

**Ф.М.ШЕМЯКИН, А.Н.КАРПОВ, А.Н.БРУСЕНЦОВ**

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. М. ШЕМЯКИН, А. Н. КАРПОВ, А. Н. БРУСЕНЦОВ

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗДАНИЕ 3-е, ПЕРЕРАБОТАННОЕ,  
ДОПОЛНЕННОЕ

Д о п у щ е н о  
Главным управлением учебных заведений  
Министерства здравоохранения СССР  
в качестве учебника для студентов  
фармацевтических институтов (факультетов)



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1973

**Шемякин Ф. М. и др.**

**Ш 46** Аналитическая химия. Изд. 3-е, испр. и доп. Учебник для фармацевтических вузов. М., «Высш. школа», 1973. 559 с. с илл.

Перед загл. авт.: Ф. М. Шемякин, А. Н. Карпов, А. Н. Брусенцов.

В книге изложены основные теоретические положения; качественный химический полумикроанализ по сероводородному, кислотно-щелочному, аммиачно-фосфатному методам для катионов, систематическому и дробному анализу для анионов: количественный, гравиметрический и титриметрический анализ и некоторые физико-химические методы анализа — оптические, электрометрические, хроматографические, радиометрические. Содержит описание современных методик различных видов химического анализа. Соответствует утвержденной программе.

**Ш**  $\frac{0255-316}{001(01)-73}$  74-73

**543**

Рецензент: проф. А. И. Бусев (МГУ)



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник предназначен для студентов фармацевтических институтов и факультетов. Соответствует программе курса «Аналитическая химия», утвержденной Министерством здравоохранения СССР. В нем обобщен многолетний опыт работы кафедры аналитической химии фармацевтического факультета 1-го Московского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени медицинского института имени И. М. Сеченова. Состоит из четырех частей: 1) теоретические основы аналитической химии; 2) качественный химический полумикроанализ; 3) количественный химический анализ; 4) некоторые методы физико-химического анализа.

Аналитическая химия — одна из основных химических дисциплин. Ее задачи и цели — обучить студентов методам определения состава вещества. В связи с широким применением органических реагентов, индикаторов, экстрагентов, органических растворителей, ионитов аналитическую химию необходимо изучать на основе не только неорганической, но и органической химии. Современное развитие физики и физической химии меняет направление аналитической химии в сторону использования физических и физико-химических методов анализа. Это, в частности, нашло отражение в Государственной Фармакопее СССР IX и X изданий с начала 60-х годов.

Аналитическая химия основана на ряде физико-химических законов, важнейшие из которых — периодический закон Д. И. Менделеева, закон действия масс, закон сохранения массы и энергии. Студенты должны научиться применять эти законы в решении конкретных практических задач определения состава вещества.

В учебнике описаны важнейшие качественные реакции по макро-, полумикро- и микрометодам. Сопоставлены сероводородный, кислотно-щелочной и фосфатный методы систематического качественного анализа. Они рассмотрены с позиций периодического закона Д. И. Менделеева, что позволяет установить сходство и различие методов. Наряду с классическими методами даны дробный, капельный и хроматографический анализы катионов и анионов. Рассмотрено применение экстракционного анализа. В количественном анализе описаны гравиметрический, титриметрический и физико-химический методы.

Протолитическая теория Бренстеда и Лоури систематически используется в различных разделах курса аналитической химии, что позволяет более глубоко подойти к изучению и объяснению химико-аналитических реакций.

Из физико-химических методов рассмотрены некоторые фотометрические, электрометрические, хроматографические и радиометрические.



В раздел титриметрического анализа введены цериметрия и нитритометрия, предусмотренные Государственной Фармакопеей СССР X издания. Введены также неводное титрование, спектрофотометрия, экстракционный анализ, радиометрия. Описаны современные методы статистической обработки результатов анализа, способы расчета в гравиметрическом, титриметрическом и физико-химическом методах анализа. Приведена классификация методов количественного анализа, количественных физических и химических методов разделения веществ.

В настоящем издании отражены современные успехи аналитической химии, учтены пожелания рецензентов. Авторы искренне признательны профессору А. И. Бусеву за ценные советы, благодарны коллективу сотрудников кафедры аналитической химии 1-го Московского медицинского института имени И. М. Сеченова за ряд указаний.

# **Часть первая**

## **ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

### **Глава I**

#### **ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

##### **§ 1. Аналитическая химия как самостоятельная химическая научная дисциплина**

На современном уровне развития науки и промышленности аналитическая химия стала одной из важнейших химических дисциплин. Она имеет самостоятельные задачи, которые можно решить только специфическими для нее методами. Аналитическая химия изучает качественный и количественный химический состав простых и сложных веществ, применяя разнообразные методы исследования, в том числе химические, физико-химические, физические, математические и биологические. Установление качественного состава исследуемого вещества химическими и нехимическими методами составляет предмет качественного анализа, а установление количественного химического состава — предмет количественного анализа.

