раствора в коническую колбу и приливают к нему избыток йодистого калия. После завершения реакции (через 5—7 мин.) выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до перехода окраски раствора из синей в светло-желтую, которая должна сохраняться в течение 10—15 мин.

Если раствор медного купороса готовится в мерной колбе емкостью 250 мл и титрование его производится 0,1-нормальным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то навеску его следует брать в количестве

$$\frac{249,72 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} \approx 6,25 \text{ г.}$$

Пример. Навеска медного купороса в количестве 6,3409 г перенесена в мерную колбу емкостью 250 мл и растворена в 100—150 мл воды, к которой добавлено около 15 мл 20-процентной уксусной кислоты¹. После растворения медного купороса раствор доведен до метки водой и тщательно перемешан. Затем перенесено пипеткой 25 мл этого раствора в коническую колбу, добавлено

¹ Вместо уксусной кислоты можно взять такое же количество 10-процентной серной кислоты.

к ним 20 мл 10-процентного раствора йодистого калия. Через 5 мин. выделившийся при этом свободный йод оттитрован 0,103210-нормальным раствором тиосульфата натрия¹, которого израсходовалось 24,5 мл.

Следовательно, 250 мл приготовленного раствора медного купороса, а значит и взятая навеска его (6,3409 г) потребует

$$\frac{24,5 \cdot 0,103210 \cdot 250}{25} = 252,86 \text{ мл строго } 0,1 \text{ н. } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$$

1 мл такого раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эквивалентен 0,006354 г Cu или 0,024972 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Отсюда содержание меди и соответственно кристаллической сернокислой меди в анализируемом медном купоросе определится:

$$\frac{252,86 \cdot 0,006354 \cdot 100}{6,3409} = 25,3\% \text{ Cu}$$

или

$$\frac{252,86 \cdot 0,024972 \cdot 100}{6,3409} = 99,6\% \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}.$$

Примечание. Подсчет содержания Cu и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в медном купоросе можно произвести также следующим образом (аналогично предыдущим примерам). Из полученных данных анализа нормальность приготовленного раствора сернокислой меди равна:

$$N_{\text{CuSO}_4} = \frac{24,5 \cdot 0,103210}{25} = 0,101144 \text{ г-экв/л.}$$

Следовательно, в 250 мл этого раствора, а значит, и во всей навеске медного купороса содержится:

$$\frac{63,54 \cdot 0,101144 \cdot 250}{1000} = 1,6067 \text{ г Cu}$$

или:

$$\frac{249,72 \cdot 0,101144 \cdot 250}{1000} = 6,3145 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}.$$

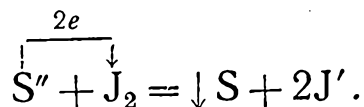
Это составит:

$$\frac{1,6067 \cdot 100}{6,3409} = 25,3\% \text{ Cu}$$

или:

$$\frac{6,3145 \cdot 100}{6,3409} = 99,6\% \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}.$$

3. Определение Na_2S в техническом сернистом натрие (плавленом)². Определение сульфид-ионов йодометрическим путем основано на реакции окисления их до свободной серы:



¹ Не следует забывать, что крахмал к титруемому раствору добавляется не перед началом титрования, а перед окончанием его, когда раствор приобретет желтую окраску.

² Сернистый натрий служит сырьем для производства сернистых красителей, применяется в кожевенной промышленности для удаления волос с кожи, в химической промышленности для производства тиосульфата, при флотационных процессах и т. д.

Отсюда следует, что грамм-эквивалентный вес Na_2S равен половине его молекулярного веса, т. е. 39,03 г, а титр строго 0,1-нормального раствора Na_2S равен 0,003903 г/мл.

Ход анализа. Берут около 1 г измельченного сульфида натрия, растворяют его в мерной колбе емкостью 250 мл и 20 или 25 мл полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу.

Затем к раствору Na_2S в конической колбе приливают избыток титрованного раствора йода и около 8—10 мл 10-процентного раствора соляной кислоты. После этого избыток йода оттитровывают тиосульфатом натрия. Перед титрованием к выделившемуся в конической колбе йоду прибавляют около 1 г бикарбоната натрия ($\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), так как имеющаяся здесь свободная соляная кислота при титровании может вызвать побочные реакции, которые будут искажать результаты анализа.

Пример. Из навески 0,9323 г сернистого натрия приготовлено в мерной колбе 250 мл его раствора и 25 мл этого раствора пипеткой перенесено в коническую колбу. Затем прибавлено сюда точно 40 мл (из бюретки) 0,1-нормального раствора йода, 10 мл 10-процентного раствора HCl , около 1 г NaHCO_3 и после прекращения выделения пузырьков CO_2 избыток йода оттитрован 0,1-нормальным раствором тиосульфата; израсходовано последнего 24,6 мл. Установленные заранее нормальности: тиосульфата — 0,103767 (см. стр. 527) и йода — 0,101024; титр Na_2S равен 0,003903 г/мл (см. выше).

Из этих данных следует:

1) на окисление Na_2S , содержащегося в 25 мл приготовленного раствора сульфида натрия, израсходовалось строго 0,1-нормального раствора йода:

$$(40 \cdot 0,101024 - 24,6 \cdot 0,103767) = 14,88 \text{ мл};$$

2) в 250 мл анализируемого раствора сернистого натрия, а следовательно, и во взятой его навеске содержится

$$\frac{14,88 \cdot 0,003903 \cdot 250}{25} = 0,5808 \text{ г } \text{Na}_2\text{S},$$

что составит к взятой навеске (0,9323 г)

$$\frac{0,5808 \cdot 100}{0,9323} = 62,3\%.$$

Таким образом, содержание Na_2S в анализируемом продукте равно 62,3%.

Задачи и упражнения

1. Определить процентное содержание Na_2SO_3 в техническом сульфите натрия, если на навеску ее в количестве 0,1450 г израсходовано при титровании 20,2 мл 0,1-нормального раствора J_2 .

Ответ: 87,76%.

2. Бихромат калия в количестве 0,1224 г выделил из раствора КJ такое количество йода, на которое затрачено 24,5 мл раствора тиосульфата. Определить нормальность тиосульфата и титр его по йоду.

Ответ: 0,102 н. и 0,01428 г/мл.

3. К 25,0 мл хлорной воды прилит избыток раствора КJ и H_2SO_4 и выделившийся при этом йод оттитрован 0,1100-нормальным раствором тиосульфата, которого израсходовано 20,1 мл. Определить содержание хлора в хлорной воде.

Ответ: 3,14 г/л.

4. К 25 мл сероводородной воды прибавлено 50,0 мл 0,0196-нормального раствора йода, после чего не вошедший в реакцию йод оттитрован 0,0204-нормальным раствором тиосульфата, которого израсходовано 11,0 мл. Определить содержание H_2S в сероводородной воде.

Ответ: 0,515 г/л.

5. К 25 мл раствора бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавлен избыток раствора КJ и H_2SO_4 и на титрование выделившегося при этом йода израсходовано 30 мл 0,1-нормального раствора тиосульфата. Определить содержание $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 1 л раствора бихромата.

Ответ: 5,88 г/л.

6. Навеска белильной извести в количестве 0,2607 г растворена в воде и обработана раствором йодистого калия в кислой среде. На титрование выделившегося при этом йода израсходовано 25,95 мл тиосульфата натрия, титр которого равен 0,02487 г/мл. Определить содержание активного хлора в белильной извести.

Ответ: 35,4%.

7. Навеска белильной извести в количестве 6,7168 г растворена в мерной колбе емкостью 500 мл и 25 мл этого раствора (суспензии) обработаны раствором КJ и HCl . Выделившийся при этом йод оттитрован 0,04941-нормальным раствором тиосульфата, которого израсходовано 35,5 мл. Определить содержание активного хлора в белильной извести.

Ответ: 18,5%.

ГЛАВА VII

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Под техническим анализом понимается анализ различного рода сырья и продуктов его переработки применительно к тем требованиям и запросам, которые предъявляются к их составу для данных целей потребления и условий производства. Так, например, вода, идущая на питание паровых котлов, анализируется главным образом на содержание в ней бикарбонатов кальция и магния, а также солей, дающих при кипячении воды кислую реакцию (MgCl_2 и т. п.), так как эти примеси в воде оказывают наиболее вредное влияние на паровые котлы, а именно: бикарбонаты образуют накипь на стенках котлов, а соли с кислой реакцией вызывают их коррозию. Если же вода применяется для питьевых и пищевых целей, то она контролируется на запах, цветность, мутность и в особенности на содержание могущих быть в ней вредных для организма примесей (солей ртути, бария, мышьяка, цинка, свинца и т. п.); к воде, идущей для производства красителей и на крашение тканей, предъявляются иные требования, в соответствии с которыми и производится ее технический анализ, и т. д.

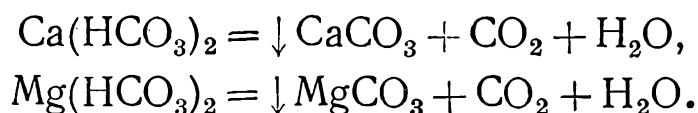
Технический анализ осуществляется теми же способами, которые изучает аналитическая химия, с той лишь разницей, что при

техническом анализе анализируемое вещество довольно часто требует специальной предварительной обработки (растворения, удаления посторонних, мешающих данному определению примесей, окисления определяемого элемента и т. п.).

Детальное изучение приемов технического анализа является предметом подготовки специалистов соответствующего профиля. Однако знание некоторых приемов технического, в особенности агрохимического анализа, необходимы также и учителю биологии и химии. Остановимся на важнейших (по значимости) и наиболее простых (по выполнению) определениях технического анализа воды, почвы, фосфорных и известковых удобрений и серы в железном колчедане, так как в своей повседневной работе преподаватель естествознания с этими определениями может сталкиваться наиболее часто.

§ 36. Определение жесткости и окисляемости воды

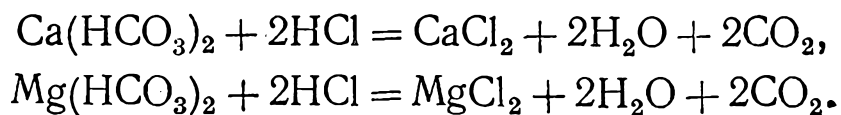
Под жесткостью воды подразумевается содержание в ней растворимых солей щелочноземельных металлов: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 , MgCl_2 , MgSO_4 и CaSO_4 . При этом различают *временную* (устранимую) и *постоянную жесткость* воды. Первая из них определяется содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а вторая – содержанием в ней сернокислых и хлористых солей этих металлов. При кипячении воды растворимые в ней гидрокарбонаты переходят в средние соли и выпадают в осадок:



Таким образом, при кипячении воды временная жесткость ее устраняется. Сумма временной и постоянной жесткости воды составляет ее *общую жесткость*.

Выражается жесткость воды в миллиграмм-эквивалентах на 1 л воды (мг-экв/л).

1. Определение устранимой (временной) жесткости производится непосредственным титрованием 100 – 200 мл воды 0,1-нормальным раствором HCl в присутствии метилоранжа:

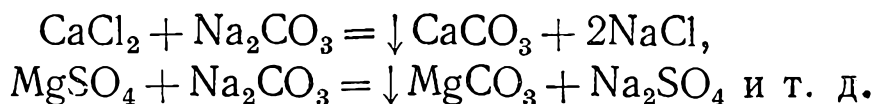


Пример. На 200 мл воды израсходовано при титровании 5,5 мл 0,10150-нормального раствора HCl . Отсюда временная жесткость воды определится:

$$Bp. \text{ ж.} = \frac{5,5 \cdot 0,10150 \cdot 1000}{200} = 2,79 \text{ мг-экв/л.}$$

Это соответствует содержанию в растворе $(2,79 \cdot 20,04) = 56,0$ мг Ca^{++} или $(2,79 \cdot 12,16) = 33,9$ мг Mg^{++} , связанных в соответствующие гидрокарбонаты¹.

2. **Определение общей жесткости воды.** Оттитрованную при определении временной жесткости воду в течение 5—10 мин. кипятят для удаления из нее CO_2 и приливают к ней 50 мл смеси из равных объемов 0,1-нормальных растворов NaOH и Na_2CO_3 и снова кипятят в течение 10 мин. При этом все ионы Ca^{++} и Mg^{++} выпадают в осадок карбонатов:



После этого воду охлаждают, переносят без потерь в мерную колбу емкостью на 500 мл, доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу. Затем отмеривают 200 мл полученного при этом фильтрата и избыток прилитой к ней щелочи оттитровывают 0,1-нормальным раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа.

Разница между количеством добавленной к воде щелочи и количеством соляной кислоты, пошедшей на обратное титрование щелочи, даст общую жесткость воды.

Пример. К 200 мл нейтрализованной по метилоранжу воды прилито 25 мл 0,10962-нормального раствора NaOH и 25 мл 0,11245-нормального раствора Na_2CO_3 .

После кипячения с этой смесью вода разбавлена до 500 мл, отфильтрована и на 200 мл фильтрата израсходовано при титровании 19,05 мл 0,10150-нормального раствора HCl .

Из этих данных следует, что к 500 мл исследуемой воды добавлено $(25 \cdot 0,10962) + (25 \cdot 0,11245) = 5,55175$ мг-экв едкой и углекислой щелочи.

Израсходовано на обратное титрование, т. е. на избыток прилитой к воде щелочи:

$$\frac{19,05 \cdot 0,10150 \cdot 500}{200} = 4,83394 \text{ мг-экв/л HCl}.$$

Следовательно, $(5,55174 - 4,83394) = 0,7178$ мг-экв едкой и углекислой щелочи израсходовалось на осаждение всех ионов Ca^{++} и Mg^{++} , содержащихся в воде. Отсюда общая жесткость воды равна:

$$\text{Об. ж.} = \frac{0,7178 \cdot 1000}{200} = 3,59 \text{ мг-экв/л},$$

а постоянная:

$$\text{Пост. ж.} = (3,59 - 2,79) = 0,80 \text{ мг-экв/л}.$$

¹ 20,04—грамм-эквивалентный вес кальция, а 12,16—грамм-эквивалентный вес магния.

Примечание. Вода, имеющая общую жесткость примерно до 3 мг-экв/л, считается мягкой, от 3 до 6,6 мг-экв/л — умеренно жесткой и свыше 6,5 мг-экв/л — жесткой.

3. Определение окисляемости воды. Под окисляемостью воды понимается количество миллиграммов кислорода, необходимых для окисления органических веществ, растворенных в 1 л воды¹. Таким образом, окисляемость воды служит оценкой ее качества как показателя загрязненности ее органическими веществами; чем выше окисляемость воды, тем хуже ее качество.

Наиболее быстрым окислителем органических веществ, содержащихся в воде, является не молекулярный кислород, а марганцовокислый калий, который практически и используется для определения окисляемости воды. Поэтому при вычислении окисляемости воды титр перманганата калия необходимо всегда выражать по кислороду.

Выражение титра любого окислителя или соответственно восстановителя по кислороду определится из следующего. Грамм-эквивалентный вес кислорода равен $\frac{16}{2} = 8$ г. Это означает, что 1-нормальный раствор окислителя или восстановителя эквивалентен 0,008 г/мл, или, что то же, 8,0 мг/мл активного кислорода (О").

Следовательно, титр раствора любого окислителя или соответственно восстановителя, выраженный в мг кислорода на 1 мл этого раствора, составит:

$$T_{\text{ок-восст/О}''} = 8,0 \cdot N \cdot K,$$

где N — нормальность раствора окислителя (восстановителя),
 K — поправка на эту нормальность.

Окисляемость воды определяется при определенных температурных условиях (в зависимости от требований потребителя) обработкой ее в течение 10 мин. 0,01-нормальным раствором KMnO_4 в присутствии небольшого количества H_2SO_4 . Чаще всего это определение производится или при комнатной температуре (например, при анализе воды для целей молочного производства), или при температуре кипения воды (для питьевых и некоторых других целей).

Методика определения окисляемости. Отмеривают пипеткой точно 100 мл исследуемой воды, переносят ее в коническую колбу емкостью 250—300 мл и добавляют 5 мл 30-процентной серной кислоты. Затем приливают точно 10 мл 0,01-нормального раствора KMnO_4 и перемешивают. Окрашенную перманганатом воду, в зависимости от условий определения ее окисляемости, оставляют стоять в течение 10 мин. при комнатной температуре или же кипятят 10 мин. Затем приливают к ней точно 10 мл 0,01-нормального раствора щавелевой кислоты и не вступивший в реакцию избыток последней оттитровывают 0,01-нормальным раствором KMnO_4 до появления исчезающей в течение 1—2 мин. розовой окраски. Окисляемость воды (A), выраженная в мг кислорода на 1 л (1000 мл) воды, определится:

¹ Иногда окисляемость выражают в граммах на 100 л воды.

$$A = \frac{1000}{100} [(V_{\text{KMnO}_4} + a) \cdot 8,0 N_{\text{KMnO}_4} \cdot K_{\text{KMnO}_4} - 8,0 \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}], \quad (49)$$

где

V_{KMnO_4} —количество миллилитров KMnO_4 , прилитых к 100 мг воды при определении ее окисляемости;

a —количество миллилитров KMnO_4 , пошедших на обратное титрование избытка щавелевой кислоты;

$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ —количество мл щавелевой кислоты, прилитых к воде, после окисления в ней органических веществ;

N_{KMnO_4} и $N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ —нормальность перманганата калия и соответственно щавелевой кислоты, равная 0,01 г-экв/л;

K_{KMnO_4} —поправка на нормальность KMnO_4 , вычисленная по отношению к раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, применяемому при определении окисляемости воды.

Подставляя известные величины в уравнение (49), получим:

$$A = \frac{1000}{100} [(10 + a) \cdot 8,0 \cdot 0,01 \cdot K_{\text{KMnO}_4} - 10,0 \cdot 8,0 \cdot 0,01]$$

или:

$$A = 0,8[(10 + a)K_{\text{KMnO}_4} - 10], \quad (50)$$

или (при условии $V_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ и $N_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$):

$$A = 0,8a', \quad (51)$$

где a' —количество миллилитров строго 0,01-нормального раствора KMnO_4 , пошедшего на обратное титрование избытка щавелевой кислоты.

Пример. К 100 мл воды прилито 10 мл 0,01-нормального раствора KMnO_4 . После 10-минутного кипячения добавлено сюда 10 мл 0,01-нормального раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. На обратное титрование избытка щавелевой кислоты израсходовано 5,6 мл KMnO_4 . При титровании 10 мл 0,01-нормального раствора щавелевой кислоты затрачено 9,6 мл KMnO_4 . Подсчитать окисляемость в мг кислорода на 1 л воды.