Задача аналитической химии — разрабатывать, совершенствовать и правильно применять разнообразные методы изучения, определения состава и строения соединения. В аналитической химии необходимо уметь применять физико-химические законы — периодический закон и закон действия масс, использовать теорию водных и неводных растворов, комплексных соединений, окислительно-восстановительных процессов, закономерности образования осадков, коллоидных систем и сорбции молекул и ионов. Основные сведения об этом излагаются в курсе общей и неорганической химии. В курсе аналитической химии эти сведения расширены и конкретизированы применительно к ее задачам.

##### **§ 2. Химические и физико-химические методы анализа**

В анализе применяют взаимодействие анализируемых веществ с химическими реагентами, вызывающими определенные химико-аналитические реакции, что позволяет установить присутствие или отсутствие искомого вещества в исследуемом образце; изучают характерные физико-химические свойства определяемого вещества с помощью специальных приборов и инструментов.

Химические методы анализа основаны на превращении анализируемого вещества в новое соединение, которое обладает свойствами, позволяющими установить образование этого соединения или количественно определить его. Например, железо (III) можно обнаружить по образованию берлинской лазури, а количественно определить по ин-

тенсивности окраски роданида  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . В качественном химическом анализе используют:

сбрасывание характерных ярко окрашенных соединений, изменение окраски при взаимодействии анализируемого образца с определенными реагентами;

выпадение осадка, выделение газообразных и летучих веществ;

получение кристаллов характерной формы (для исследуемого вещества или продуктов его реакции);

характерное окрашивание пламени горелки парами исследуемого вещества;

получение окрашенных перлов или возгонов.

В количественном анализе применяют классические методы (весовой анализ — гравиметрия, объемный анализ — титриметрия) и современные физико-химические методы инструментального анализа.

Методы количественного анализа основаны: на измерении количества продукта реакции и на измерении количества израсходованного реагента.

К числу первых, например, можно отнести гравиметрический, хроматографический и экстракционный методы, к числу вторых — титриметрический метод. Осаждение, хроматографирование, экстрагирование и отгонку летучих соединений применяют для разделения элементов. Оптические, электрохимические и радиохимические методы могут принадлежать как к первой, так и ко второй группе.

Методы физико-химического анализа основаны на использовании функциональной зависимости между химическим составом вещества и его физическими свойствами для двойных, тройных и многокомпонентных систем, например для растворов, сплавов. Функциональная зависимость выражается таблицей или графически (диаграмма «состав — свойство», Н. С. Курнаков). Можно использовать ряд свойств вещества, например, светопреломление, оптическую плотность, электропроводность и др.

Оптическими называют те методы физико-химического анализа, в основе которых лежит явление испускания или поглощения инфракрасных, видимых, ультрафиолетовых, рентгеновских лучей анализируемыми веществами или продуктами их реакций. Сюда относятся колориметрия, нефелометрия, флуориметрия, спектрофотометрия, поляриметрия, рефрактометрия и др.

Электрометрическими называют методы физико-химического анализа, основанные на измерении различных электрических характеристик вещества в процессе реакций (количество электричества, электропроводность, сопротивление, потенциал, величина тока). Сюда относятся электровесовой анализ, полярография, кондуктометрическое, потенциометрическое и амперометрическое титрование.

Хроматографические методы анализа основаны на применении различных сорбционных процессов (см. гл. III, § 24). Хроматографию применяют как в качественном, так и в количественном анализе. Чаще всего пользуются ионообменной, распределительной и тонкослойной хроматографией. Анализ газов и паров проводят методом газожидкостной хроматографии.



К физико-химическим методам анализа относят также радиометрию, основанную на применении радиоактивных и стабильных изотопов. Комбинация радиометрического и хроматографического методов называется радиохроматографией.

### § 3. Макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ

Развитие химии и совершенствование исследований требовало развития методов анализа в двух направлениях: 1) умения определять все меньшие и меньшие количества примесей и 2) умения анализировать все меньшие и меньшие количества исследуемого образца. Применение в химическом анализе микрометодов вызвано требованиями практики. Оно важно для фитохимии, химии бактерий, в клинических анализах. Имеют значение также экономия реагентов и времени анализа, уменьшение размеров химической посуды.

В 1955 г. секция аналитической химии Международного объединения по чистой и прикладной химии приняла «Классификацию методов анализа» и предложила их новые наименования (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Классификация методов анализа

Обычное наименование	Новое наименование	Количество исследуемого вещества	
		г	мг
Макроанализ	Грамм-метод	1—10	10—100
Полумикроанализ	Сантиметр-метод	0,05—0,5	1—10
Микроанализ	Миллиграмм-метод	0,001—10 <sup>-6</sup>	0,1—10 <sup>-4</sup>
Ультрамикроанализ	Микрограмм-метод	10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-6</sup>
Субмикроанализ	Наногрмм-метод	10 <sup>-9</sup> —10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-7</sup> —10 <sup>-10</sup>
Субультрамикроанализ	Пикогрмм-метод	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup>

Классический макрохимический анализ позволяет анализировать от 1 до 10 г вещества. Реакции проводят в обычных пробирках, химических стаканах. Образующиеся осадки отделяют от раствора фильтрованием.

Полумикроанализ занимает промежуточное положение между макро- и микроанализом. Имеет ряд преимуществ: экономятся время и реагенты, повышается надежность результатов анализа благодаря использованию более специфических и высокочувствительных реагентов, уменьшается расход реактивов и материалов. Полностью сохраняется систематический ход анализа. Разделение элементов полумикрометодом часто сочетают с их последующим определением капельным и микрокристаллоскопическим методами (см. гл. VI, § 39, 42).

Микрохимический анализ применяют в токсикологических, судебно-химических, биохимических, фитохимических и клинических исследованиях, в синтезе новых веществ. Разработаны микрокристаллоскопия, методы капельный, капиллярный, микрогравиметрический

и микротитриметрический, как самостоятельные разделы микроанализа микрохроматография и микрорадиохимия. Посуда, приборы и весы заметно отличаются от применяемых в макро- и полумикроанализе. Микрометоды приобретают большое значение в новейших разделах химии, в связи с чем развились ультрамикроанализ, субмикроанализ и субультрамикроанализ. В радиохимии микрометоды увеличивают безопасность работы экспериментатора.

Отдельные вещества, входящие в состав анализируемого образца, в зависимости от их относительного содержания подразделяют на макро- и микрокомпоненты. Макрокомпонентами называют вещества, присутствующие в количестве более 0,01%. Микрокомпонентами, или следами, называют вещества, содержание которых меньше 0,01%.

Определение малых количеств примесей не следует смешивать с микроанализом. В микроанализе берут малую навеску пробы вещества; при определении микрокомпонентов (следов) берут навеску от 0,1 г до десятков граммов, что позволяет определять содержание веществ, присутствующих в количестве от 0,1 до 0,0001% (а иногда и меньше).

В зависимости от количественного содержания вещества выбирают метод анализа. Гравиметрический и титриметрический методы обычно применяют при содержании главного компонента от 90 до 30%, когда точность химического анализа превышает точность физико-химических методов. Методы гравиметрического и титриметрического анализа можно применять с уверенностью в случае содержания определяемого элемента до 0,1% и даже до  $10^{-4}\%$  (Г. Шарло). Гравиметрический анализ обычно применяют в арбитражных анализах, при содержании примесей до 0,5%. Физико-химические методы позволяют определять элемент при его содержании от 0,1 и до  $10^{-6}\%$ .

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ ИОНОВ. ЗНАЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА  
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ****§ 4. Характерные (специфические) и групповые реакции  
ионов. Групповые реагенты.****Аналитические группы катионов и анионов**

Химико-аналитические особенности катионов и анионов зависят от положения образующих их химических элементов в периодической системе. Некоторые реакции характерны только для ионов данного химического состава \*. Так, катионы меди дают цветную реакцию (синее окрашивание) с избытком гидроокиси аммония, фосфат-ионы образуют характерный кристаллический осадок с магниезальной смесью (§ 83, 100).

В аналитической химии различают специфические, селективные (избирательные) и групповые реакции и реагенты.

Специфические реагенты в определенных условиях дают положительный результат только с одним ионом или соединением (Международный химический конгресс, 1937). Известно очень мало таких реагентов (например, крахмал — для обнаружения свободного иода). Специфичны дробные, многие ферментативные и другие биохимические реакции. Специфические реакции и реагенты позволяют обнаруживать ион или соединение в присутствии других по характерному изменению цвета, выделению осадка или газа.

Селективные реагенты и реакции в определенных условиях позволяют обнаруживать только небольшое число (3—5) ионов или соединений. Различают высокоселективные реакции, например взаимодействие диметилглиоксима с катионом никеля, и малоселективные, например реакции 8-оксихинолина с катионами металлов (§ 30). Часто высокоселективные реагенты малочувствительны (§ 38), а малоселективные — высокочувствительны.