Решение. Поправка на нормальность перманганата равна:

$$K_{\text{KMnO}_4} = \frac{10}{9,6} = 1,0417.$$

Подставляя полученные данные в уравнение (50), получим:

$$A = 0,8[(10 + 5,6) \cdot 1,0417 - 10],$$

отсюда:

$$A = 4,96 \text{ мг кислорода на 1 л воды.}$$

Решение вторым способом. При титровании избытка щавелевой кислоты израсходовано строго 0,01-нормального раствора KMnO_4 :

$$\frac{10 \cdot 5,6}{9,6} = 6,2 \text{ мл.}$$

Отсюда окисляемость воды определится (по уравнению 51):

$$A = 0,8 \cdot 6,2 = 4,96 \text{ мг О'' на 1 л Н}_2\text{О.}$$

Для определения качества воды по ее окисляемости на практике довольно часто пользуются следующим ориентировочным способом. В пробирку наливают около 10 мл воды, добавляют к ней 3 капли 0,03-нормального раствора KMnO_4 и оставляют на 20 мин. при комнатной температуре. Если при этом сохраняется малиновая окраска раствора,—вода содержит мало органических примесей и считается вполне удовлетворительной; если окраска становится красноватой,—вода подозрительна на загрязненность органическими веществами, а если вода принимает желто-бурую окраску, то она считается не пригодной для пищевых и питьевых целей.

**§ 37. Определение влажности и кислотности почвы;
расчет дозы извести при известковании почвы**

1. Определение влажности почвы. В высушенный до постоянного веса бюкс помещают образец средней пробы почвы, закрывают его крышкой и взвешивают. После этого бюкс с почвой ставят в раскрытом виде в сушильный шкаф, в течение 6 час. высушивают при температуре 105°C , закрывают крышкой и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Затем бюкс снова ставят на полчаса в сушильный шкаф и по охлаждении вновь взвешивают. Подобное просушивание образца почвы производится до постоянного веса.

Допустим, получены следующие данные:

вес бюкса пустого 10,5417 г
вес бюкса с влажной почвой 30,7425 г

Вес бюкса с почвой после высушивания:

1-е взвешивание 28,0202 г
2-е » 28,0106 г
3-е » 28,0105 г

Из этих данных следует:

навеска влажной почвы $(30,7425 - 10,5417) = 20,2008 \text{ г}$
количество влаги в почве $(30,7425 - 28,0105) = 2,7320 \text{ г}$

Отсюда процентное содержание влаги в почве определится:

$$\frac{2,7320 \cdot 100}{20,2008} = 13,5\%.$$

Определение влажности почвы является необходимым для пересчета результатов анализа ее на сухую почву для выяснения вопросов, связанных с влиянием на содержание влажности почвы различных приемов ее обработки, снегозадержания и т. п.

2. Определение кислотности почвы. Повышенная кислотность почвы вредна для большинства сельскохозяйственных растений. Поэтому контроль почвы на кислотность имеет очень большое значение. В почве различают *активную* и *потенциальную кислотность*.

Активная кислотность почвы (H_a) обуславливается наличием водородных ионов в почвенном растворе и определяется измерением величины рН водных вытяжек из почвы или титрованием этих вытяжек раствором щелочи.

Потенциальная кислотность почвы (H_n) обусловлена наличием поглощенных почвой ионов водорода и алюминия. Потенциальная кислотность подразделяется в свою очередь на *обменную* и *гидролитическую кислотность*.

Обменная кислотность почвы ($H_{об}$) обуславливается наличием в ней поглощенных ионов водорода и алюминия, способных к обмену с катионами нейтральных солей, а следовательно, и к переходу в почвенный раствор при взаимодействии их с этими солями. Определяется обменная кислотность измерением величины рН солевых вытяжек из почвы или титрованием этих вытяжек раствором едкой щелочи в присутствии фенолфталеина.

Гидролитическая кислотность почвы (H_z) обусловлена наличием в ней поглощенных ионов водорода и алюминия, способных к переходу в раствор при взаимодействии с солями сильных оснований и слабых кислот. Определяется гидролитическая кислотность измерением величины рН уксуснокисло-натриевых вытяжек почвы или титрованием этих вытяжек едкой щелочью в присутствии фенолфталеина.

Наиболее надежным показателем нуждаемости почвы в известковании является величина обменной кислотности.

Для определения обменной кислотности берут на техно-химических весах около 100 г образца средней пробы воздушно-сухой почвы и взбалтывают ее в течение 1 часа или настаивают в течение суток с 250 мл 1,0-нормального раствора хлористого калия. Полученную таким образом солевую вытяжку почвы фильтруют через складчатый фильтр, отбирают пипеткой 50 мл фильтрата в коническую колбу, в течение 5 мин. кипятят и, не охлаждая, титруют 0,02-нормальным раствором едкой щелочи.

Содержание обменного водорода и алюминия ($H_{об}$) в почве определяют в миллиграмм-эквивалентах на 1 кг (1000 г) почвы по уравнению:

$$H_{об} = \frac{V \cdot 0,02 \cdot K \cdot 250 \cdot 1000 \cdot 100}{50 \cdot P} \text{ мг-экв/кг}, \quad (52)$$

где V — количество миллилитров 0,02-нормального раствора едкой щелочи, пошедших на титрование 50 мл фильтрата солевой вытяжки;

K — поправка на нормальность едкой щелочи;

P — навеска воздушно-сухой почвы;

250 — количество мл 1,0-нормального раствора KCl, служащих для обменного разложения.

Если для анализа взято точно 100 г почвы ($P = 100$), то указанное уравнение примет следующий, более простой вид:

$$H_{об} = VK \text{ мг-экв/кг.} \quad (52,a)$$

Пример. Приготовлено 250 мл солянокислой вытяжки из 100 г воздушно-сухой почвы. На титрование 50 мл профильтрованной и прокипяченной (в течение 5 мин.) вытяжки израсходовано 17,2 мл 0,02-нормального раствора едкого натра, поправка на нормальность которого равна 1,025. Отсюда обменная кислотность почвы, или, что то же, содержание в ней обменного водорода и алюминия, составит (по уравнению (52,a):

$$H_{об} = 17,2 \cdot 1,025 = 17,65 \text{ мг-экв на 1 кг почвы.}$$

3. Расчет дозы известняка на известкование почвы. Подсчет количества известняка (в тоннах), необходимого для известкования 1 гектара почвы, производится следующим образом:

1 мг-экв водорода или алюминия соответствует 50 мг известняка (мол. вес $\text{CaCO}_3 = 100,0$)¹. Вес 1 гектара пахотного слоя принимается равным 3 миллионам ($3 \cdot 10^6$) кг. Следовательно, если обменная кислотность 1 кг почвы равна $H_{об}$ мг-экв, то кислотность 1 гектара ее равна $3 \cdot 10^6 \cdot H_{об}$ мг-экв. Для нейтрализации этой кислотности потребуется $3 \cdot 10^6 \cdot 50 \cdot H_{об}$ мг известняка. Переводя миллиграммы CaCO_3 в тоннах на 1 гектар почвы:

$$G = \frac{3 \cdot 10^6 \cdot 50 \cdot H_{об}}{10^9} = 0,15 \cdot H_{об} \text{ т.} \quad (53)$$

Как показывает опыт, однократная обработка почвы раствором хлористого калия не извлекает из нее всего обменного водорода и алюминия. Поэтому при практическом расчете дозы известка на известкование почвы в указанное уравнение вводится поправочный коэффициент 1,75 на неполноту вытеснений водорода и алюминия из почвы при однократной ее обработке соевым раствором. Отсюда расчетная формула для определения потребного количества CaCO_3 на известкование почвы примет следующий вид:

$$G = 0,15 \cdot 1,75 H_{об} \quad (53,a)$$

или:

$$G = 0,2625 H_{об} \text{ т на 1 га пахотного слоя.} \quad (53,b)$$

Так, например, при обменной кислотности, равной 17,65 мг-экв/кг, потребуется при известковании:

$$0,2625 \cdot 17,65 = 4,63 \text{ т } \text{CaCO}_3 \text{ на 1 га почвы.}$$

Примечание. Определение и подсчет величины гидролитической кислотности производится точно так же, как и обменной кислотности, за исключением того, что обработку воздушно-сухой почвы производят 1,0-нормальным раствором уксуснокислого натрия, а не хлористого калия и перед титрованием филь-

¹ Углекислый кальций двухосновен

трат не подвергают кипячению. Следует иметь в виду, что гидролитическая кислотность почвы всегда больше ее обменной кислотности, так как при обработке почвы уксуснокислым натрием из нее вытесняется водород, обменивающийся на катионы как нейтральной соли (KCl), так и щелочной (CH_3COONa).

§ 38. Определение CaCO_3 в известковых удобрениях

При внесении в почву известковых удобрений необходимо знать, какой процент CaCO_3 в них содержится, так как только последний идет на нейтрализацию кислотности почвы.

Наиболее простой способ определения известняка в известковом удобрении заключается в том, что определенную навеску образца средней пробы удобрения обрабатывают избытком титрованного раствора соляной кислоты и не вошедшей в реакцию с CaCO_3 избыток HCl подвергают обратному титрованию раствором едкой щелочи. По количеству HCl , пошедшей на разложение известняка, вычисляют содержание CaCO_3 в известковом удобрении.

Для анализа образец средней пробы известкового удобрения (200—250 г) растирают в ступке, пропускают через сито в 0,5 мм и отсюда отбирают новую среднюю пробу в количестве 40—50 г. Затем из этой средней пробы берут навеску около 2 г, помещают ее в мерную колбу емкостью на 500 мл, смачивают 3—5 миллилитрами дистиллированной воды и осторожно приливают 50 мл 1,0-нормального раствора соляной кислоты. После прекращения бурного выделения углекислоты в колбу приливают 300—350 мл дистиллированной воды и содержимое колбы в течение 15—20 мин. кипятят (до полного прекращения выделения CO_2). По окончании кипячения раствору дают остыть, доливают колбу до метки дистиллированной водой, перемешивают и дают осадку осесть на дно колбы. После этого отбирают отсюда пипеткой 100 мл прозрачного раствора, переносят их в коническую колбу емкостью на 200—250 мл и титруют 0,1-нормальным раствором едкой щелочи в присутствии 2—3 капель метилоранжа до появления слабо-желтой окраски раствора.

Содержание CaCO_3 в анализируемом удобрении вычисляется по следующему уравнению:

$$\text{CaCO}_3 = \frac{(a \cdot K_{\text{HCl}} - b K_{\text{щ}}) \cdot 0,005 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot P} \%, \quad (54)$$

где a — количество миллилитров раствора, взятого для титрования; в данном случае $a = 100$ мл;

b — количество миллилитров 0,1-нормального раствора едкой щелочи, пошедшей на титрование избытка HCl ;

K_{HCl} и $K_{\text{щ}}$ — поправки на нормальность кислоты (K_{HCl}) и щелочи, ($K_{\text{щ}}$);

0,005 — количество граммов CaCO_3 , отвечающих 1 мл 1,0-нормального раствора кислоты;

P — навеска известкового удобрения.

Упрощая указанное уравнение, получим:

$$\text{CaCO}_3 = \frac{2,5 (100 \cdot K_{\text{HCl}} - b \cdot K_{\text{ш}})}{P} \% \quad (54, a)$$

Пример. Навеска известкового удобрения в количестве 1,9150 г обработана, как указано выше, 1,0-нормальным раствором соляной кислоты ($K_{\text{HCl}} = 1,042$) и на 100 мл раствора израсходовано при обратном титровании 52,4 мл 0,1-нормального раствора NaOH ($K_{\text{NaOH}} = 0,9843$). Отсюда по уравнению (54, a) содержание CaCO_3 в удобрении определится:

$$\text{CaCO}_3 = \frac{2,5 (100 \cdot 1,042 - 52,4 \cdot 0,9843)}{1,9150} = 67,5\%.$$

Таким образом, если при определении обменной кислотности установлено, что для известкования требуется внести в почву 4,63 т CaCO_3 на 1 гектар, то данного известкового удобрения следует внести:

$$\frac{4,63 \cdot 100}{67,5} = 6,85 \text{ т на 1 гектар.}$$

Примечание. Более сложным является определение в известковом удобрении количества кальция. При этом определении ионы кальция осаждаются из аммиачных растворов избытком титрованного раствора щавелевой кислоты и избыток последней подвергают обратному титрованию марганцовокислым калием. Содержание кальция в известковых удобрениях определяется путем осаждения его ионов из слабокислых (с последующей нейтрализацией NH_4OH) растворов 0,5-нормальным раствором щавелевокислого аммония, прокаливания полученного при этом осадка CaC_2O_4 и взвешивания прокаленного CaO .

§ 39. Определение P_2O_5 в суперфосфатах

В суперфосфате различают 4 вида P_2O_5 : 1—свободный, 2—воднорастворимый, 3 — усвояемый и 4 — общий.

Свободный P_2O_5 обуславливается наличием в суперфосфате свободной фосфорной кислоты и определяется титрованием водной вытяжки суперфосфата едким натром.

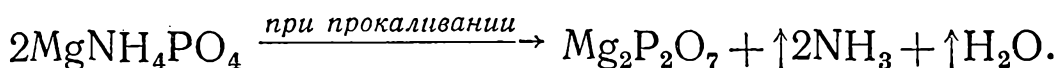
Воднорастворимый P_2O_5 обуславливается наличием в суперфосфате как свободного P_2O_5 , так и растворимых в воде солей фосфорной кислоты. Определяется воднорастворимый P_2O_5 осаждением его магниезиальной смесью из водной вытяжки суперфосфата.

Усвояемый P_2O_5 обуславливается наличием в удобрении суммы воднорастворимого и так называемого *цитратнорастворимого P_2O_5* . Определяется усвояемая P_2O_5 осаждением ее магниезиальной смесью из вытяжки, полученной обработкой удобрения смесью лимонной кислоты и аммиака (смесь Петермана.)

Общий P_2O_5 представляет собой общее содержание фосфора в удобрении. Для определения общего P_2O_5 навеску удобрения растворяют в смеси азотной и соляной кислот (царской водке), осадок SiO_2 отфильтровывают, добавляют к фильтрату лимонную кислоту (для связывания Fe^{+++} и Al^{+++}) и осаждают P_2O_5 магниезиальной смесью.

Наиболее важным в суперфосфатах является определение усвояемого P_2O_5 . Для этого определения навеску средней, тонко-измельченной пробы суперфосфата в количестве около 2,5 г помещают в фарфоровую ступку, смачивают 20—25 мл воды и пестиком тщательно растирают. Затем жидкость из ступки декантируют на фильтр, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 250 мл. Остаток в ступке обрабатывают указанным способом (растиранием с водой) еще 3 раза, декантируя каждый раз жидкость из ступки на тот же фильтр. Затем весь остаток суперфосфата из ступки переносят смыванием водой на тот же фильтр и промывают водой до тех пор, пока в мерной колбе соберется около 200 мл фильтрата. Если фильтрат при этом мутнеет, его подкисляют несколькими каплями азотной или соляной кислоты. После этого колбу с фильтратом доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают, а фильтр с нерастворившимся на нем остатком осторожно снимают с воронки и помещают в другую мерную колбу емкостью 250 мл. Затем приливают 100 мл реактива Петермана (смеси лимонной кислоты и аммиака)¹ и взбалтывают до тех пор, пока фильтр не разобьется на мелкие волокна. После этого колбу закрывают пробкой и в течение 15 час. оставляют стоять при комнатной температуре, а затем — 1 час на водяной бане при 40° С.

Из обеих колб берут пипеткой по 50 мл раствора, сливают их в коническую колбу емкостью 300—350 мл, приливают сюда по каплям около 25 мл магнезиальной смеси² и содержимое колбы оставляют в покое на 8—12 час. или же в течение 30—40 мин. подвергают непрерывному и энергичному перемешиванию. Затем выпавший осадок $MgNH_4PO_4$ фильтруют, промывают 25—30 миллилитрами 2,5-процентного раствора аммиака, осадок на фильтре высушивают и прокаливают до постоянного веса:



Взвешенное количество $Mg_2P_2O_7$ пересчитывают на процентное содержание усвояемого P_2O_5 в суперфосфате по уравнению:

$$P_2O_5 = \frac{P \cdot 142,0 \cdot 500}{222,6 \cdot 100 \cdot G} \cdot 100\%, \quad (55)$$

¹ Смесь Петермана готовится следующим образом. 55 г химически чистой лимонной кислоты растворяют примерно в 70 мл раствора аммиака удельного веса 0,91—0,92 (25% NH_3) до нейтральной реакции раствора и полученный раствор по охлаждению разбавляют водой до уд. веса 1,09. Затем на каждые 100 мл полученного таким образом раствора лимоннокислого аммония прибавляют 5 мл 25-процентного аммиака (уд. веса 0,91—0,92) и после отстаивания фильтруют. Удельный вес полученного реактива Петермана должен быть равным 1,082—1,083.

² Для получения магнезиальной смеси 55 г химически чистого хлористого магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и 70 г хлористого аммония растворяют в 650 мл дистиллированной воды и к раствору прибавляют 350 мл 8-процентного раствора аммиака (уд. веса 0,96).

где 142,0 — мол. вес P_2O_5 , а 222,6 — мол. вес $Mg_2P_2O_7$,

P — вес прокаленного осадка $Mg_2P_2O_7$,

500 — общий объем водно-цитратной вытяжки суперфосфата,

100 — объем вытяжки, взятой для осаждения P_2O_5 ,

G — навеска суперфосфата.

Упрощая приведенное уравнение, получим:

$$P_2O_5 = \frac{318,8P}{G}\%. \quad (55,a)$$

Так, например, если навеска суперфосфата в количестве 2,4502 г после ее обработки по вышеизложенному дала прокаленного осадка $Mg_2P_2O_7$ в количестве 0,1338 г, то из этих данных процентное содержание усвояемого P_2O_5 в суперфосфате определится:

$$P_2O_5 = \frac{318,8 \cdot 0,1338}{2,4502} = 17,4\%.$$

Примечание. Аналогично суперфосфату количество усвояемого P_2O_5 определяется также и в преципитате. В фосфоритах и в фосфоритной муке, как правило, определяют общее содержание P_2O_5 (см. введение к настоящему параграфу).