Групповые реагенты образуют с большим числом ионов продукты реакции, выпадающие в осадок (например, от действия сероводорода), или продукты растворения осадка (например, от действия сульфида натрия). Групповые реагенты используют в систематическом анализе (§ 41), для выделения группы ионов при анализе сплавов и других образцов, для концентрирования следов веществ (§ 22), для отделения компонентов, мешающих ходу анализа.

Между понятиями «групповые, селективные и специфические реагенты» существует определенная связь. Наименьшая избирательность характеризует групповой реагент, который может осаждать или растворять большое число ионов или соединений, например, сероводород, сульфид аммония, общеалкалоидные реагенты, реагенты, осаждающие белки. Средняя избирательность характерна для селективных реагентов, что позволяет выделить 3—5 ионов или соединений, на-

\* Например, реакция на ацетат-ион не характерна для углерода, а реакция на ион аммония — для азота.



пример диметилглиоксим, реагирующий с катионами никеля (II), железа (II), палладия (II),  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол и др. Наибольшую избирательность имеют специфические реагенты, например гидрат окиси натрия или калия, разлагающий аммонийные соли с выделением газообразного аммиака.

В качественном анализе применяют реакции, в результате которых образуются продукты с заметными внешними признаками. К таким признакам относятся форма частиц осадка, его окраска, растворимость в определенных реагентах, окраска полученных растворенных продуктов, образование газообразных веществ и др. Такие реакции называют характерными.

Для их проведения применяют как специфические, так селективные и групповые реагенты.

Если ионы в смеси содержат элементы одной подгруппы периодической системы, то они обычно реагируют аналогично с одним и тем же реагентом. Например, ионы всех щелочноземельных металлов можно осадить в виде карбонатов, фосфатов, оксалатов. Такие групповые реакции используют для разделения смесей ионов.

Важное значение для разделения смесей ионов имеют различия в растворимости их солей. Растворимость солей часто зависит от кислотности раствора. Наиболее удобно разделять катионы в виде сульфидов, так как одни сульфиды осаждаются в сильнокислых растворах, другие в слабокислых, многие в почти нейтральных и щелочных. Можно вести осаждение в растворах, содержащих комплексные ионы металлов. В качестве осадителей применяют сероводород, сульфид аммония, серусодержащие органические соединения, например тиоацетамид, тионалид (§ 30).

В соответствии с группами периодической системы изменяется растворимость гидроокисей, зависящая от pH раствора. Осаждение можно вести, например, аммиаком, ацетатом или бензоатом аммония, гидроокисью натрия, пиридином,  $\alpha$ -пиколином.

По ряду причин осаждение в виде сульфидов применяют наиболее часто. Состав сульфидов аналогичен составу окислов и меняется закономерно с изменением номера группы периодической системы. Формулам окислов соответствует и состав сульфидов, так как сера — аналог кислорода. Так, формула сероводорода  $H_2S$  аналогична формуле воды  $H_2O^*$ , состав сульфосолей соответствует составу кислородных солей, например сульфоарсенит натрия  $Na_3AsS_3$  — арсениту натрия  $Na_3AsO_3$ . Важная особенность различных сульфидов металлов — изменение их растворимости с изменением кислотности раствора, что позволяет подразделять катионы на несколько аналитических групп. Сульфиды некоторых металлов (щелочных, щелочноземельных и др.) в водных растворах гидролизуются, образуя гидроокиси, например  $Al(OH)_3$ , или основные соли. Это еще больше сближает свойства сульфидов с окислами, которые при взаимодействии с водой также превращаются в гидроокиси.

---

\* Они — ковалентные гидриды.

Сероводород обладает способностью уменьшать степень окисления элементов, например, Cr (VI) восстанавливает в Cr (III), Mn (VII) в Mn (II), V(V), в V(IV).

Наконец, последовательно осаждая менее растворимые соли сначала сероводородом, затем сульфидом аммония и карбонатом аммония, в фильтрате можно обнаружить щелочные металлы, чего нельзя выполнить при использовании обычных схем бессероводородного метода анализа, когда применяют гидроокиси калия или натрия.

По растворимости в воде сульфиды металлов разделяют на две большие группы: 1) сульфиды, растворимые в воде; 2) сульфиды, практически не растворимые в воде или гидролизующиеся с образованием нерастворимых гидроокисей. Катионы, образующие растворимые сульфиды, делят в свою очередь также на две группы — по растворимости их карбонатов: карбонаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде (катионы 1-й аналитической группы), а карбонаты щелочноземельных металлов малорастворимы (катионы 2-й аналитической группы). В этом случае использованы уже свойства карбонатов, а не сульфидов.

Далее, сульфиды металлов, мало растворимые в воде, неодинаково реагируют с разбавленными кислотами, например с соляной. По этому признаку не растворимые в воде сульфиды подразделяют на две группы: 1) сульфиды, растворимые в соляной кислоте (катионы 3 аналитической группы); 2) сульфиды, не растворимые в ней. Сульфиды, не растворимые в соляной кислоте, в свою очередь подразделяют также на две группы — по растворимости в растворе сульфида натрия (или полисульфида аммония): 1) сульфиды, не растворимые в нем (катионы 4 аналитической группы); 2) сульфиды, растворимые в нем с образованием сульфосолей (катионы 5 аналитической группы). Нерастворимость ряда сульфидов в растворе сульфида натрия доказывает их основной характер, присущий и основным окислам; наоборот, растворимость в растворе сульфида натрия присуща сульфидам кислотного характера — сульфоангидридам (аналоги ангидридам кислотных кислот).

Пользуясь сероводородом как осадителем, можно выделить в виде сульфидов металлов целую группу катионов, сходных по их реакциям с сероводородом. Поэтому сероводород называют групповым реагентом. Групповыми реагентами являются также карбонат аммония, сульфид аммония, сульфид натрия. Групповым называют такой реагент, который осаждает определенные ионы, не осаждая при этом других ионов, присутствующих в том же растворе, и наоборот, переводит в раствор определенные ионы, находящиеся в осадке, не затрагивая при этом других ионов осадка, например, карбонат аммония осаждает катионы кальция, стронция, бария, но не осаждают катионов щелочных металлов. Раствор сульфида натрия растворяет сульфиды мышьяка, сурьмы, олова, ртути и не растворяет сульфидов меди, кадмия, висмута, свинца. Эти особенности групповых реагентов наиболее полно использованы при разработке систематического хода анализа катионов по сероводородному методу анализа, в котором все катионы подразделяют на пять групп (табл. 2).

## Классификация катионов по их отношению к групповым реагентам

Сульфиды, растворимые в воде		Сульфиды, не растворимые в воде (или гидролизуются с выделением нерастворимых гидроокисей)		
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты мало растворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды не растворимы в разбавленных кислотах	
			Сульфиды мало растворимы в растворе сульфида натрия	Сульфиды растворимы в растворе сульфида натрия
1-я аналитическая группа	2-я аналитическая группа	3-я аналитическая группа	4-я аналитическая группа	5-я аналитическая группа

Известны другие групповые реагенты. Например, сульфаты щелочноземельных металлов и свинца плохо растворимы, а сульфаты щелочных металлов, магния, марганца (II), железа (II и III), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка, кадмия хорошо растворимы; плохо растворимы хлориды серебра, ртути, свинца, золота (I), меди (I), таллия (I), а другие хлориды хорошо растворимы.

### § 5. Зависимость химико-аналитических свойств катионов и анионов от электронной структуры образующих их элементов

Для аналитической химии большое значение имеет положение определяемого элемента в периодической системе. Периодический закон позволяет обосновать различные методы систематического качественного анализа (например, сероводородный, кислотнo-щелочной, фосфатный, капельный, дробный, микрокристаллоскопический). На основе периодического закона устанавливают общие закономерности и исключения из них, наблюдающиеся при химико-аналитических реакциях. Химико-аналитические свойства катионов и анионов зависят от атомного номера образующих их элементов, принадлежности к той или иной подгруппе, рядам и семействам. Большое значение для сравнения аналитических свойств ионов имеет равенство их зарядов. Например, Mg (II) и Mn (II) дают хорошо растворимые сульфаты, а Cu (II) и Ba (II) — плохо растворимые сульфаты.

И. П. Алимарин указывает, что нужно сопоставлять ионы со сходной электронной структурой, так как они часто проявляют большое химико-аналитическое сходство. А. Е. Ферсман подчеркивал, что именно ионы определяют пути миграции химических элементов в земной коре. Ионы различного состава, например, сульфид, сульфит, сульфат, тиосульфат, тетратионат, пероксодисульфат, обладают совершен-



но различными химико-аналитическими свойствами; все они содержат один и тот же химический элемент — серу, но в разных степенях окисления.

Периодический закон позволяет рассматривать химико-аналитические свойства ионов и элементов не изолированно, а в их общей связи с другими ионами и элементами, дает возможность установить общие правила разделения, выделения и обнаружения каждого элемента и иона. Общие химико-аналитические свойства катионов и анионов зависят от следующих факторов:

- 1) от зарядов и радиусов ионов;
- 2) от валентного состояния элемента, определяемого номером группы в таблице Д. И. Менделеева;
- 3) от периода, к которому принадлежит обнаруживаемый химический элемент;
- 4) от основности, амфотерности или кислотности анализируемого соединения (в зависимости от растворителя);
- 5) от устойчивости изучаемых ионов в растворе, что зависит от их химического состава;
- 6) от pH раствора (гл. III, § 11);
- 7) от окислительно-восстановительных потенциалов обнаруживаемых ионов, что зависит от их степени окисления (гл. V, § 31);
- 8) от энергетических уровней, содержащих валентные электроны, и от ионных потенциалов.