§ 40. Определение серы в железном колчедане

Определение серы во всех сернистых рудах, в том числе и в железном колчедане, производится путем предварительного окисления ее до SO_4^{2-} -ионов и последующего осаждения этих ионов в виде $BaSO_4$.

Образец средней пробы железного колчедана очень тонко измельчается в агатовой ступке, перемешивается и отсюда в чистый, сухой стакан отбирается навеска его около 0,10 г. Затем навеску обливают 10 мл смеси из 1 объема концентрированной соляной кислоты (уд. веса 1,19) и 4 объемов концентрированной азотной кислоты (уд. веса 1,42) и закрывают стакан часовым стеклом. В целях лучшего окисления серы пирита сюда же рекомендуется добавить около 0,1 г $KClO_3$. Окисление колчедана обычно начинается сразу с выделением бурых паров NO_2 . Под конец окисления раствор в стакане следует нагреть до кипения. Растворение колчедана и окисление в нем серы считается законченным, если нерастворившийся его остаток на дне стакана представляет собой *белый* или *буроватый* порошок пустой породы и не содержит в себе черных крупинок неразложенного колчедана или комков выделившейся серы.

После растворения навески все содержимое стакана переносят в фарфоровую чашку, тщательно смывают в эту же чашку остаток содержимого стакана и капли с часового стекла и досуха выпаривают на водяной бане. Затем для удаления из сухого остатка следов NO_3^- приливают сюда около 5 мл концентрированной HCl (уд. веса 1,19) и снова досуха упаривают. После этого содержимое чашки смачивают 1 мл концентрированной HCl , при-

ливают 20—30 мл воды и все содержимое чашки переливают в стакан или коническую колбу емкостью 200—250 мл, смывая при этом чашку водой так, чтобы всего раствора оказалось не более 100 мл. Полученный таким образом раствор SO_4^{2-} нагревают до кипения и при энергичном помешивании стеклянной палочкой приливают по каплям около 10 мл 0,5-нормального раствора BaCl_2 . Полученный осадок после его выстаивания фильтруют и прокаливают до постоянного веса (см. § 12, ч. III). Процентное содержание серы в колчедане вычисляется по уравнению:

$$S = \frac{32,1 \cdot P}{233,4 \cdot G} \cdot 100\%, \quad (56)$$

где 233,4 — мол. вес BaSO_4 ,

32,1 — атомный вес серы,

P — вес полученного осадка BaSO_4 в граммах,

G — навеска колчедана в граммах.

Упрощая это уравнение, получим:

$$S = \frac{13,76 \cdot P}{G} \%. \quad (56, a)$$

Так, например, если из навески железного колчедана в количестве 0,1046 г после соответствующей ее обработки и осаждения получено 0,3210 г прокаленного BaSO_4 , то содержание серы в колчедане составит:

$$S = \frac{13,76 \cdot 0,3210}{0,1046} = 42,2\%.$$

Примечание. Определение серы в сернистых рудах описанной методикой дает несколько заниженные результаты, так как осадок BaSO_4 всегда адсорбирует из раствора некоторое количество ионов железа (с противоионами SO_4^{2-}), которые практически отмыть не представляется возможным. Другими словами, некоторая часть ионов SO_4^{2-} при осаждении их ионами бария при этой методике выпадает в осадок в виде сернокислого железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, переходящего при прокаливании в $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \uparrow \text{SO}_3)$, молекулярный вес которого меньше молекулярного веса BaSO_4 . Поэтому при более точных определениях серы в сернистых рудах после окисления их серы в H_2SO_4 из полученного раствора осаждают вначале железо раствором аммиака, а затем уже SO_4^{2-} раствором хлористого бария.

Задачи и упражнения

1. Чему равна временная жесткость воды, если на титрование 100 мл ее израсходовано 4,2 мл 0,1020-нормального раствора HCl ?

Ответ: 4,26 мг-экв/л.

2. На 100 мл природной воды израсходовано при титровании 5,2 мл 0,09500-нормального раствора HCl . После обработки этой (нейтрализованной) воды при кипячении 10 миллилитрами 0,1000-нормального раствора NaOH и 10 мл 0,1100-нормального раствора Na_2CO_3 израсходовано того же раствора HCl на обратное титрование избытка щелочи 15,7 мл. Определить: а) временную, б) общую и в) постоянную жесткость воды.

Ответ: а) 4,94 мг-экв/л, б) 6,04 мг-экв/л, в) 1,10 мг-экв/л.

3. К 100 мл подкисленной воды прибавлено 15 мл 0,01-нормального раствора KMnO_4 и после 10-минутного кипячения — 10 мл 0,01-нормального рас-

твора щавелевой кислоты. На титрование избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовано 4,4 мл KMnO_4 (той же нормальности). Вычислить окисляемость в миллиграммах кислорода на 1 л воды, если предварительно установлено, что на 10 мл щавелевой кислоты расходуется при титровании 9,9 мл KMnO_4 .

Ответ: 7,68 мг кислорода на 1 л воды.

4. 100 г воздушно-сухой почвы обработаны 250 мл 1,0-нормального раствора хлористого калия. При титровании 100 мл этой вытяжки израсходовано 15 мл 0,02-нормального раствора NaOH . Подсчитать обменную кислотность почвы и дозу известкового удобрения на ее известкование, если анализ этого удобрения показал, что содержание CaCO_3 в нем 62,5%.

Ответ: 15 мг-экв/кг; 6,3 т на 1 га.

5. Навеска известкового удобрения в количестве 2,00 г обработана 50 мл строго 1,0-нормального раствора HCl , объем раствора доведен до 500 мл и 100 мл его оттитрованы строго 0,1-нормальным раствором NaOH , которого израсходовано при этом 50 мл. Подсчитать содержание CaCO_3 в известковом удобрении и сколько его должно быть взято на известкование 1 гектара почвы при ее обменной кислотности, равной 1,14 мл-экв на 100 г почвы.

Ответ: 62,5%; 4,8 т.

6. Из 2,5604 г суперфосфата получено по 250 мл водной и цитратной вытяжки. По 50 мл смеси этих вытяжек обработаны магниальной смесью и полученный при этом осадок MgNH_4PO_4 прокален до постоянного веса, которого получено 0,1368 г. Определить процентное содержание усвояемой P_2O_5 в суперфосфате.

Ответ: 17,0%.

7. 1,0240 г суперфосфата обработаны 100 мл воды (водная вытяжка) и 100 мл реактивом Петермана (цитратная вытяжка); 100 мл равных объемов той и другой вытяжки обработаны 25 мл магниальной смеси и полученный при этом осадок MgNH_4PO_4 прокален до постоянного веса. Вес осадка оказался равным 0,1283 г. Подсчитать содержание усвояемого P_2O_5 в суперфосфате.

Ответ: 16,5%.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Атомные веса некоторых элементов

Поряд- ковый номер	Наименование элемента	Символ	Атомный вес	Поряд- ковый номер	Наименование элемента	Символ	Атомный вес
7	Азот	N	14,008	33	Мышьяк	As	74,91
13	Алюминий . . .	Al	26,98	11	Натрий	Na	22,991
56	Барий	Ba	137,36	28	Никель	Ni	58,69
5	Бор	B	10,82	50	Олово	Sn	118,70
35	Бром	Br	79,916	46	Палладий	Pd	106,7
23	Ванадий	V	50,95	78	Платина	Pt	195,23
83	Висмут	Bi	209,00	88	Радий	Ra	226,05
1	Водород	H	1,008	80	Ртуть	Hg	200,61
74	Вольфрам	W	183,92	82	Свинец	Pb	207,21
26	Железо	Fe	55,85	34	Селен	Se	78,96
79	Золото	Au	197,2	16	Сера	S	32,066
53	Йод	I	126,91	47	Серебро	Ag	107,880
48	Кадмий	Cd	112,41	38	Стронций	Sr	87,63
19	Калий	K	39,100	51	Сурьма	Sb	121,76
20	Кальций	Ca	40,08	52	Теллур	Te	127,61
8	Кислород	O	16,00	22	Титан	Ti	47,90
27	Кобальт	Co	58,94	6	Углерод	C	12,010
14	Кремний	Si	28,09	92	Уран	U	238,07
3	Литий	Li	6,940	15	Фосфор	P	30,975
12	Магний	Mg	24,32	9	Фтор	F	19,00
25	Марганец	Mn	54,93	17	Хлор	Cl	35,457
29	Медь	Cu	63,54	24	Хром	Cr	52,01
42	Молибден	Mo	95,95	30	Цинк	Zn	65,38

Таблица 2

Удельные веса растворов некоторых кислот

Про- центы	Удельные веса при 15° С				Про- центы	Удельные веса при 15° С			
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	CH ₃ COOH
1	1,006	1,005	1,004	0,9997	11	1,076	1,062	1,054	1,0140
2	1,013	1,011	1,009	1,0012	12	1,083	1,068	1,059	1,0154
3	1,020	1,016	1,014	1,0026	13	1,090	1,074	1,064	1,0168
4	1,027	1,022	1,019	1,0041	14	1,098	1,080	1,069	1,0181
5	1,033	1,027	1,024	1,0055	15	1,105	1,086	1,074	1,0195
6	1,040	1,033	1,029	1,0069	16	1,112	1,093	1,079	0,0208
7	1,047	1,038	1,034	1,0084	17	1,119	1,099	1,084	1,0222
8	1,055	1,044	1,039	1,0098	18	1,127	1,106	1,089	1,0235
9	1,062	1,040	1,044	1,0112	19	1,135	1,112	1,095	1,0248
10	1,066	1,056	1,049	1,0126	20	1,143	1,119	1,100	1,0261

Про- центы	Удельные веса при 15° С				Про- центы	Удельные веса при 15° С		
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH
21	1,150	1,125	1,105	1,0274	61	1,514	1,379	1,0648
22	1,158	1,132	1,110	1,0287	62	1,525	1,384	1,0653
23	1,166	1,138	1,115	1,0299	63	1,536	1,389	1,0658
24	1,174	1,145	1,121	1,0312	64	1,547	1,394	1,0663
25	1,182	1,151	1,126	1,0324	65	1,559	1,398	1,0667
26	1,190	1,158	1,132	1,0336	66	1,571	1,403	1,0671
27	1,198	1,164	1,137	1,0348	67	1,582	1,408	1,0675
28	1,206	1,171	1,142	1,0360	68	1,594	1,412	1,0679
29	1,215	1,177	1,147	1,0372	69	1,605	1,417	1,0683
30	1,224	1,184	1,152	1,0383	70	1,617	1,421	1,0686
31	1,231	1,185	1,158	1,0394	71	1,628	1,425	1,0689
32	1,239	1,198	1,163	1,0405	72	1,640	1,429	1,0691
33	1,247	1,205	1,168	1,0416	73	1,652	1,433	1,0693
34	1,255	1,211	1,173	1,0426	74	1,664	1,437	1,0695
35	1,264	1,218	1,178	1,0437	75	1,675	1,441	1,0697
36	1,273	1,225	1,183	1,0448	76	1,687	1,445	1,0699
37	1,281	1,231	1,188	1,0458	77	1,698	1,449	1,0700
38	1,290	1,238	1,194	1,0468	78	1,710	1,453	1,0700
39	1,298	1,244	—	1,0478	79	1,721	1,457	1,0700
40	1,307	1,251	—	1,0488	80	1,732	1,460	1,0699
41	1,315	1,257	—	1,0498	81	1,743	1,464	1,0693
42	1,324	1,264	—	1,0507	82	1,755	1,467	1,0696
43	1,333	1,270	—	1,0516	83	1,766	1,470	1,0694
44	1,342	1,277	—	1,0525	84	1,776	1,474	1,0691
45	1,351	1,283	—	1,0534	85	1,785	1,477	1,0688
46	1,361	1,290	—	1,0543	86	1,793	1,480	1,0684
47	1,370	1,296	—	1,0551	87	1,800	1,483	1,0679
48	1,380	1,303	—	1,0559	88	1,808	1,486	1,0674
49	1,389	1,309	—	1,0567	89	1,814	1,488	1,0668
50	1,399	1,316	—	1,0575	90	1,819	1,491	1,0660
51	1,409	1,322	—	1,0583	91	1,825	1,493	1,0652
52	1,419	1,328	—	1,0590	92	1,830	1,496	1,0643
53	1,429	1,334	—	1,0597	93	1,834	1,498	1,0632
54	1,439	1,340	—	1,0604	94	1,837	1,500	1,0620
55	1,449	1,346	—	1,0611	95	1,839	1,502	1,0606
56	1,460	1,351	—	1,0618	96	1,840	1,504	1,0589
57	1,471	1,356	—	1,0624	97	1,841	1,507	1,0570
58	1,482	1,362	—	1,0630	98	1,841	1,510	1,0549
59	1,491	1,367	—	1,0636	99	1,839	1,515	1,0525
60	1,503	1,373	—	1,0642	100	1,838	1,522	1,0497

Удельные веса щелочей и аммиака

Проценты	Удельные веса при 15° С			Проценты	Удельные веса при 15° С		
	NaOH	KOH	NH ₃		NaOH	KOH	NH ₃
1	1,010	1,008	0,995	31	1,342	1,298	0,895
2	1,023	1,016	0,992	32	1,352	1,310	0,893
3	1,034	1,024	0,987	33	1,363	1,322	0,891
4	1,046	1,033	0,983	34	1,374	1,334	0,889
5	1,057	1,040	0,978	35	1,384	1,346	0,887
6	1,069	1,048	0,973	36	1,395	1,358	0,884
7	1,070	1,056	0,970	37	1,405	1,371	—
8	1,092	1,065	0,967	38	1,416	1,384	—
9	1,103	1,073	0,964	39	1,426	1,397	—
10	1,115	1,082	0,960	40	1,437	1,411	—
11	1,126	1,091	0,957	41	1,447	1,424	—
12	1,137	1,100	0,953	42	1,458	1,437	—
13	1,148	1,109	0,950	43	1,468	1,448	—
14	1,159	1,118	0,946	44	1,478	1,460	—
15	1,170	1,127	0,943	45	1,488	1,472	—
16	1,181	1,137	0,939	46	1,499	1,485	—
17	1,192	1,146	0,936	47	1,509	1,498	—
18	1,203	1,156	0,932	48	1,519	1,511	—
19	1,214	1,166	0,929	49	1,530	1,524	—
20	1,225	1,176	0,926	50	1,540	1,538	—
21	1,236	1,186	0,923	51	1,550	1,541	—
22	1,247	1,196	0,919	52	1,560	1,564	—
23	1,258	1,206	0,916	53	1,570	1,577	—
24	1,268	1,217	0,913	54	1,580	1,590	—
25	1,278	1,228	0,910	55	1,590	1,603	—
26	1,289	1,240	0,908	56	1,601	1,616	—
27	1,299	1,251	0,905	57	1,612	—	—
28	1,310	1,263	0,903	58	1,622	—	—
29	1,321	1,274	0,900	59	1,632	—	—
30	1,332	1,286	0,898	60	1,643	—	—

Таблица 4

Степень диссоциации кислот, оснований и солей при нормальных условиях¹

Наименование электролита и его формула	Степень диссоциации, %	
	в 1 н. растворах	в 0,1 н. растворах
Кислоты		
Азотная HNO ₃	82	92
Соляная HCl	78	91
Бромистоводородная HBr	—	90

¹ Для сильных электролитов в данной таблице дается «кажущаяся степень» диссоциации: для двух- и многоосновных кислот цифры относятся к первой ступени диссоциации.

Наименование электролита и его формула	Степень диссоциации, %	
	в 1 н. растворах	в 0,1 н. растворах
Йодистоводородная HJ	—	90
Серная H ₂ SO ₄	51	58
Щавелевая H ₂ C ₂ O ₄	—	31
Фосфорная H ₃ PO ₄	—	26
Сернистая H ₂ SO ₃	—	20
Фтористоводородная HF	—	15
Винная H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	—	13
Уксусная CH ₃ COOH	0,4	1,3
Угольная H ₂ CO ₃	—	0,17
Сероводородная H ₂ S	—	0,07
Борная H ₃ BO ₃	—	0,01
Синильная HCN	—	0,007
Основания		
Едкое кали KOH	77	89
Едкий натр NaOH	73	84
Гидрат окиси аммония NH ₄ OH	0,4	1,3
Соли		
Типа MeA (например, KCl, NaNO ₃ и т. п.) .	—	86
Типа Me ₂ A и MeA ₂ (например, K ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , BaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ и т. п.)	—	73
Типа Me ₃ A или MeA ₃ (например, K ₃ PO ₄ , K ₃ [Fe(CN) ₆], AlCl ₃ , Cr(NO ₃) ₃ и т. п.) . .	—	65
Типа Me ₂ A ₂ (например, CuSO ₄ , ZnSO ₄ и т. п.)	—	40

Таблица 5

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов (при 25° С)

Электролит и его формула	Константа диссоциации	Значение константы диссоциации при 25° С
Вода	$K = \frac{[H'] [OH']}{[H_2O]}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Неорганические кислоты		
Азотистая HNO ₂	$K = \frac{[H'] [NO_2']}{[HNO_2]}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Алюминиевая HAlO ₂	$K = \frac{[H'] [AlO_2']}{[HAlO_2]}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$

Электролит и его формула	Константа диссоциации	Значение константы диссоциации при 25° С
Кремниевая H_2SiO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{HSiO}_3']}{[\text{H}_2\text{SiO}_3]}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
	$K_2 = \frac{[\text{H}'] [\text{SiO}_3'']}{[\text{HSiO}_3']}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
α -Оловянная H_2SnO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{HSnO}_3']}{[\text{H}_2\text{SnO}_3]}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
β -Оловянная H_2SnO_2	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{HSnO}_2']}{[\text{H}_2\text{SnO}_2]}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$
Серная H_2SO_4 (2-я ступень диссоциации)	$K_2 = \frac{[\text{H}'] [\text{SO}_4']}{[\text{HSO}_4']}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая H_2SO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{HSO}_3']}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	$K_2 = \frac{[\text{H}'] [\text{SO}_3'']}{[\text{HSO}_3']}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная H_2S	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{HS}']}{[\text{H}_2\text{S}]}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
	$K_2 = \frac{[\text{H}'] [\text{S}']}{[\text{HS}']}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Синильная HCN	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{CN}']}{[\text{HCN}]}$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Угльная H_2CO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	$K_2 = \frac{[\text{H}'] [\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Фосфорная H_3PO_4	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	$K_2 = \frac{[\text{H}'] [\text{HPO}_4'']}{[\text{H}_2\text{PO}_4']}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	$K_3 = \frac{[\text{H}'] [\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Хромистая HCrO_2	$K = \frac{[\text{H}'] [\text{CrO}_2']}{[\text{HCrO}_2]}$	$9,0 \cdot 10^{-17}$