На форзаце учебника помещена короткая форма периодической системы Д. И. Менделеева. При каждом элементе указан его символ, атомный номер, характерная электронная конфигурация и величина  $\lg I_p^0 \cdot r_i$ . Таблица атомных весов дана в приложении.

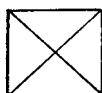
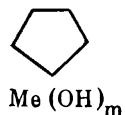
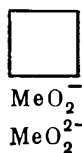
Эта таблица содержит восемь групп по вертикальному направлению и семь периодов по горизонтальному направлению. Каждая группа элементов подразделяется на две подгруппы: А и В. Элементы характеризуются четырьмя электронными типами подуровней: 1) *s*-элементы (от  $s^1$  до  $s^2$ ); 2) *p*-элементы ( $p^1$ — $p^6$ ); 3) *d*-элементы ( $d^1$ — $d^{10}$ ); 4) *f*-элементы ( $f^1$ — $f^{14}$ ). Для актиноидов возможен еще *g*-подуровень. Элементы с одинаковым числом электронов на разных подуровнях часто оказываются расположенными рядом, например:  $p^1, d^1, f^1, p^4, d^4, f^4$  и т. д.

Все элементы в периодической системе подразделяют на: а) металлы (наибольшее число); б) металлоиды (металлоподобные) — полупроводниковые элементы, а именно: бор, углерод, кремний, фосфор, сера, германий, мышьяк, селен, олово, сурьма, теллур, иод (всего 12), расположенные между металлами и неметаллами по диагональному направлению; в) неметаллы (15 элементов); металлоиды и неметаллы частично перекрывают друг друга; г) инертные элементы — группа VIIA (6 элементов). Подразделение элементов на эти четыре типа имеет большое значение для аналитической химии.

Элементы В-подгрупп называют переходными элементами. Все они принадлежат к *d*-элементам и подразделяются на три семейства: 1) семейство железа ( $3d$ ), 2) семейство рутения ( $4d$ ) и 3) семейство осмия ( $5d$ ). Выделяют еще два семейства: а) лантаноидов ( $4f$ -элементы) и 2) актиноидов ( $5f$ -элементы).

По вертикальному направлению расположены элементы — электронные аналоги, например ...  $s^1$  — щелочные металлы, ...  $s^2$  — щелочноземельные металлы, ...  $s^2p^5$  — галогены и т. д. По горизонтальному направлению (ряды) расположены элементы, электронная структура

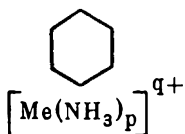
		I		II		III		IV
$d^7$	$d^8$	$s^1$	$d^9$	$s^2$	$d^{10}$	$d^1$	$p^1$	$d^2$
		Li		Be			B	
		Na		Mg			Al	
		K		Ca		Sc		Ti
Co	Ni		Cu		Zn		Ga	
		Rb		Sr		Y		Zr
Rh	Pd		Ag		Cd		In	
		Cs		Ba		La		Ce
								Hf
Ir	Pt		Au		Hg		Tl	
		Fr		Ra		Ac		Th



неметаллы

которых промежуточная между двумя последовательными инертными элементами. Такие элементы принадлежат к одному периоду. Второй и третий периоды (типичные элементы) состоят каждый из одного ряда. Четвертый и пятый периоды содержат каждый по два ряда. Ше-

IV	V		VI		VII		VIII	
p <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	p <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	p <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	p <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	p <sup>6</sup>
<del>C</del>		<del>N</del>		<del>O</del>		<del>F</del>		Ne
<del>Si</del>		<del>P</del>		<del>S</del>		<del>Cl</del>		Ar
	V		Cr		Mn		Fe	
Ge		<del>As</del>		<del>Se</del>		<del>Br</del>		Kr
	Nb		Mo		Tc		Ru	
Sn		Sb		<del>Te</del>		<del>I</del>		Xe
	Pr		Nd		Pm		Sm	
	Ta		W		Re		Os	
<del>Pb</del>		<del>Bi</del>		<del>Po</del>		<del>At</del>		Rn
	Pa		U		Np		Pu	



### КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ МЕТОД АНАЛИЗА

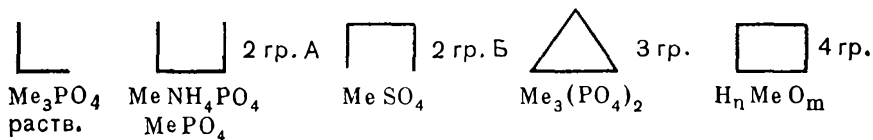
стой и седьмой периоды содержат каждый по четыре ряда. Эти особенности сказываются различным образом на классификации ионов по аналитическим группам катионов и анионов, на их способности к рас-



пределению (при сорбции и экстрагировании) и на взаимодействии с органическими реагентами.

По первому диагональному направлению слева сверху направо вниз расположены элементы с близкими химическими и химико-ана-

		I		II		III		IV
$d^7$	$d^8$	$s^1$	$d^9$	$s^2$	$d^{10}$	$d^1$	$p^1$	$d^2$
		Li		Be			<del>B</del>	
		Na		Mg			Al	
		K		Ca		Sc		Ti
Co	Ni		Cu		Zn		Ga	
		Rb		Sr		Y		Zr
Rh	Pd		Ag		Cd		In	
		Cs		Ba		La		Ce $f^2$
								Hf
Ir	Pt		Au		Hg		Tl	
		Fr		Ra		Ac		Th



Ф О С Ф А Т Н Ы Й М Е Т О Д А Н А

литическими свойствами. Линия, разделяющая металлы, металлоиды и неметаллы, проходит по этой диагонали. По ней же проходит граница раздела между элементами, образующими соединения основного характера (щелочи) и кислотного характера (кислоты). По ди-

IV	V		VI		VII		VIII	
$p^2$	$d^3$	$p^3$	$d^4$	$p^4$	$d^5$	$p^5$	$d^6$	$p^6$
C		N		O		F		Ne
Si		P		S		Cl		Ar
	V		Cr		Mn		Fe	
Ge		As		Se		Br		Kr
	Nb		Mo		Tc		Ru	
Sn		Sb		Te		I		Xe
	Pr $f^3$		Nd $f^4$		Pm $f^5$		Sm $f^6$	
	Ta		W		Re		Os	
Pb		Bi		Po		At		Rn
	Pa		U		Np		Pu	

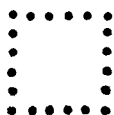


5 гр.

$MeCl_n$



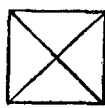
фосфаты  
не растворимы  
в HCl



фосфаты  
не растворимы  
в  $HCO_2CH_3$



образуют  
гетерополи-  
кислоты



неметаллы

Л И З А

агонали расположены элементы, образующие амфотерные соединения: бериллий — бор, алюминий — титан — ванадий, галлий — германий — мышьяк, иттрий — церий — ниобий, олово — сурьма, тантал — вольфрам, висмут — полоний — аstat, уран — нептуний — плутоний. Близость химико-аналитических свойств ионов по этому направлению объясняется влиянием уменьшения радиуса иона, сопровождающегося увеличением его заряда, что приводит к их взаимной компенсации.

Второе диагональное направление начинается слева снизу между ртутью и таллием и оканчивается вправо вверх между серой и фтором. Второе диагональное направление объясняется существованием элементов с инертными электронными парами. Вследствие этого тяжелые элементы с 18-электронной предпоследней оболочкой ( $5s^2 5p^6 5d^{10}$ ) образуют устойчивые ионы, содержащие по два электрона на внешнем уровне ( $6s^2$ ):  $Hg^0$ ,  $Tl^+$  и  $Pb^{2+}$ . Той же способностью к образованию инертных электронных пар обладают все элементы, расположенные на второй диагонали: ртуть — таллий, индий — олово, германий — мышьяк, сера — хлор — фтор. Все элементы ниже этой диагонали тоже способны образовывать инертные электронные пары, например, свинец (II), сурьма (III), селен (IV), хлор (V). Два электрона на внешнем уровне стабилизируют предпоследнюю электронную оболочку.

По диагонали слева сверху направо вниз проходит граница элементов, образующих соединения с ковалентными связями (неметаллы) и с ионными связями (металлы). Для металлоидов характерны полиморфизм, стеклообразование, своеобразная электропроводность. Аstat относится к металлоидам.

В периодической системе есть девять химических элементов (хром, медь, ниобий, молибден, рутений, родий, серебро, платина, золото), которые содержат по одному электрону на  $s$ -орбитали наружного энергетического уровня. Их электронные конфигурации отклоняются от конфигураций соответствующей  $B$ -подгруппы, что объясняется «провалом» одного электрона с  $s$ -подуровня наружного энергетического уровня на  $d$ -подуровень предпоследнего уровня. Этим можно объяснить, что хром и ниобий выпадают в виде гидроокисей от действия сульфида аммония, медь — в виде сульфида 4-й (а не 3-й) аналитической группы. Все девять элементов в таблице подчеркнуты одной линией. Хром и ниобий расположены по направлению второй диагонали. В электронной оболочке элемента палладия наблюдается «провал» двух электронов с подуровня  $5s$  на уровень  $4d$ . Поэтому вместо конфигурации  $\dots 4d^8 5s^2$  у него образуется конфигурация  $\dots 4d^{10} s^0$ . В таблице символ палладия  $Pd$  подчеркнут двумя линиями.