Электролит и его формула	Константа диссоциации	Значение константы диссоциации при 25° С.
Органические кислоты		
Винная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6']}{[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	$K_2 = \frac{[\text{H}'] [\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6'']}{[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6']}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная НСООН	$K = \frac{[\text{H}'] [\text{НСОО}']}{[\text{НСООН}]}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Уксусная $\text{CH}_3\text{СООН}$	$K = \frac{[\text{H}'] [\text{CH}_3\text{СОО}']}{[\text{CH}_3\text{СООН}]}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Щавелевая $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$K_1 = \frac{[\text{H}'] [\text{HC}_2\text{O}_4']}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
	$K_2 = \frac{[\text{H}'] [\text{C}_2\text{O}_4'']}{[\text{HC}_2\text{O}_4']}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Основания		
Гидрат окиси аммония $\text{NH}_4\text{ОН}$.	$K = \frac{[\text{NH}_4'] [\text{ОН}']}{[\text{NH}_4\text{ОН}]}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Гидрат окиси кальция Ca(ОН)_2 .	$K_2 = \frac{[\text{Ca}^{..}] [\text{ОН}']}{[\text{Ca(ОН)}']}$	точнее, $1,79 \cdot 10^{-5}$ $3,0 \cdot 10^{-2}$

Таблица 6

Растворимость (S) и произведение растворимости (L) некоторых электролитов при 18 — 25° С (растворимость всюду дана на сухое, безводное вещество; г означает гидролиз)

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S) ¹		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
Аммоний				
NH ₃	17,03	89,9	52,7	—
NH ₄ Cl	53,50	37,4	7,00	—
NH ₄ Br	97,96	73,9	7,55	—

¹ Для пересчета растворимости (S) в граммах на 100 г растворителя (чистой воды) в растворимость, выраженную в процентах (%), т. е. в граммах вещества на 100 г раствора, необходимо пользоваться формулой пересчета:

$$\frac{100S}{100 + S} .$$

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
NH ₄ J	144,96	172,3	11,9	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	132,15	75,4	5,70	—
NH ₄ NO ₃	80,05	177,8	22,10	—
NH ₄ NO ₂	64,05	легко раств.	—	—
NH ₄ CNS	76,13	163	21,4	—
NH ₄ HCO ₃	79,06	21,7	2,74	—
CH ₃ COONH ₄	77,08	148	19,2	—
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	124,10	4,2	0,34	—
(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	184,15	45	2,44	—
NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆	167,12	0,24	1,4·10 ⁻²	[NH ₄ '] [HC ₄ H ₄ O ₆ '] = = 2,1·10 ⁻⁴
NH ₄ Hg ₂ O]J	562,18	2·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁷	[NH ₄ Hg ₂ O'] [J'] = = 1,3·10 ⁻¹³

Калий

KOH	56,10	111,4	19,9	—
KCl	74,56	34,35	4,60	—
KBr	119,01	65,6	5,52	—
KJ	166,02	114,5	8,70	—
K ₂ SO ₄	174,26	11,15	0,64	—
KNO ₃	101,10	31,6	3,12	—
KNO ₂	85,10	302,0	35,7	—
K ₂ CO ₃	138,20	111,5	8,07	—
K ₂ CrO ₄	194,20	62,9	3,24	—
KClO ₃	122,56	7,3	0,60	—
KMnO ₄	158,03	6,4	0,41	—
K ₃ [Fe(CN) ₆]	329,25	46,0	1,40	—
K ₄ [Fe(CN) ₆]	368,38	28,0	0,76	—
CH ₃ COOK	98,14	256,0	26,1	—
K ₂ C ₂ O ₄	166,21	33,0	2,00	—
K ₂ C ₄ H ₄ O ₆	226,26	133,0	5,86	—
KHC ₄ H ₄ O ₆	188,18	0,32	1,7·10 ⁻²	[K'] [HC ₄ H ₄ O ₆ '] = = 3·10 ⁻⁴
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	436,20	8,7·10 ⁻²	2,0·10 ⁻³	[K'] ² [Na'] [Co(NO ₂) ₆ '''] = = 2·10 ⁻¹¹

Натрий

NaOH	40,01	109,0	27,3	—
NaCl	58,45	35,85	6,15	—
NaBr	102,91	90,5	8,80	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
NaJ	149,22	179,3	12,00	—
Na ₂ SO ₄	142,06	19,5	1,37	—
NaNO ₃	81,01	87,5	10,80	—
NaNO ₂	69,01	84,0	12,14	—
Na ₂ CO ₃	106,0	21,6	2,03	—
Na ₂ HPO ₄	141,98	7,66	0,54	—
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	248,20	70 ¹	4,42	—
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,4	2,6 ¹	0,13	—
CH ₃ COONa	82,03	124,0	15,10	—
Na ₂ C ₂ O ₄	134,0	3,2	0,24	—
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O	230,10	32	1,40	—
NaH ₂ SbO ₄	210,52	2,0·10 ⁻²	1,0·10 ⁻³	[Na ⁺][H ⁺] ² [SbO ₄ ⁷⁻] = = 1,0·10 ⁻¹²

Серебро

AgOH (Ag ₂ O)	124,90 (231,76)	1,25·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	[Ag ⁺][OH ⁻] = = 2·10 ⁻⁸
AgCl	143,34	1,8·10 ⁻⁴	1,25·10 ⁻⁵	[Ag ⁺][Cl ⁻] = = 1,56·10 ⁻¹⁰
AgBr	187,80	1,7·10 ⁻⁵	8,8·10 ⁻⁷	[Ag ⁺][Br ⁻] = = 7,7·10 ⁻¹³
AgJ	234,80	2,8·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁸	[Ag ⁺][J ⁻] = = 1,5·10 ⁻¹⁶
Ag ₂ SO ₄	311,83	0,80	2,6·10 ⁻²	—
AgNO ₃	169,89	215,5	12,7	—
Ag ₂ CO ₃	275,77	3,2·10 ⁻³	1,16·10 ⁻⁴	[Ag ⁺] ² [CO ₃ ²⁻] = = 4,1·10 ⁻¹²
Ag ₃ PO ₄	418,62	6,5·10 ⁻⁴	1,55·10 ⁻⁵	[Ag ⁺] ³ [PO ₄ ³⁻] = = 5,4·10 ⁻²⁰
Ag ₂ CrO ₄	331,77	4,3·10 ⁻³	1,3·10 ⁻⁴	[Ag ⁺] ² [CrO ₄ ²⁻] = = 9,0·10 ⁻¹²
AgCNS	165,97	1,4·10 ⁻⁵	8,45·10 ⁻⁷	[Ag ⁺][CNS ⁻] = = 7,1·10 ⁻¹³
Ag ₃ [Fe(CN) ₆]	553,5	6,6·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁶	[Ag ⁺] ³ [Fe(CN) ₆ ³⁻] = = 2,1·10 ⁻²⁴
Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	643,4	~ 10 ⁻⁶	~ 1,5·10 ⁻⁸	—

¹ Растворимость дана на безводное вещество.

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в моль на 1 л раствора	
Ag_3AsO_4	462,55	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ag}']^3[\text{AsO}_4''] =$ $= 1,15 \cdot 10^{-19}$
Ag_2SiO_3	291,9	$\sim 10^{-6}$	$\sim 3 \cdot 10^{-8}$	—
Ag_2S	247,83	$8,7 \cdot 10^{-16}$	$3,5 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Ag}']^2[\text{S}'] =$ $= 1,6 \cdot 10^{-49}$
CH_3COOAg	166,92	1,04	$6,2 \cdot 10^{-2}$	—
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	303,78	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Ag}']^2[\text{C}_2\text{O}_4''] =$ $= 1,4 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	363,83	0,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	—

Свинец

$\text{Pb}(\text{OH})_2$	241,23	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Pb}''][\text{OH}']^2 =$ $= 2,9 \cdot 10^{-16}$
PbCl_2	278,12	0,97	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Pb}''][\text{Cl}']^2 =$ $= 2,4 \cdot 10^{-4}$
PbBr_2	367,05	0,842	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Pb}''][\text{Br}']^2 =$ $= 7,9 \cdot 10^{-5}$
PbJ_2	461,05	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Pb}''][\text{J}']^2 =$ $= 8,7 \cdot 10^{-9}$
PbSO_4	303,28	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Pb}''][\text{SO}_4''] =$ $= 2,2 \cdot 10^{-8}$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331,23	52,2	1,58	—
PbCO_3	267,22	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Pb}''][\text{CO}_3''] =$ $= 4,8 \cdot 10^{-12}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	811,59	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Pb}']^3[\text{PO}_4'']^2 =$ $= 1,0 \cdot 10^{-34}$
PbCrO_4	323,22	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Pb}''][\text{CrO}_4''] =$ $= 1,8 \cdot 10^{-14}$
PbS	239,28	$7,9 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$[\text{Pb}''][\text{S}'] =$ $= 1,1 \cdot 10^{-29}$
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	325,30	50,0	1,54	—
PbC_2O_4	295,23	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Pb}''][\text{C}_2\text{O}_4''] =$ $= 2,9 \cdot 10^{-11}$
$\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	355,20	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Pb}''][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''] =$ $= 8 \cdot 10^{-8}$
$\text{Pb}(\text{CNS})_2$	323,38	4,5	0,14	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S),		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в <i>мол</i> на 1 л раствора	
Ртуть (одновалентная)				
Hg ₂ O	417,22	7,0·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁵	—
Hg ₂ Cl ₂	472,14	2,3·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁷	[Hg ₂ [·]][Cl [']] ² = =1,2·10 ⁻¹⁹
Hg ₂ Br ₂	561,06	3,9·10 ⁻⁶	7,0·10 ⁻⁸	[Hg ₂ [·]][Br [']] ² = =3,4·10 ⁻²²
Hg ₂ J ₂	655,06	2,0·10 ⁻⁸	3,1·10 ⁻¹⁰	[Hg ₂ [·]][J [']] ² = =3,0·10 ⁻²⁹
Hg ₂ SO ₄	497,29	6,0·10 ⁻²	1,2·10 ⁻³	—
HgNO ₃	268,62	Разлагается (г)	—	—
Hg ₂ CO ₃	461,23	4,1·10 ⁻⁷	9,0·10 ⁻⁹	[Hg [·]] ² [CO ₃ ^{''}]= =7,3·10 ⁻²⁵
Hg ₃ PO ₄	696,81	нерастворима	—	—
Hg ₂ CrO ₄	517,23	2,6·10 ⁻³	5·10 ⁻⁵	[Hg [·]] ² [CrO ₄ ^{''}]= =2·10 ⁻⁹
HgCNS	258,70	5,2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁷	[Hg [·]][CNS]= =4·10 ⁻¹⁴
Hg ₂ S	433,29	4,3·10 ⁻¹⁴	1,0·10 ⁻¹⁵	[Hg [·]] ² [S ^{''}]= =1,0·10 ⁻⁴⁵
CH ₃ COOHg	259,65	0,75	2,9·10 ⁻²	—
Hg ₂ C ₂ O ₄	489,24	1,5·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁷	[Hg [·]] ² [C ₂ O ₄ ^{''}]= =1,0·10 ⁻¹³
Hg ₃ [Fe(CN) ₆]	813,70	нерастворима	—	—

Ртуть (двухвалентная)

HgO	216,61	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	—
HgCl ₂	271,52	6,6	0,24	—
HgBr ₂	360,44	0,62	$1,7 \cdot 10^{-2}$	—
HgJ ₂	454,45	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Hg}']^2[\text{J}']^2 =$ $= 6,8 \cdot 10^{-13}$
HgSO ₄	296,68	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	—
Hg(NO ₃) ₂	324,63	хорошо растворима	—	—
HgCO ₃ ·2HgO	293,84	нерастворима	—	—
Hg ₃ (PO ₄) ₂	791,79	нерастворима	—	—
HgCrO ₄	316,62	нерастворима	—	—
Hg(CNS) ₂	316,78	$7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	—
HgS	232,68	$1,4 \cdot 10^{-24}$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$[\text{Hg}']^2[\text{S}'] =$ $= 4,0 \cdot 10^{-53}$

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$	318,70	25,0	0,79	—
HgC_2O_4	288,63	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Hg}^{++}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] =$ $= 7,8 \cdot 10^{-8}$
$\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	1026,0	хорошо растворимо	—	—
$\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	613,1	нерастворимо	—	—

Барий

$\text{Ba}(\text{OH})_2$	171,38	3,36	0,20	—
BaCl_2	208,27	35,7	1,71	—
BaBr_2	297,19	104,0	3,50	—
BaJ_2	391,23	208,0	5,32	—
BaSO_4	233,43	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}] =$ $= 1,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,38	9,03	0,345	—
BaCO_3	197,37	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ba}^{++}][\text{CO}_3^{--}] =$ $= 8,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	606,04	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ba}^{++}]^3[\text{PO}_4^{--}]^2 =$ $= 2,8 \cdot 10^{-22}$
BaCrO_4	253,37	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ba}^{++}][\text{CrO}_4^{--}] =$ $= 2,4 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ba}(\text{CNS})_2$	253,54	43,0	1,70	—
BaS	169,43	разлагается (г)	—	—
$\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	836,0	хорошо растворим	—	—
$\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	486,7	0,1	$2,1 \cdot 10^{-3}$	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	255,45	69,2	2,70	—
BaC_2O_4	225,38	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Ba}^{++}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] =$ $= 1,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	285,4	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	—

Стронций

$\text{Sr}(\text{OH})_2$	121,65	0,69	$5,7 \cdot 10^{-2}$	—
SrCl_2	158,54	53,8	3,40	—
SrBr_2	247,46	100,0	4,05	—
SrJ_2	341,47	179,0	5,25	—
SrSO_4	183,70	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Sr}^{++}][\text{SO}_4^{--}] =$ $= 2,8 \cdot 10^{-7}$

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,65	70,9	3,35	—
SrCO_3	147,64	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Sr}^{++}][\text{CO}_3^{--}] =$ $= 1,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	452,90	нерастворим	—	—
SrCrO_4	203,64	0,12	$6 \cdot 10^{-3}$	—
SrS	119,70	разлагается (г)	—	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$	205,72	36,9	1,75	—
SrC_2O_4	175,65	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Sr}^{++}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] =$ $= 5,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	235,70	0,18	$7,6 \cdot 10^{-3}$	—

Кальций

$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74,10	0,123	$1,66 \cdot 10^{-2}$	—
CaCl_2	110,99	74,5	6,71	—
CaBr_2	199,91	143	7,16	—
CaJ_2	293,92	204	6,95	—
CaSO_4	136,15	0,2	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}] =$ $= 6,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	164,10	127,0	7,75	—
CaCO_3	100,09	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] =$ $= 4,8 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,20	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Ca}^{++}]^3[\text{PO}_4^{--}]^2 =$ $= 3,5 \cdot 10^{-16}$
CaSiO_3	116,14	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	—
CaCrO_4	156,10	2,32	0,15	$[\text{Ca}^{++}][\text{CrO}_4^{--}] =$ $= 2,3 \cdot 10^{-2}$
CaS	72,15	разлагается (г)	—	—
$\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	544,10	хорошо растворим	—	—
$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	292,09	8,7	—	—
$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	270,05	~ 3	$\sim 10^{-3}$	$[\text{Ca}^{++}][\text{NH}_4^+]^2 \times$ $\times [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--} =$ $= \sim 10^{-12}$
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	158,16	43,6	2,75	—
CaC_2O_4	128,10	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,07 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Ca}^{++}][\text{C}_2\text{O}_4^{--}] =$ $= 2,57 \cdot 10^{-8}$
$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	188,16	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
Магний				
Mg(OH) ₂	58,34	6,4 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻⁵	[Mg ⁺⁺][OH'] ² = = 5 · 10 ⁻¹²
MgCl ₂	95,23	54,25	5,70	—
MgBr ₂	184,15	48,8	2,65	—
MgJ ₂	278,16	147	5,28	—
MgSO ₄	120,39	33,7	2,80	—
Mg(NO ₃) ₂	148,23	72,5	4,90	—
MgCO ₃	84,33	1,1 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻³	[Mg ⁺⁺][CO ₃ ''] = = 1,7 · 10 ⁻⁶
Mg ₃ (PO ₄) ₂	263,00	2,0 · 10 ⁻²	7,6 · 10 ⁻⁴	[Mg ⁺⁺] ³ [PO ₄ ''] ² = = 2,5 · 10 ⁻¹⁶
MgNH ₄ PO ₄	137,30	8,6 · 10 ⁻⁴	6,3 · 10 ⁻⁵	[Mg ⁺⁺][NH ₄ '] × × [PO ₄ ''] = 2,5 · 10 ⁻¹³
MgSiO ₃	100,40	нерастворим	—	—
MgCrO ₄	140,33	211,5	15,0	—
MgS	56,39	разлагается (г)	—	—
(CH ₃ COO) ₂ Mg	142,41	хорошо растворим	—	—
Mg ₂ C ₂ O ₄	112,34	7 · 10 ⁻²	6,2 · 10 ⁻³	—
MgC ₄ H ₄ O ₆	172,39	0,8	4,7 · 10 ⁻²	—
Mg ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	496,7	хорошо растворим	—	—
Mg ₂ [Fe(CN) ₆]	260,5	33,0	1,27	—
Железо (двухвалентное)				
Fe(OH) ₂	89,87	4,4 · 10 ⁻⁵	4,9 · 10 ⁻⁶	[Fe ⁺⁺][OH'] = = 4,8 · 10 ⁻¹⁶
FeCl ₂	126,76	62,6	4,94	—
FeBr ₂	215,68	116,0	5,40	—
FeJ ₂	309,69	хорошо растворимо	—	—
FeSO ₄ · 7H ₂ O	278,03	26,6	1,75	—
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	392,16	23,0	0,81	—
Fe(NO ₃) ₂	179,86	300	1,66	—
FeCO ₃	115,86	5,8 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁶	[Fe ⁺⁺][CO ₃ ''] = = 2,5 · 10 ⁻¹¹
Fe ₃ (PO ₄) ₂	357,5	нерастворимо	—	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	591,47	нерастворимо	—	—
$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	323,66	нерастворимо	—	—
FeS	87,92	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Fe}^{++}][\text{S}^{--}] = 3,7 \cdot 10^{-19}$
FeC_2O_4	143,87	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$	246,00	хорошо растворимо	—	—
$\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	203,92	0,88	$4,0 \cdot 10^{-2}$	—

Железо (трехвалентное)

$\text{Fe}(\text{OH})_3$	106,87	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Fe}^{+++}][\text{OH}']^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}$
FeCl_3	162,22	91,9	5,65	—
FeBr_3	295,60	хорошо растворимо	—	—
$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.	482,21	124,0	4,65	—
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	399,90	слабо растворимо	—	—
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	241,87	150	6,20	—
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	186,86	нерастворимо	—	—
$\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	341,88	растворимо	—	—
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	859,27	нерастворимо	—	—
Fe_2S_3	207,90	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	—
$\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	190,95	нерастворимо	—	—
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	375,76	хорошо растворимо	—	—
$\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$	555,9	растворимо	—	—

Марганец

$\text{Mn}(\text{OH})_2$	88,95	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Mn}^{++}][\text{OH}']^2 = 4,0 \cdot 10^{-14}$
MnO_2	86,93	нерастворим	—	—
MnCl_2	125,84	62,2	4,95	—
MnBr_2	214,76	300	14,00	—
MnSO_4	151,00	66,3	4,40	—
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	287,04	166	5,80	—
MnCO_3	114,94	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Mn}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = 3,2 \cdot 10^{-7}$
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	354,75	нерастворим	—	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, $\times L$
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
$Mn_3[Fe(CN)_6]_2$	588,60	нерастворим	—	—
$Mn_2[Fe(CN)_6]$	321,82	нерастворим	—	—
MnS	87,00	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$[Mn^{++}][S^{--}] = 1,4 \cdot 10^{-15}$
$(CH_3COO)_2Mn$	173,02	3,0	0,17	—
MnC_2O_4	142,95	0,05	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—
$Mn_2C_4H_4O_6$	203,0	слабо растворим	—	—
$KMnO_4$	158,03	6,4	0,41	—
$MnNH_4PO_4$	167,95	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$[Mn^{++}][NH_4^+][PO_4^{--}] = 6,3 \cdot 10^{-12}$

Висмут

$Bi(OH)_3$	260,02	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$[Bi^{+++}][OH']^3 = 8,5 \cdot 10^{-22}$
$BiCl_3$	315,37	разлагается (г)	—	—
$BiBr_3$	448,75	разлагается (г)	—	—
BiI_3	589,76	нерастворим	—	—
$Bi_2(SO_4)_3$	706,20	разлагается (г)	—	—
$Bi(NO_3)_3$	395,02	разлагается (г)	—	—
$BiPO_4$	303,98	нерастворим	—	—
$Bi_2(CrO_4)_3$	766,00	$8,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
Bi_2S_3	514,20	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$[Bi^{+++}]^2[S^{--}]^3 = 5,2 \cdot 10^{-32}$
$Bi_2(C_2O_4)_3$	682,06	нерастворим	—	—

Сурьма

Sb_2O_3	291,52	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	—
Sb_2O_5	323,52	0,3	$9,3 \cdot 10^{-3}$	—
$SbCl_3$	228,13	разлагается (г)	—	—
$SbCl_5$	299,05	разлагается (г)	—	—
$SbBr_3$	361,51	разлагается (г)	—	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
SbJ_3	502,52	разлагается (г)	—	—
$\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$	531,70	разлагается (г)	—	—
Sb_2S_3	339,72	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Sb}^{+++}]^2[\text{S}^{=}]^3 = 3,1 \cdot 10^{-32}$
Sb_2S_5	403,85	нерастворима	—	—
HSbO_3	170,77	слабо растворима	—	—
H_3SbO_4	188,78	слабо растворима	—	—
$\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$	359,55	слабо растворима	—	—
KSbO_3	208,86	нерастворима	—	—
$\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	507,79	2,82	0,155	—

Мышьяк

As_2O_3	197,82	2,0	0,102	—
As_2O_5	229,82	63,0	2,72	—
AsCl_3	181,28	разлагается (г)	—	—
AsCl_5	252,30	разлагается (г)	—	—
AsJ_3	455,67	разлагается (г)	—	—
AsJ_5	709,51	разлагается (г)	—	—
As_2S_3	246,02	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$[\text{As}^{+++}]^2[\text{S}^{=}]^3 = 3,2 \cdot 10^{-27}$
As_2S_5	310,15	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{As}^{++++}]^2[\text{S}^{=}]^5 = 3,7 \cdot 10^{-38}$
$(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$	193,03	хорошо растворим	—	—
$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	424,08	26,7	1,29	—
K_3AsO_4	256,20	18,87	0,74	—
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	690,80	$5,6 \cdot 10^{-2}$	0,80	—
$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$	540,90	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,55	—
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	398,06	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,33	—
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	351,00	нерастворим	—	—
$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$	445,37	нерастворим	—	—
FeAsO_4	194,76	нерастворим	—	—
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$	442,8	нерастворим	—	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
BiAsO_4	348,0	нерастворим	—	—
AlAsO_4	165,9	нерастворим	—	—
CrAsO_3	175,0	растворим	—	—
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$	474,0	нерастворим	—	—
$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	615,2	нерастворим	—	—
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	478,4	нерастворим	—	—
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$	453,9	нерастворим	—	—
$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	454,64	нерастворим	—	—

Олово

$\text{Sn}(\text{OH})_2$	152,72	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Sn}^{++}][\text{OH}']^2 =$ $= 5,0 \cdot 10^{-26}$
$\text{Sn}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	—	нерастворимо	—	$[\text{Sn}^{++++}][\text{OH}']^4 =$ $= \sim 10^{-56}$
SnCl_2	189,61	83,9	4,42	—
SnJ_2	372,54	1,3	$3,5 \cdot 10^{-2}$	—
SnSO_4	214,77	19,0	0,89	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sn}$	236,8	разлагается (г)	—	—
SnC_2O_4	206,72	нерастворимо	—	—
SnCrO_4	234,7	растворимо	—	—
SnS	150,77	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Sn}^{++}][\text{S}^{--}] =$ $= 1,4 \cdot 10^{-14}$
SnS_2	182,83	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Sn}^{++++}][\text{S}^{--}]^2 =$ $= 1,3 \cdot 10^{-18}$
SnCl_4	260,53	хорошо растворимо	—	—
SnJ_4	626,38	разлагается (г)	—	—
$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	310,83	хорошо растворимо	—	—

Алюминий

$\text{Al}(\text{OH})_3$	77,99	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Al}^{+++}][\text{OH}']^3 =$ $= 2,0 \cdot 10^{-33}$
AlCl_3	133,34	45,6	3,46	—
AlBr_3	266,72	хорошо растворим	—	—
AlJ_3	407,73	хорошо растворим	—	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	342,14	36,3	1,05	—
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	258,20	6,0	0,24	—
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	212,74	73,0	3,42	—
AlPO_4	121,95	нерастворим	—	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$	204,10	растворим	—	—
$\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	318,1	нерастворим	—	—
$\text{Al}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	744,0	слабо растворим	—	—

Хром

$\text{Cr}(\text{OH})_3$	103,03	$3 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cr}^{+++}][\text{OH}']^3 = 6,7 \cdot 10^{-31}$
CrCl_3	158,38	нерастворим	—	—
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,48	хорошо растворим	—	—
CrBr_3	291,76	нерастворим	—	—
$\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	399,85	~200	~7,0	—
CrJ_3	305,90	хорошо растворим	—	—
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	716,51	120	3,07	—
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	499,43	20	0,71	—
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400,18	растворим	—	—
$\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$	112,02	слабо растворим	—	—
CrPO_4	147,00	слабо растворим	—	—
Cr_2S_3	200,4	разлагается (г)	—	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$	239,15	разлагается (г)	—	—
CrC_2O_4	140,04	слабо растворим ¹	—	—
$\text{Cr}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	840,0	нерастворим	—	—

Цинк

$\text{Zn}(\text{OH})_2$	99,40	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}^{++}][\text{OH}']^2 = 5,0 \cdot 10^{-17}$
ZnCl_2	136,29	367	27,0	—
ZnBr_2	225,21	390	17,3	—
ZnJ_2	319,22	450	14,1	—

¹ Растворим в горячей воде.

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
ZnSO ₄	161,45	53,8	3,33	—
Zn(NO ₃) ₂	189,40	117,5	6,22	—
ZnCO ₃	125,39	1,0 · 10 ⁻³	8,0 · 10 ⁻⁵	[Zn ⁺⁺] [CO ₃ ⁼⁼] = = 6,4 · 10 ⁻⁹
Zn ₃ (PO ₄) ₂	386,10	нерастворим	—	—
Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	342,72	нерастворим	—	—
Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	620,06	нерастворим	—	—
ZnCrO ₄	181,39	мало растворим	—	—
ZnS	97,45	3,4 · 10 ⁻¹¹	3,5 · 10 ⁻¹²	[Zn ⁺⁺] [S ⁼⁼] = = 1,2 · 10 ⁻²³
(CH ₃ COO) ₂ Zn	183,47	30,0	1,63	—
ZnC ₂ O ₄	153,40	6,0 · 10 ⁻⁴	3,9 · 10 ⁻⁵	[Zn ⁺⁺] [C ₂ O ₄ ⁼⁼] = = 1,4 · 10 ⁻⁹
ZnC ₄ H ₄ O ₆	213,4	слабо растворим	—	—

Кадмий

Cd(OH) ₂	146,43	2,6 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻⁵	[Cd ⁺⁺] [OH [']] ² = = 5,7 · 10 ⁻¹⁵
CdCl ₂	183,32	111,4	6,1	—
CdBr ₂	272,24	94	3,4	—
CdJ ₂	366,25	141	3,86	—
CdSO ₄	208,48	76,86	3,67	—
Cd(NO ₃) ₂	236,43	153,0	6,48	—
CdCO ₃	172,42	2,3 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻⁷	[Cd ⁺⁺] [CO ₃ ⁼⁼] = = 2,5 · 10 ⁻¹⁴
Cd ₃ (PO ₄) ₂	527,19	нерастворим	—	—
Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	436,7	нерастворим	—	—
Cd ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	761,2	нерастворим	—	—
CdCrO ₄	228,4	нерастворим	—	—
CdS	144,48	8,6 · 10 ⁻¹⁴	6,0 · 10 ⁻¹⁵	[Cd ⁺⁺] [S ⁼⁼] = = 3,6 · 10 ⁻²⁹
(CH ₃ COO) ₂ Cd	230,50	хорошо растворим	—	—
CdC ₂ O ₄	200,43	3,4 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻⁴	[Cd ⁺⁺] [C ₂ O ₄ ⁼⁼] = = 2,9 · 10 ⁻⁸
CdC ₄ H ₄ O ₆	260,5	нерастворим	—	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
Медь				
Cu ₂ O; CuO	143,1; 79,5	нерастворимы	—	—
Cu(OH) ₂	97,56	3,7 · 10 ⁻⁶	3,8 · 10 ⁻⁷	[Cu''] [OH'] ² = = 5,6 · 10 ⁻²⁰
CuCl ₂	134,45	77,0	5,72	—
Cu ₂ Cl ₂	198,00	6,2 · 10 ⁻³	3,1 · 10 ⁻⁴	[Cu'] [Cl'] = = 9,0 · 10 ⁻⁸
CuBr ₂	223,37	хорошо растворима	—	—
Cu ₂ Br ₂	286,91	нерастворима	—	—
CuJ ₂	317,4	4,3 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻⁵	[Cu''] [J'] ² = = 2,5 · 10 ⁻¹⁵
Cu ₂ J ₂	380,92	8 · 10 ⁻⁴	2,1 · 10 ⁻⁵	[Cu'] [J'] = = 4,0 · 10 ⁻¹⁰
CuSO ₄ · 5H ₂ O	249,69	20,9	1,31	—
Cu(NO ₃) ₂	187,55	125,3	6,70	—
CuCO ₃	114,94	1,4 · 10 ⁻⁴	1,2 · 10 ⁻⁵	[Cu''] [CO ₃ '] = = 1,4 · 10 ⁻¹
(CuOH) ₂ CO ₃	221,11	нерастворима	—	—
Cu ₃ (PO ₄) ₂	380,58	нерастворима	—	—
CuCrO ₄	179,6	нерастворима	—	—
Cu(CNS) ₂	179,7	разлагается (г)	—	—
CuCNS	121,62	5 · 10 ⁻⁵	4,1 · 10 ⁻⁶	[Cu'] [CNS'] = = 1,7 · 10 ⁻¹²
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	339,0	нерастворима	—	—
Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	614,5	нерастворима	—	—
Cu ₂ S	159,15	7,1 · 10 ⁻¹⁶	4,5 · 10 ⁻¹⁷	[Cu'] ² [S''] = = 2 · 10 ⁻⁵⁰
CuS	95,1	8,8 · 10 ⁻²¹	9,2 · 10 ⁻²³	„ „] = = 8,5 · 10 ⁻⁴⁵
(CH ₃ COO) ₂ Cu	181,63	7,2	0,40	—
CuC ₂ H ₄	151,56	2,5 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻⁴	[Cu''] [C ₂ O ₄ '] = = 2,7 · 10 ⁻⁸
CuC ₄ H ₄ O ₆	211,60	2,0 · 10 ⁻²	9,5 · 10 ⁻⁴	—
Никель				
Ni(OH) ₂	92,71	2,2 · 10 ⁻⁴	2,4 · 10 ⁻⁵	[Ni''] [OH'] ² = = 1,6 · 10 ⁻¹⁴
NiCl ₂	129,60	55,3	4,30	—
NiBr ₂	218,52	125	5,75	—
NiJ ₂	312,53	148	4,75	—

Формула электролита	Молекулярный вес	Растворимость (S)		Произведение растворимости, L
		в граммах на 100 г чистой воды	в мол на 1 л раствора	
NiSO ₄	154,76	38,4	2,48	—
Ni(NO ₃) ₂	182,70	94,1	5,16	—
NiCO ₃	118,70	9,3·10 ⁻³	7,9·10 ⁻⁴	[Ni ⁺⁺][CO ₃ ^{''}] = = 6,2·10 ⁻⁷
Ni ₈ (PO ₄)	366,12	нерастворим	—	—
NiCrO ₄	174,7	нерастворим	—	—
Ni ₂ [Fe(CO) ₆]	329,34	нерастворим	—	—
Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	600,00	нерастворим	—	—
NiS	149,45	7·10 ⁻¹⁰	4,7·10 ⁻¹¹	[Ni ⁺⁺][S ^{''}] = = 2,2·10 ⁻²¹
(CH ₃ COO) ₂ Ni	176,78	16,6	0,94	—
NiC ₂ O ₄	146,71	3·10 ⁻⁴	2,05·10 ⁻⁵	[Ni ⁺⁺][C ₂ O ₄ ^{''}] = = 4,2·10 ⁻¹⁰

Кобальт

Co(OH) ₂	92,96	3,7·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁶	[Co ⁺⁺][OH [']] ² = = 3·10 ⁻⁶
Co(OH) ₃	109,96	3,2·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁵	[Co ⁺⁺⁺][OH [']] ³ = = 2,4·10 ⁻¹⁴
CoCl ₂ ·6H ₂ O	237,95	51,0	3,9	—
CoCl ₃	165,31	хорошо растворим	—	—
CoBr ₂	218,77	60	2,74	—
CoJ ₂	312,78	160	5,12	—
CoSO ₄	155,01	34,4	2,22	—
Co ₂ (SO ₄) ₃	406,08	разла- гается (г)	—	—
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291,05	100	5,5	—
CoCO ₃	118,95	нерастворим	—	—
(CoOH) ₂ CO ₃	211,91	нерастворим	—	—
Co ₃ (PO ₄) ₂	366,78	нерастворим	—	—
CoCrO ₄	174,95	нерастворим	—	—
Co ₂ [Fe(CN) ₆]	331,8	нерастворим	—	—
Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	600,6	нерастворим	—	—
CoS	91,01	1,7·10 ⁻¹³	2,0·10 ⁻¹⁴	[Co ⁺⁺][S ^{''}] = = 3,7·10 ⁻²⁸
(CH ₃ COO) ₂ Co	177,03	растворим	—	—
CoC ₂ O ₄	146,96	4,2·10 ⁻³	2,9·10 ⁻⁴	—
CoC ₄ H ₄ O ₆	207,0	мало растворим	—	—

Таблица 7

Коэффициенты активности некоторых электролитов

Формула электролита	Концентрация, мол/л				Формула электролита	Концентрация, мол/л			
	0,001	0,01	0,1	1,0		0,001	0,01	0,1	1,0
HCl	0,97	0,90	0,80	0,81	AgNO ₃	—	0,90	0,72	0,40
HBr	0,97	0,91	0,81	0,87	NaNO ₃	0,97	0,90	0,77	0,58
HNO ₃	0,97	0,91	0,79	0,72	NH ₄ NO ₃	0,96	0,88	0,73	0,47
H ₂ SO ₄	0,83	0,54	0,27	0,13	Ba(NO ₃) ₂	0,88	0,71	0,43	—
KOH	—	0,90	0,80	0,76	Ca(NO ₃) ₂	0,88	0,71	0,48	0,35
NaOH	—	—	—	0,68	Pb(NO ₃) ₂	0,88	0,69	0,37	0,11
Ba(OH) ₂	—	0,71	0,44	—	Al(NO ₃) ₃	—	—	0,20	0,19
KCl	0,97	0,90	0,78	0,61	K ₂ SO ₄	0,89	0,71	0,43	—
NaCl	0,97	0,90	0,78	0,66	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,87	0,67	0,40	0,16
KJ	0,97	0,91	0,80	0,68	MgSO ₄	—	0,40	0,18	0,063
NaBr	0,97	0,91	0,80	0,69	ZnSO ₄	0,70	0,39	0,15	0,045
NaJ	0,97	0,91	0,83	0,80	MnSO ₄	—	—	0,25	0,071
BaCl ₂	0,88	0,72	0,49	0,39	NiSO ₄	—	—	0,18	0,05
CaCl ₂	0,89	0,73	0,52	0,71	CuSO ₄	0,74	0,41	0,16	0,047
PbCl ₂	0,86	0,61	—	—	K ₂ CO ₃	0,89	0,74	0,50	0,33
CuCl ₂	0,89	0,72	0,52	0,43	KClO ₃	0,97	0,91	0,76	—
FeCl ₂	0,89	0,75	0,585	0,67	KClO ₄	0,97	0,90	—	—
MgCl ₂	—	—	0,56	0,624	NaClO ₄	0,97	0,90	0,77	0,58
NH ₄ Cl	0,96	0,88	0,74	0,57	K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	—	0,14	—

Таблица 8

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах при 25° С¹

Процесс восстановления (окислитель+ne → восстановитель+E вольт; восстановитель—ne → окислитель—E вольт)	Окислительный потенциал, E вольт
K ⁺ +e → K	—2,92
Ba ⁺⁺ +2e → Ba	—2,90
Sr ⁺⁺ +2e → Sr	—2,89
Ca ⁺⁺ +2e → Ca	—2,87
Na ⁺ +e → Na	—2,71
Mg+2e → Mg	—2,34
Al ⁺⁺⁺ +3e → Al	—1,67
ZnO ₂ ^{''} +2H ₂ O+2e → Zn+4OH'	—1,22
CrO ₂ ['] +2H ₂ O+3e → Cr+4OH'	—1,2

¹ Индексы (г), (ж) и (т) у окислителя и восстановителя соответственно означают газ, жидкость и твердое вещество.

Процесс восстановления (окислитель + ne → восстановитель + E вольт; восстановитель — ne → окислитель — E вольт)	Окислительный потенциал, E вольт
$\text{Mn}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Mn}$	—1,05
$\text{SO}_4'' + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{SO}_3 + 2\text{OH}'$	—0,90
$\text{SO}_3'' + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \longrightarrow \text{S}^{(m)} + 6\text{OH}'$	—0,90
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}'$	—0,83
$\text{HSnO}_2' + \text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{Sn} + 3\text{OH}'$	—0,79
$\text{Zn}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Zn}$	—0,76
$\text{CuS} + 2e \longrightarrow \text{Cu} + \text{S}''$	—0,76
$\text{Cr}^{+++} + 3e \longrightarrow \text{Cr}$	—0,71
$\text{HgS} + 2e \longrightarrow \text{Hg} + \text{S}''$	—0,70
$\text{SbO}_2' + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \longrightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}'$	—0,66
$2\text{SO}_3'' + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_3'' + 6\text{OH}'$	—0,68
$\text{HPbO}_2' + \text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{Pb} + 3\text{OH}'$	—0,54
$\text{S} + 2e \longrightarrow \text{S}''$	—0,51
$2\text{CO}_2(z) + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	—0,49
$\text{NO}_2' + \text{H}_2\text{O} + e \longrightarrow \text{NO} + 2\text{OH}'$	—0,46
$\text{Fe}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Fe}$	—0,44
$\text{Cd}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Cd}$	—0,40
$\text{Co}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Co}$	—0,28
$\text{Ni}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Ni}$	—0,25
$\text{Mo}^{+++} + 3e \longrightarrow \text{Mo}$	~—0,20
$\text{NO}_2' + 6\text{H}_2\text{O} + 6e \longrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}'$	—0,16
$\text{NO}_3' + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \longrightarrow \text{NO} + 4\text{OH}$	—0,14
$\text{Sn}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Sn}$	—0,136
$\text{Pb}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Pb}$	—0,126
$\text{GrO}_4'' + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \longrightarrow \text{CrO}_2' + 4\text{OH}'$	—0,12
$\text{CrO}_4'' + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}'$	—0,12
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 2e \longrightarrow \text{OH}' + \text{HO}_2'(2\text{OH}' + \text{O})$	—0,076
$\text{W}^{+++} + 3e \longrightarrow \text{W}$	—0,05
$\text{Fe}^{+++} + e \longrightarrow \text{Fe}^{++}$	—0,04
$2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2$	—0,000
$\text{Sn}^{++} + 4e \longrightarrow \text{Sn}$	+0,01
$\text{NO}_3' + \text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{NO}_2' + 2\text{OH}'$	+0,01
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ \longrightarrow \text{MO}^{+++} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,1
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,1
$\text{S}_4\text{O}_6'' + 2e \longrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3''$	+0,15

Процесс восстановления (окислитель + ne → восстановитель + E вольт; восстановитель — ne → окислитель — E вольт)	Окислительный потенциал, E вольт
$2\text{NO}_2' + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}'$	+0,15
$\text{Sn}^{+++} + 2e \longrightarrow \text{Sn}^{++}$	+0,15
$\text{Cu}^{++} + e \longrightarrow \text{Cu}^+$	+0,167
$\text{ClO}_4' + \text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{ClO}_3' + 2\text{OH}'$	+0,17
$\text{SO}_4'' + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{SO}_3'' + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{Cu}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{MoO}_4'' + 4\text{H}^+ + e \longrightarrow \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,4
$\text{Hg}^+ + e \longrightarrow \text{Hg}$	+0,41
$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e \longrightarrow 4\text{OH}'$	+0,40
$2\text{SO}_3'' + 6\text{H}^+ + 4e \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_3'' + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,40
$\text{SO}_3'' + 6\text{H}^+ + 4e \longrightarrow \text{S} (m) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$4\text{SO}_3'' + 12\text{H}^+ + 6e \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6'' + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,48
$2\text{BrO}_3' + 2\text{H}_2\text{O} + 10e \longrightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}'$	+0,51
$\text{ClO}_4' + 4\text{H}_2\text{O} + 8e \longrightarrow \text{Cl}' + 8\text{OH}'$	+0,51
$\text{Cu}^+ + e \longrightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{J}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{J}'$	+0,5345
$\text{MnO}_4' + e \longrightarrow \text{MnO}_4''$	+0,54
$\text{JO}_3' + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \longrightarrow \text{JO}' + 4\text{OH}'$	+0,56
$\text{MnO}_4' + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}'$	+0,57
$\text{MnO}_4'' + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}'$	+0,58
$\text{BrO}_3' + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \longrightarrow \text{Br}' + 6\text{OH}'$	+0,60
$\text{ClO}_3' + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \longrightarrow \text{Cl}' + 6\text{OH}'$	+0,62
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\text{Fe}^{+++} + e \longrightarrow \text{Fe}^{++}$	+0,77
$\text{Hg}_2^{++} + 2e \longrightarrow 2\text{Hg}$	+0,80
$\text{Ag}^+ + e \longrightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{NO}_3' + 2\text{H}^+ + e \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
$\text{Hg}^{++} + 2e \longrightarrow \text{Hg}$	+0,86
$\text{NO}_2' + 7\text{H}^+ + 6e \longrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,86
$\text{NO}_3' + 9\text{H}^+ + 8e \longrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{NO}_3' + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{NO}_2' + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3' + 4\text{H}^+ + 3e \longrightarrow \text{NO} (z) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_2' + 2\text{H}^+ + e \longrightarrow \text{NO} (z) + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{ClO}' + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{ClO}_3' + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{Br} + 2e \longrightarrow 2\text{Br}'$	+1,07

Процесс восстановления (окислитель + ne → восстановитель + E вольт; восстановитель — ne → окислитель — E вольт)	Окислительный потенциал, E вольт
$\text{JO}_3' + 6\text{H}^+ + 6e \longrightarrow \text{J}' + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
$\text{ClO}_4' + 8\text{H}^+ + 8e \longrightarrow \text{Cl}' + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34
$\text{Cl}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{Cl}'$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 14\text{H}^+ + 6e \longrightarrow \text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{BrO}_3' + 6\text{H}^+ + 6e \longrightarrow \text{Br}' + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{ClO}_3' + 6\text{H}^+ + 6e \longrightarrow \text{Cl}' + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{ClO}' + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{Cl}' + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{MnO}_4' + 8\text{H}^+ + 5e \longrightarrow \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$2\text{BrO}_3' + 12\text{H}^+ + 10e \longrightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{+++} + e \longrightarrow \text{Co}^{++}$	+1,84
$\text{Ag}^{++} + e \longrightarrow \text{Ag}^+$	+1,98
$\text{S}_2\text{O}_8'' + 2e \longrightarrow 2\text{SO}_4''$	+2,05
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	+2,07
$\text{F}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{F}'$	+2,85

Таблица 9

Константы неустойчивости некоторых комплексных ионов

Формула комплексного иона	Выражение константы неустойчивости, K	Числовое значение константы неустойчивости
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	$K = \frac{[\text{Cd}^{++}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	$K = \frac{[\text{Zn}^{++}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	$K = \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}}$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	$K = \frac{[\text{Ni}^{++}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$

Формула комплексного иона	Выражение константы неустойчивости, K	Числовое значение константы неустойчивости
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$K = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$K = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}$	$6 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}']^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]'}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]''$	$K = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{CN}']^4}{[\text{Co}(\text{CN})_4]''}$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]''$	$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}']^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]''}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]'''$	$K = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}']^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]'''}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]''$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{CN}']^4}{[\text{Hg}(\text{CN})_4]''}$	$4 \cdot 10^{-41}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]''$	$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}']^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4]''}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]''$	$K = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}']^4}{[\text{Ni}(\text{CN})_4]''}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$	$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}']^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''}$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''$	$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}']^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''}$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[\text{HgCl}_4]''$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}']^4}{[\text{HgCl}_4]''}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{HgBr}_4]''$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Br}']^4}{[\text{HgBr}_4]''}$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgJ}_4]''$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}']^4}{[\text{HgJ}_4]''}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{CdJ}_4]''$	$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{J}']^4}{[\text{CdJ}_4]''}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]''$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{CNS}']^4}{[\text{Hg}(\text{CNS})_4]''}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]'$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3'']}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]'}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$	$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3'']^4}{[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$

Формула комплексного иона	Выражение константы неустойчивости, K	Числовое значение константы неустойчивости
$[Zn(C_2O_4)_3]^{''''}$	$K = \frac{[Zn^{''}][C_2O_4^{''}]^3}{[Zn(C_2O_4)_3]^{''''}}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
$[Fe(C_2O_4)_3]^{'''}$	$K = \frac{[Fe^{'''}][C_2O_4^{''}]^3}{[Fe(C_2O_4)_3]^{'''}}$	$5 \cdot 10^{-10}$
$[Ag(NO_2)_2]'$	$K = \frac{[Ag'] [NO_2']^2}{[Ag(NO_2)_2]'}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$[FeCNS]^{''}$	$K = \frac{[Fe^{'''}][CNS']}{[FeCNS]^{''}}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$[J_3]'$	$K = \frac{[J_2][J']}{[J_3]'}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
$[PbJ_3]'$	$K = \frac{[PbJ_2][J']}{[PbJ_3]'}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$

Т а б л и ц а 10
Плотность воды при различной
температуре

Температура, °C	Плотность, г/мл
15	0,99807
16	0,99791
17	0,99774
18	0,99756
19	0,99737
20	0,99717
21	0,99696
22	0,99669
23	0,99651
24	0,99626
25	0,99601
26	0,99575
27	0,99548
28	0,99520
29	0,99491
30	0,99461

I. МАНТИССЫ ЛОГАРИФМОВ.

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	9	13	17	22	26	30	35	39
											4	9	13	17	21	25	30	34	38
											4	8	12	16	21	25	29	33	37
											4	8	12	16	20	24	28	32	36
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	12	16	20	24	27	31	35
											4	8	11	15	19	23	27	30	34
											4	7	11	15	18	22	26	29	33
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	11	14	18	21	25	28	32
											4	7	11	14	17	21	24	28	31
											3	7	10	14	17	20	24	27	30
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	7	10	13	17	20	23	27	30
											3	6	10	13	16	19	23	26	29
											3	6	9	13	16	19	22	25	28
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	13	16	19	22	25	28
											3	6	9	12	15	18	21	24	27
											3	6	9	11	14	17	20	23	26
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	9	11	14	17	20	23	26
											3	5	8	11	14	16	19	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	19	21	24
											3	5	8	10	13	15	18	20	23
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	3	5	8	10	13	15	18	20	23
											2	5	7	10	12	15	17	19	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
											2	5	7	9	11	13	16	18	20
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	14	16	18	20
											2	4	6	8	11	13	15	17	19
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
											2	4	6	8	10	12	14	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

1. МАНТИСЫ ЛОГАРИФМОВ.

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7223	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

I. МАНТИССЫ ЛОГАРИФМОВ

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

$$\pi = 3,1415926..., \lg \pi = 0,4971, \frac{1}{\pi} = 0,3183098..., \lg \frac{1}{\pi} = \bar{1},5029.$$

$$\sqrt{2} = 1,4142135..., \lg \sqrt{2} = 0,1505, \sqrt{3} = 1,7320508..., \lg \sqrt{3} = 0,2386.$$

II. АНТИЛОГАРИФМЫ

<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
,00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	1	1	1	2	2	2	3
<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>

II. АНТИЛОГАРИФМЫ

<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
,35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
,40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
,41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
,42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
,43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
,44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
,45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
,46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
,47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
,48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
,49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
,50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
,51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
,52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
,53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
,54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
,55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
,56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
,57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
,58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
,59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
,60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
,61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
,67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
,68	4786	4897	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
,69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>

II. АНТИЛОГАРИФМЫ

<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
,70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>11</i>
,71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
,72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
,73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
,74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>12</i>
,75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>12</i>
,76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
,77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
,78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>13</i>
,79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>13</i>
,80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>13</i>
,81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>14</i>
,82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>14</i>
,83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>14</i>
,84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>15</i>
,85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>15</i>
,86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>15</i>
,87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>14</i>	<i>16</i>
,88	7536	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>14</i>	<i>16</i>
,89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>16</i>
,90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>15</i>	<i>17</i>
,91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>15</i>	<i>17</i>
,92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>17</i>
,93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>14</i>	<i>16</i>	<i>18</i>
,94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>14</i>	<i>16</i>	<i>18</i>
,95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>12</i>	<i>15</i>	<i>17</i>	<i>19</i>
,96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>8</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>15</i>	<i>17</i>	<i>19</i>
,97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>15</i>	<i>17</i>	<i>20</i>
,98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>13</i>	<i>16</i>	<i>18</i>	<i>20</i>
,99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>14</i>	<i>16</i>	<i>18</i>	<i>20</i>
<i>m</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>

Мантисса десятичного логарифма любого трехзначного числа отыскивается по табл. I на строке, номер которой образуют две первые значащие цифры этого числа, в столбце, номер которого совпадает с третьей его цифрой. Интерполяция на четвертую цифру числа дает поправку, помещенную на той же строке в соответствующем столбце справа (курсив). Поправка прибавляется к табличной мантиссе. Например, мантисса логарифма числа 3174 равна $5011 + 6 = 5017$. Подобным же образом по табл. II определяется число по данной мантиссе его логарифма. Например, имея мантиссу 8352, получаем число $6839 + 3 = 6842$, в котором положение знака дроби устанавливается по характеристике.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адденды 174
Адсорбция 95
Активность ионов 57 и сл.
Ализариновые лаки 257
Алкалиметрия 440, 466
Алюминий
 реакции ионов 257 и сл.
 открытие 283, 285
Аммиак, количественное
 определение 490
Аммоний
 реакции ионов 216
 открытие 219, 249
 удаление из растворов 220
Аммоний роданистый, установка
 титра 503 и сл.
Амфотерные гидроокиси 251 и сл.
 » электролиты 110
Анализ
 весовой, см. Весовой анализ
 газовый 18
 газометрический 19
 дробным путем 194
 капельный 19
 качественный 5, 194, 354
 количественный 5, 390
 кондуктометрический 21
 макро—18
 микро—18
 микрористаллоскопический 19
 мокрым путем 18
 неорганический 390
 объемный, см. Объемный анализ
 органический 390
 полумикро 18, 19
 потенциометрический 21
 систематический ход 194
 смеси катионов
 I группы 217 и сл.
 II группы 230 и сл.
 III группы 233 и сл.
I—III групп 244 и сл.
IV группы 276, 283 и сл.
V группы 305 и сл.
VI группы 333 и сл.
- Анализ
 IV—VI групп 335 и сл.
 I—VI групп 344 и сл.
 смеси сухих веществ 385 и сл.
 сухим путем 19
 сухого вещества 374 и сл.
 титрометрический 20
 ультрамикроскопический 18, 19
 физико-химический 16, 19, 21
 химический 15
 элементарный 390
Анионы
 деление на аналитические группы 355
 методика обнаружения 370 и сл.
 общеганалитические реакции 356 и сл.
 специфические реакции 361 и сл.
Аргентометрия 441, 492
Арретир 394
Атомные веса (табл.) 548
Ацетат-ионы
 реакции 369
 открытие 374
Ацидиметрия 440, 460
- Барий
 реакции катионов 238
 открытие 242, 249, 250
Бром-ионы
 реакции 365
 открытие 372, 373
Бура
 приготовление исходного раствора 469
 перекристаллизация 469
 растворимость 467
Буферные растворы 65 и сл.
Бюретки 449
 отсчет 449
- Валентность 116 и сл.
Весовой анализ 19, 410
 выбор осадителя 412
 достижение чистоты 414

- Весовой анализ
 влияние растворимости осадка на точность анализа 413
 промывание осадков 420
 прокаливание осадков 422
 фильтрование осадков 415, 420
 Весы аналитические 392
 правила обращения 400
 устройство 392
 Взвешивание 397
 Виннокаменная соль, количественное определение 487
 Висмут
 реакции катионов 295
 открытие 306, 307, 342
 Влажность, определение 427
 почвы 539
 Вода
 гигроскопическая 411
 жесткость 535
 ионное произведение 62
 константа диссоциации 62
 кристаллизационная, определение 427 и сл.
 окисляемость, определение 537
 Водородный показатель 63
 Восстановители 121
 Внутримолекулярные соединения и соли 186 и сл.
- Гальванические элементы 135
 Гетерогенные процессы 69
 Гидролиз 103
 амфотерных электролитов 112 и сл.
 константа 106
 сильных оснований и слабых кислот 104, 108
 слабых оснований и сильных кислот 103, 108
 слабых оснований и слабых кислот 105, 108
 степень 107
 Гомогенные процессы 69
 Грамм-эквивалент 30 и сл.
 Грамм-эквивалентный вес
 кислот 32
 окислителей и восстановителей 34
 оснований 32
 солей 32
 Групповые реактивы 196
- Двойные соли 173
 Декантация 421
 Денсиметрия 16
 Диссоциация
 воды 62
 комплексных ионов 180
 электролитическая, см. Электролитическая диссоциация
- Едкий натр
 количественное определение в каустике 487
 приготовление титрованного раствора 480
 растворение 480
 установка титра 482
- Железо
 определение весовым методом 434
 определение объемным методом в соли Мора 514
 открытие 305, 306, 307, 337, 339
 реакции катионов 291 и сл.
 Жесткость воды, определение 535
- Закон действующих масс 43
 Зарядность атомов в молекулах 116
- Индикаторы
 адсорбционные 456
 выбор 471 и сл.
 методов нейтрализации 451
 методов окисления восстановления 458
 методов осаждения 456
 область перехода 452
 окраска при различных рН 452
 показатель титрования 452
 теория 454
- Йод
 открытие 372
 приготовление и установка титрованного раствора 528
 реакции 366
 Йодометрические определения
 восстановителей 522
 меди в медном купоросе 530
 окислителей 523
 хлора (активного) в хлорной извести 529
 Йодометрия 441, 522
 истинные растворы, см. Растворы.
 исходные вещества 444
- Кадмий
 реакции катионов 321
 открытие 331, 332, 333, 339
 Калий
 реакции катионов 208
 открытие 219, 248, 249
 Кальций
 реакции катионов 238
 открытие 243, 248, 250
 Карбонат-ионы
 реакции 362
 открытие 372
 Катионы
 не имеющие группового реактива 205

Катионы

- общая характеристика 208
- реакции (табл.) 218
- ход анализа смеси 217
- группы соляной кислоты 205
- групповые реакции 220
- общепаналитические реакции 220
- реакции (табл.) 232
- ход анализа смеси 230
- группы серной кислоты 205
- групповые реакции 233
- общепаналитические реакции 233
- реакции (табл.) 240
- ход анализа смеси 239
- группы амфотерных гидроокисей 205
- групповые реакции 251
- общепаналитические реакции 251
- реакции (табл.) 278
- ход анализа смеси 276, 283
- группы типичных гидроокисей 205
- общепаналитические реакции 286
- реакции (табл.) 302
- ход анализа смеси 305
- группы комплексообразователей аммиакатов 205
- общепаналитические реакции 310
- реакции (табл.) 328
- ход анализа смеси 330
- группы кислот
- реакции (табл.) 245
- ход анализа смеси 244
- группы щелочей, ход анализа смеси 335
- всех аналитических групп
- реакции (табл.) 346
- ход анализа смеси 344
- дробное открытие 352
- каустик технический, определение 487

Кислотность почвы, определение 540

Кислородный «мостик» 120

Классификация

- катионов кислотно-щелочная 202
- катионов сульфидная 202
- окислительно-восстановительных реакций 126
- химических реакций 41 и сл.

Кобальт

- реакции ионов 323
- открытие 330, 332, 334, 339

Колбы мерные 448

Количественный анализ
методы 391

Комплексные ионы 175 и сл.

- заряд 175 и сл.
- разрушение 182 и сл.

Комплексные соли 173

- номенклатура 178 и сл.

Комплексообразователь 175

Константа

- гидролиза 106
- диссоциации воды 62
- диссоциации слабых электролитов (табл.) 551
- неустойчивости комплексных ионов 180, 572
- равновесия 47
- скорости осаждения 71
- электролитической диссоциации 59 и сл.

Концентрация

- водородных ионов 63
- молярная 28
- молярная 28
- мольно-процентная 29
- нормальная 29

Координационная сфера

- внутренняя 175
- внешняя 175

Координационное число 174

Кремниевой кислоты анионы 364

Кристаллогидраты 25 и сл.

Лакмус 452

Магнезиальная смесь 273

Магний

- реакции 298
- открытие 306, 309, 342

Макроанализ 18

Марганец

- реакции 294
- открытие 306, 307

Медь

- реакции 315
- открытие 330, 332, 333, 339
- определение в медном купоросе 530

Меркуриметрия 441, 492

Меркурометрия 441, 493

Методы анализа

- безиндикаторный 20
- весовой, см. весовой анализ
- газометрический 222
- дробный 194
- индикаторные 20
- йодометрические 522
- кислотно-щелочной 202
- нейтрализации 392, 439, 466
- обратного титрования 459
- объемного 439
- окисления-восстановления 392, 509
- осаждения 392, 439, 492
- оптические 22
- сероводородный 202
- систематический 194
- титрования заместителя 459
- титрометрические 20
- физико-химические 21

- Методы анализа
 химические 18
 электрохимические 22
 Микроанализ 18
 Микрокристаллоскопический анализ 19
 Молибденовая жидкость 271
 Мышьяк
 реакции ионов 272
 открытие 277, 285
 Навеска 407, 408
 Надхромовые кислоты 261, 264 и сл.
 Натрий
 азотистокислый, количественное определение 516
 реакции катионов 313
 открытие 219, 248, 249
 хлористый, установка титра 500
 определение в поваренной соли 506
 Никель
 реакции катионов 326
 открытие 331, 335, 340
 Нитрат-ионы
 реакции 367
 открытие 375
 Нитрит-ионы
 реакции 367
 открытие 371
 разрушение 369
 Объемный анализ 20, 437 и сл.
 вычисления 462 и сл.
 методы, см. Методы анализа.
 Объемы, измерение 448
 Окислители 121
 Оксидиметрия 391, 441
 Окрашивание пламени 213
 Оклюзия 101
 Олово
 открытие 283
 реакции 269 и сл.
 старение 286
 Осадки
 аморфные 414
 высушивание 422
 кристаллические 418
 прокаливание 422
 промывание 420
 растворимость 69, 375
 созревание 416
 старение 416
 структура 415
 фильтрование 416, 420
 фильтруемость 415
 Осаждение, условия 417
 изоморфное 99
 поверхностно-адсорбционное 95
 последующее 99
 сопряженное 101
 Открываемый минимум 199.
 Ошибки анализа
 абсолютная 425
 весового 425
 вычисления при методах йодометрии 524
 нейтрализации 472 и сл.
 перманганатометрии 510
 вычисление при титровании 472
 индикаторные при нейтрализации 453, 472
 метода нейтрализации 453 и сл., 461
 объективные 425
 объемных методов осаждения 462, 496
 относительные 425
 постоянные 425
 субъективные 425
 титрования 460, 471
 перекись водорода 132
 количественное определение 516
 Перекись хрома 263
 Перекристаллизация 446
 буры 469
 щавелевой кислоты 468
 Перманганатометрия 441, 509 и сл.
 Печи
 муфельные 423
 тигельные 423
 Пипетки 450
 Полумикроанализ 18, 19
 Полуэлемент 135
 сравнения 139
 Посуда 401
 для взятия навески 407
 пропаривание 405
 Потенциалы
 восстановительные 133, 140
 нормальные 133 и сл.
 окислительные 133, 140
 практическое приложение 143
 стандартный водородный 139
 таблица 569
 электродные 135
 Почва
 определение влажности 539
 кислотности 540
 расчет дозы при известковании 541
 Предел разбавления 199
 Произведение растворимости 70 и сл., (табл.) 553 и сл.
 Равновесие химическое 43
 Разновес 395
 Растворение осадков 82 и сл.
 Растворимость 24
 солей и оснований в воде (табл.) 375, 553
 веществ служащих для пригото-

- ления исходных титрованных растворов 468
- Растворы
- истинные 23
 - исходные 444
 - коллоидные 23
 - концентрированные 23
 - крепкие 24
 - молекулярные 23
 - насыщенные 23
 - ненасыщенные 23
 - перевод одних концентраций в другие 35 и сл.
 - пересыщенные 23
 - разбавленные 24
 - титрованные, см. титрованные растворы
- Реактив 16
- Ильинского 192
 - Несслера 217, 319
 - Фаургольта 186
 - Чугаева 190, 326
- Реактивы
- групповые 196
 - общепроаналитические 195
- Реакции
- в растворах электролитов 54 и сл.
 - внутреннего окисления-восстановления 128
 - необратимые 44
 - обмена 42
 - обратимые 44
 - окисления-восстановления 43, 116, 121 и сл.
 - подбор коэффициентов 155
 - методика составления уравнений 155
 - самоокисления-самовосстановления 121
 - скорость 44
 - специфические 195
 - характерные 195
- Роданидометрия 441, 494
- Ртуть одновалентная
- азотнокислая, установка титра 502 и сл.
 - реакции катионов 228
 - открытие 231
- Ртуть двухвалентная
- реакции катионов 318 и сл.
 - открытие 330, 332, 333, 341
- Свинец
- реакции катионов 227
 - открытие 249
- Сера, определение в колчеданах 433, 545
- Серебро
- реакции катионов 228
 - Серебро
 - открытие 249
 - азотнокислое, установка титра 499 и сл.
- Серная кислота
- открытие анионов 371
 - количественное определение 430, 485
- Силикат-ионы
- реакции 364
 - открытие 371
- Соли
- гидролиз, см. Гидролиз.
 - двойные 173 и сл.
 - комплексные 173 и сл.
- Соль Мора, анализ 514
- Соляная кислота, приготовление и установка титра 443
- Соосаждение 101
- Специфические реакции 195
- Средняя проба 406
- Степень электролитической диссоциации 56 и сл. (табл.) 551
- Стронций
- реакции катионов 238
 - открытие 242, 250
- Сульфат-ионы
- реакции 361
 - открытие 371
 - количественное определение 430
- Сульфид-ионы, открытие 371
- Сульфит-ионы
- реакции 361
 - открытие 371
- Сурьма
- реакции ионов 299
 - открытие 305, 307, 337, 339
- Сушильный шкаф 422
- Тигли 404, 422
- Тиосульфат, приготовление и установка титра 525 и сл.
- по бихромату 526
 - по перманганату 527
- Титр 438
- титрование 438 и сл.
 - выбор индикатора 453
 - заместителя 460
 - обратное 459
 - показатель 452
 - сильных кислот сильными основаниями и наоборот 471
 - слабых кислот сильными основаниями и наоборот 475
 - слабых кислот слабыми основаниями и наоборот 476
- Титрованные растворы 438
- исходные 444

Титрование раствора

объемных методов осаждения 495
для методов нейтрализации 466
приготовленные по точной навеске 446

поправка на нормальность 447
рабочие 444

для методов йодометрии 524
для методов нейтрализации 466
для перманганатометрии 509
с приготовленным титром 442
с установленным титром 442

Точка эквивалентности, определение 451

Углекислый

кальций, определение в известковых удобрениях 542

Удельный вес

кислот (табл.) 548

щелочей и аммиака (табл.) 550

Уксусной кислоты анионы, открытие 375

Фильтрование 420

Фильтры 420

Фосфат-ионы

реакции 363

открытие 372

определение в суперфосфатах 543

Хлор-ионы

реакции 365

открытие 373

Хлорная известь, определение активного хлора 529

Хром

окисление трехвалентного 261

определение в бихроматах 519

открытие 266, 277, 284, 340

реакции ионов 260

Хромовая смесь 405

Хромофоры 454

Цинк

открытие 277, 284, 340

реакции катионов 267

Чувствительность реакций 74 и сл., 195 и сл.

Щавелевая кислота, приготовление титрованного раствора 484 и сл.

Щелочи

определение в техническом каустике 487

приготовление рабочего раствора 480

эквивалентная точка титрования 451

Эксикатор 423

Электролитическая диссоциация истинная 57 и сл.

константа 59

степень 56 и сл. (табл.) 550

Электрод 135

нормальный водородный 139

Электродвижущая сила 135

Электролиты

амфотерные 110

сильные 57

слабые 57

средние 57

Электроотрицательность 119, 127

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие к 1 изданию	3
Предисловие к 2 изданию	4
Введение	5
§ 1. Предмет и практическое значение аналитической химии . .	5
§ 2. Основные этапы в развитии аналитической химии	7
§ 3. Химический и физико-химический анализ	15
§ 4. Методы химического анализа	18

Часть I

Теоретические основы аналитической химии

Глава I. Общая часть

§ 1. Растворы и выражения их концентрации	23
§ 2. Понятие о грамм-эквиваленте	30
§ 3. Перевод одних концентраций раствора в другие	35
§ 4. Химические реакции и их классификация	41
§ 5. Закон действующих масс и равновесие химических процессов	43
§ 6. Константа равновесия и обратимые реакции	47
§ 7. Практическое приложение константы равновесия	51
Задачи и упражнения	53

Глава II. Приложение закона действующих масс к электролитической диссоциации

§ 8. Аналитические реакции в растворах электролитов	54
§ 9. Степень электролитической диссоциации	56
§ 10. Кажущаяся и истинная степень электролитической диссоциации	57
§ 11. Константа электролитической диссоциации	59
§ 12. Диссоциация воды	62
§ 13. Действие одноименных ионов; буферные растворы	64
Задачи и упражнения	67

Глава III. Приложение закона действующих масс к гетерогенным процессам (теория образования и растворения осадков)

§ 14. Растворимость осадков	69
§ 15. Произведение растворимости	70
§ 16. Образование осадков и чувствительность реакций	74
§ 17. Влияние избытка осадителя на образование осадков	78
§ 18. Растворение осадков	82
§ 19. Обменное разложение солей	89
§ 20. Адсорбция; явление соосаждения при образовании осадков .	95
Задачи и упражнения	102

Глава IV. Приложение закона действующих масс к явлениям гидролиза и амфотерности

§ 21. Гидролиз	103
§ 22. Константа и степень гидролиза	106
§ 23. Амфотерные электролиты	110
§ 24. Гидролиз солей амфотерных электролитов	112
Задачи и упражнения	115

Глава V. Окислительно-восстановительные реакции

§ 25. Валентность и зарядность атомов в молекулах	116
§ 26. Определение реакций окисления-восстановления	121
§ 27. Классификация окислительно-восстановительных реакций . .	126
§ 28. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы и направленность процессов окисления-восстановления сложных веществ	133
§ 29. Практическое приложение теории окислительно-восстанови- тельных потенциалов	143
§ 30. Методика составления уравнений окислительно-восстанови- тельных реакций	155
Задачи и упражнения	172

Глава VI. Приложение закона действующих масс к комплексным ионам

§ 31. Двойные и комплексные соли	173
§ 32. Образование и заряд комплексных ионов	175
§ 33. Устойчивость комплексных ионов	179
§ 34. Разрушение комплексных ионов	182
§ 35. Внутрикислотные соединения	185
Задачи и упражнения	192

Часть II

Качественный анализ

Глава I. Основы качественного анализа катионов

§ 1. Методы качественного анализа катионов	194
§ 2. Аналитические реакции и их чувствительность	195
§ 3. Деление катионов на аналитические группы	202
§ 4. Общие методические указания при открытии катионов . . .	206

Глава II. Группа катионов, не имеющих группового реактива (первая аналитическая группа: K^+ , Na^+ , NH_4^+)

§ 5. Общая характеристика группы	208
§ 6. Реакции катионов калия	—
§ 7. Реакции катионов натрия	213
§ 8. Реакции катионов аммония	216
§ 9. Ход анализа смеси катионов первой группы: калия, натрия и аммония	217

Глава III. Катионы группы соляной кислоты (вторая аналитическая группа: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

§ 10. Общеаналитические и групповые реакции	220
§ 11. Характерные и специфические реакции катионов свинца . .	227
§ 12. Характерные и специфические реакции катионов серебра . .	228
§ 13. Характерные и специфические реакции катионов одновалент- ной ртути	—
§ 14. Ход анализа смеси катионов группы соляной кислоты	230

Глава IV. Катионы группы серной кислоты (третья аналитическая группа: Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+})

§ 15. Общеаналитические реакции катионов группы серной кислоты	233
§ 16. Характерные и специфические реакции катионов бария . . .	238
§ 17. Характерные и специфические реакции катионов стронция . .	—
§ 18. Характерные и специфические реакции катионов кальция . .	—
§ 19. Ход анализа при открытии катионов группы серной кислоты	239
§ 20. Ход анализа смеси катионов первой группы и группы кислот (соляной и серной)	244

Глава V. Катионы группы амфотерных гидроокисей (четвертая аналитическая группа: Al^{+++} , Cr^{+++} , Zn^{++} , Sn^{++} , Sn^{+++} , As^{+++} , As^{+})

§ 21. Общеаналитические реакции катионов группы амфотерных гидроокисей	251
§ 22. Характерные и специфические реакции катионов алюминия	257
§ 23. Характерные и специфические реакции катионов хрома	260
§ 24. Характерные и специфические реакции катионов цинка	267
§ 25. Характерные и специфические реакции катионов олова	269
§ 26. Характерные и специфические реакции ионов мышьяка	272
§ 27. Ход анализа смеси катионов группы амфотерных гидроокисей	276

Глава VI. Катионы группы гидроокисей, нерастворимых в щелочах и аммиаке (пятая аналитическая группа: Fe^{++} , Fe^{+++} , Mn^{++} , Bi^{+++} , Mg^{++} , Sb^{+++} , Sb^{+})

28. Общеаналитические реакции катионов группы гидроокисей, нерастворимых в щелочах и аммиаке	286
§ 29. Характерные и специфические реакции катионов железа	291
§ 30. Характерные и специфические реакции катионов марганца	294
§ 31. Характерные и специфические реакции катионов висмута	295
§ 32. Характерные и специфические реакции катионов магния	298
§ 33. Характерные и специфические реакции катионов сурьмы	299
§ 34. Ход анализа смеси катионов группы гидроокисей, нерастворимых в щелочах и аммиаке	305

Глава VII. Катионы группы гидроокисей, растворимых в аммиаке (шестая аналитическая группа: Cu^{++} , Hg^{++} , Cd^{++} , Co^{++} , Ni^{++})

§ 35. Общеаналитические реакции катионов группы гидроокисей, растворимых в аммиаке	310
§ 36. Характерные и специфические реакции катионов меди	315
§ 37. Характерные и специфические реакции катионов двухвалентной ртути	318
§ 38. Характерные и специфические реакции катионов кадмия	321
§ 39. Характерные и специфические реакции катионов кобальта	323
§ 40. Характерные и специфические реакции катионов никеля	326
§ 41. Ход анализа смеси катионов группы гидроокисей, растворимых в аммиаке	330
§ 42. Ход анализа смеси катионов группы щелочей (четвертой, пятой и шестой групп)	335

Глава VIII. Анализ смеси катионов всех аналитических групп

§ 43. Предварительные испытания и обработка анализируемого раствора	344
§ 44. Анализ осадка из анализируемого раствора	345
§ 45. Анализ раствора, освобожденного от осадка	—

Глава IX. Качественный анализ анионов

§ 46. Основы качественного анализа анионов	354
§ 47. Общеаналитические реакции анионов	356
§ 48. Специфические реакции анионов	361
§ 49. Методика обнаружения анионов из их смеси	370

Глава X. Анализ сухого вещества

§ 50. Общие замечания	374
§ 51. Анализ веществ, растворимых в воде	376
§ 52. Анализ веществ, нерастворимых в воде	380
§ 53. Анализ смешанного сухого вещества (смесь простых и сложных веществ)	385

Часть III

Количественный анализ

Глава I. Предмет и методы количественного анализа

§ 1. Предмет количественного анализа	390
§ 2. Методы количественного анализа	391

Глава II. Оборудование и техника выполнения количественного анализа

§ 3. Аналитические весы	392
§ 4. Посуда и подготовка ее к анализу	401
§ 5. Отбор пробы и взятие навески для анализа	406
Задачи и упражнения	410

Глава III. Весовой анализ

§ 6. Предмет весового анализа	410
§ 7. Общий обзор количественного определения важнейших элементов и их соединений весовым путем	411
§ 8. Выбор осадителя и условий осаждения при весовом анализе	412
§ 9. Техника выполнения отдельных операций при получении осадков для весового анализа	420
§ 10. Ошибки весового анализа	425
§ 11. Определение влажности веществ и кристаллизационной воды в кристаллогидратах	427
§ 12. Анализ веществ, образующих с осадителем кристаллические осадки	430
§ 13. Анализ веществ, образующих с осадителем аморфные осадки	434
Задачи и упражнения	436

Глава IV. Объемный анализ (общая методика)

§ 14. Предмет и методы объемного анализа	437
§ 15. Рабочие и исходные титрованные растворы	442
§ 16. Измерение объемов	448
§ 17. Определение точки эквивалентности при помощи индикаторов и ошибки объемно-аналитических определений	451
§ 18. Вычисления в объемном анализе	462
Задачи и упражнения	465

Глава V. Объемно-аналитические определения, основанные на реакциях обмена

1. Методы нейтрализации	466
§ 19. Характеристика методов нейтрализации	—
§ 20. Приготовление исходных растворов	468
§ 21. Выбор индикатора и ошибки титрования	471
§ 22. Приготовление и установка титра рабочих растворов	477
§ 23. Примеры объемного анализа методами нейтрализации	484
Задачи и упражнения	491
2. Методы осаждения	492
§ 24. Характеристика методов осаждения	—
§ 25. Ошибки методов осаждения	496
§ 26. Приготовление рабочих растворов для аргентометрии	499
§ 27. Приготовление рабочего раствора для меркурометрии	501
§ 28. Приготовление рабочего раствора для роданидометрии	503
§ 29. Примеры объемного анализа методами осаждения	506
Задачи и упражнения	508

Глава VI. Объемно-аналитические методы, основанные на реакциях окисления-восстановления (оксидиметрия)

1. Перманганатометрия	509
§ 30. Характеристика метода перманганатометрии	—
§ 31. Приготовление и установка титра рабочего раствора KMnO_4	510
§ 32. Примеры объемного анализа методом перманганатометрии	513
Задачи и упражнения	521
2. Йодометрия	522
§ 33. Характеристика метода йодометрии	—
§ 34. Приготовление и установка титра рабочих растворов тиосульфата и йода	525
§ 35. Примеры объемного анализа йодометрическим методом	528
Задачи и упражнения	533
Глава VII. Элементы технического анализа	534
§ 36. Определение жесткости и окисляемости воды	535
§ 37. Определение влажности и кислотности почвы; расчет дозы извести при известковании почвы	539
§ 38. Определение CaCO_3 в известковых удобрениях	542
§ 39. Определение P_2O_5 в суперфосфатах	543
§ 40. Определение серы в железном колчедане	545
Задачи и упражнения	546

Приложения

Таблица 1. Атомные веса некоторых элементов	548
Таблица 2. Удельные веса некоторых кислот при 15°C	—
Таблица 3. Удельные веса щелочей и аммиака при 15°C	550
Таблица 4. Степень диссоциации кислот, оснований и солей	—
Таблица 5. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов	551
Таблица 6. Растворимость и произведение растворимости некоторых электролитов при температуре $18-25^\circ\text{C}$	553
Таблица 7. Коэффициенты активности некоторых электролитов	569
Таблица 8. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах при 25°	—
Таблица 9. Константы неустойчивости некоторых комплексных ионов	572
Таблица 10. Плотность воды при различной температуре	574
Таблица I. Мантиссы логарифмов	575
Таблица II. Антилогарифмы	578
Предметный указатель	581

Сергей Дмитриевич Бесков, Ольга Александровна Слизковская
Аналитическая химия

Технический редактор М. Д. Козловская. Редактор Н. А. Коробцова
корректор Т. М. Графовская

В набор 24/I 1958 г. Подписано к печати 23/VII 1958 г. $60 \times 92 \frac{1}{16}$.
л. 37+0,5 вкл. Уч.-изд. л. 40,18+0,38 вкл. Тираж 15 тыс. экз. А 05541.
Заказ № 29

Учпедгиз. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

16-я типография Московского городского Совнархоза. Москва, Трехпрудный пер., д. 9

Цена без переплета 12 руб. 65 коп. Переплет 1 руб. 50 коп.

Рис. 1. Изменение окраски раствора CuCl_2 при добавлении к нему раствора CaCl_2 или HCl :

а—1М раствор CuCl_2 ; *б*—2М раствор CuCl_2 с добавлением к нему равного объема 6М раствора CaCl_2 или HCl ; *в*—2М раствор CuCl_2 ; *г*—10 объемов 6М раствора CaCl_2 или HCl .

Рис. 2. Изменение окраски раствора CoCl_2 при добавлении к нему раствора CaCl_2 :

а—1М раствор CoCl_2 ; *б*—2М раствор CoCl_2 +равный объем 10М HCl или 1,5—2 объема 6М раствора CaCl_2 .

Рис. 3. Окраска пламени горелки при внесении в него солей:

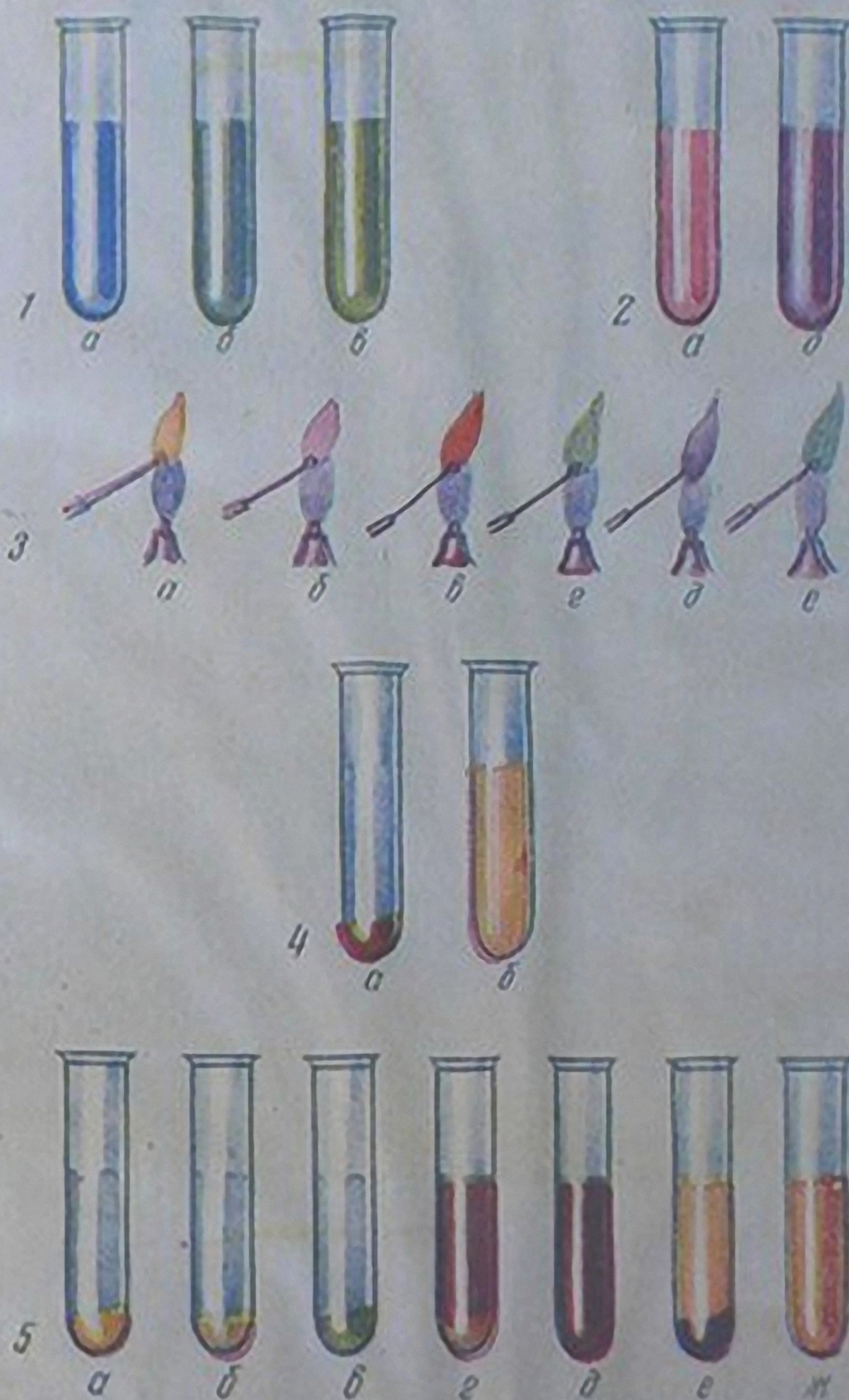
а—натрия; *б*—калия; *в*—стронция; *г*—бария; *д*—хрома; *е*—марганца.

Рис. 4. Окраска продуктов взаимодействия NH_4^+ -ионов с реактивом Насслера:

а—при значительной концентрации NH_4^+ -ионов в растворе (осадок); *б*—при наличии «следов» NH_4^+ -ионов.

Рис. 5. Окраска продуктов взаимодействия раствора «одистого» калия с растворами солей:

а—свинца (осадок PbJ_2); *б*—серебра (осадок AgJ); *в*—одновалентной ртути (осадок Hg_2J_2); *г*—меди (осадок $\text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J}_2$); *д*—трехвалентного железа (осадок FeJ_3); *е*—висмута (при избытке Bi^{+++} —осадок BiJ_3); *ж*—тоже—при избытке KJ (растворимая соль $\text{K}[\text{BiJ}_4]$).



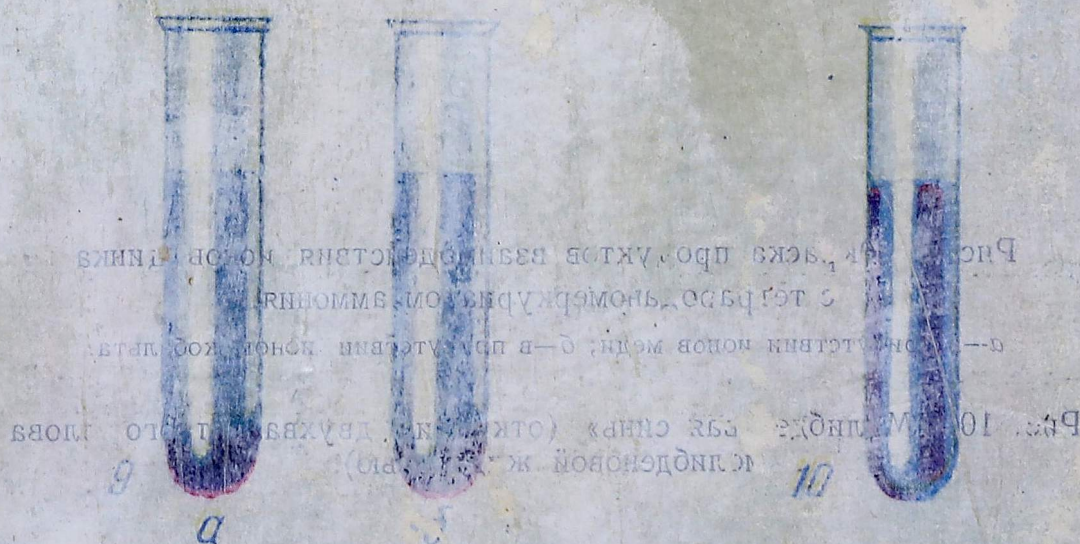
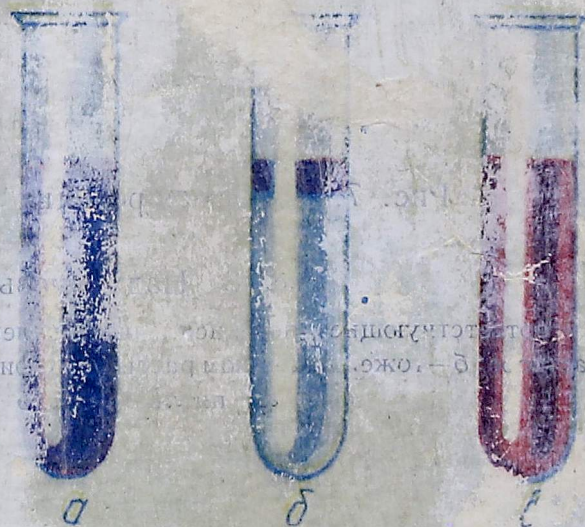


Рис. 11. Окраска сернистых соединений (осадков):

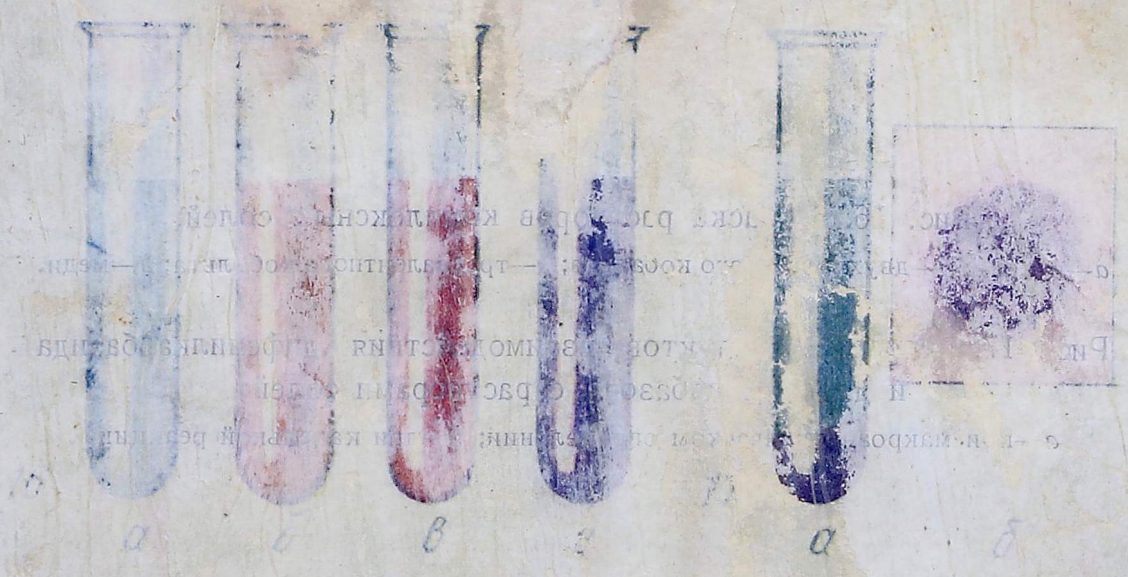
а—сурьмы (Sb_2S_3 и Sb_2S_5); б—мышьяка (As_2S_3); в—олова (SnS и SnS_2); г—кадмия (CdS); д—марганца (MnS).

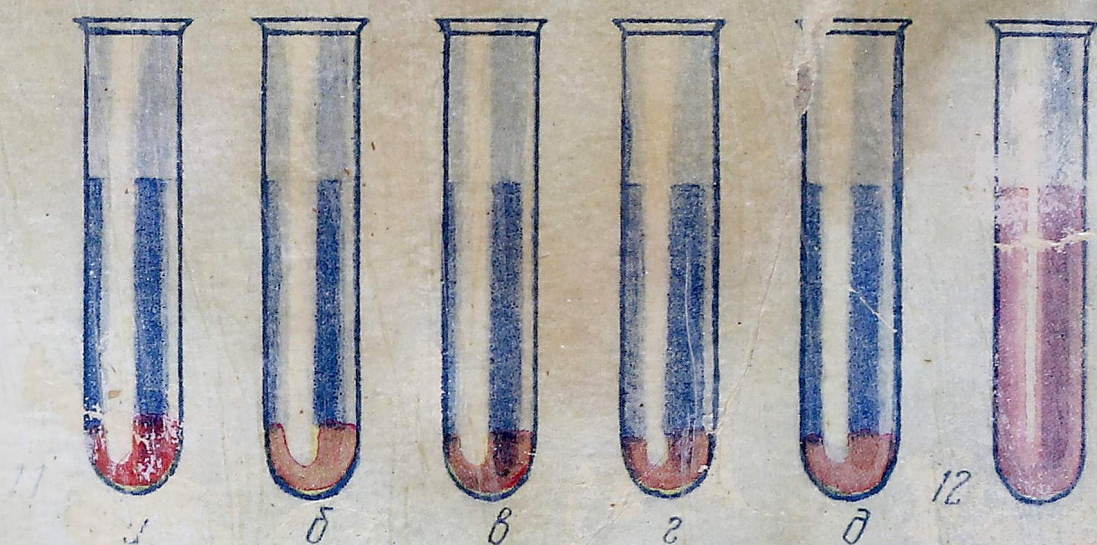
Рис. 12. Реакция на Mn^{++} окислением его до MnO_4^- .

Рис. 13. Окраска продуктов взаимодействия NH_4CNS в кислой среде с очень разбавленными растворами: а—хлорида ферrous-железа; б—меди; в—никеля; г— $\text{Fe}^{++} + \text{Cu}^{++}$; д— $\text{Fe}^{++} + \text{Co}^{++}$ и ж— $\text{Fe}^{++} + \text{Ni}^{++}$, при значительных концентрациях Fe^{++} , Co^{++} и Ni^{++} по сравнению с Fe^{++} .

Рис. 14. Окраска продуктов взаимодействия NH_4CNS с растворами солей:

а—тривалентного железа; б—тоже, в присутствии изопропанолового спирта и этилового эфира; в—висмута; г—меди; д—кобальта и е—тоже, в присутствии изопропанолового спирта и этилового эфира.





15.

и Fe^{2+} ; б-
катионов

нем

при отс.
 Fe^{3+} (г)

16. Окраска

и

с. 7. Окраска продук
ифенилкарба

тр

Окраска

и

и

и

и

и

и

и