Лантан как первый член семейства лантаноидов и актиний как первый член семейства актиноидов имеют конфигурации соответственно  $\dots 4f^1 6s^2$  и  $\dots 5f^1 7s^2$ . Иногда приводят конфигурации  $\dots 5d^1 6s^2$  и  $\dots 6d^1 7s^2$ . «Провалы» электронов с  $f$ -орбитали на  $d$ -орбиталь отмечены в скобках. У гадолиния наблюдается конфигурация  $\dots 4f^7 5d^1 6s^2$  вместо  $\dots 4f^8 6s^2$ , и у юрия  $\dots 5f^7 6d^1 7s^2$  вместо  $\dots 5f^8 7s^2$ .

Некоторые свойства протоактиния, урана и нептуния аналогичны

соответственно свойствам тантала, вольфрама, рения \*. Поэтому их конфигурации иногда изображают как  $\dots 6d^3 7s^2$ ,  $\dots 6d^4 7s^2$ ,  $\dots 6d^5 7s^2$ . Для протоактиния, урана и нептуния как актиноидов пишут конфигурации:  $\dots 5g^2 6d^1 7s^2$ ,  $\dots 5g^3 6d^1 7s^2$  и  $\dots 5g^5 6d^{10} 7s^2$ . Конфигурации с подуровнем  $g$  подчеркнуты тремя линиями.

Водород и гелий расположены вне групп периодической системы. Д. Купер указывает, что по энергии ионизации и сродству к электрону водород ближе всего стоит к углероду. Это объясняет прочность связи  $C-H$  и ее малую полярность. По  $\lg I_p^2 \cdot r_i = 0$  водород не может быть включен в первую или седьмую группу элементов, для которых эта величина равна 1,40 (см. табл. 6). В клетках — 1,0, +1, +2 расположены четыре наиболее долгоживущие (устойчивые) частицы, образующиеся при ядерных реакциях.

Символы неметаллов отмечены особым шрифтом.

Номер периода соответствует числу энергетических уровней в атомах элементов данного периода.  $g$ -Элементы не включены в графу «Электронный тип элемента» (в виде отдельного столбца), но отмечены в клетках актиноидов, начиная с протоактиния.

Произведение  $\lg I_p^2 \cdot r_i$  для рутения и родия подтверждает, что они не являются прямыми аналогами железа и кобальта.

Периодическая система позволяет выделить следующие свойства элементов, важные в химико-аналитическом отношении.

Все щелочные и щелочноземельные металлы дают яркое окрашивание пламени. Окрашивают пламя горелки также из 6-й группы — селен и теллур, из 5-й — мышьяк, сурьма, висмут. Все они расположены по вертикалям.

По рядам окрашивают пламя таллий, свинец, висмут (горизонтальное направление). Особняком стоят бор и медь.

Легко выделяются в элементарном состоянии по VIA подгруппе сера, селен, теллур; в VA — мышьяк, сурьма, висмут и в VIIA — платиновые металлы; в IB — медь, серебро, золото; во IIB — ртуть.

Окрашены в элементарном состоянии в VIIA подгруппе галогены, VIA — сера, селен, теллур, в VA — фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, в IA — медь, серебро, золото.

Вода, сероводород, кислоты соляная, серная, азотная, уксусная, гидроокиси и оксалаты щелочных металлов, гидроокись аммония, карбонаты, сульфаты, фосфаты и другие реагенты осаждают различные ионы, образуемые элементами, закономерно расположенными в периодической системе. Например, для осаждения гидроокисей в качестве реагентов применяют различные буферные смеси (§ 12), руководствуясь величинами  $pH$ , при которых осаждаются гидроокиси. В кислотно-щелочном систематическом ходе анализа в качестве реагентов применяют сильные основания, аммиак, соляную и серную кислоты. Те же реагенты применяют в аммиачно-фосфатном методе, предложенном А. П. Крешковым.

---

\* В таблице это отмечено увеличением размера клеток.

Элементы, которые образуют ионы, взаимодействующие с этими реагентами, закономерно расположены в периодической системе, что связано с границами основности, амфотерности и кислотности (см. таблицу на первом форзаце). Первую группу катионов, образующих хорошо растворимые соли (сульфиды, хлориды, фосфаты, сульфаты), образуют щелочные металлы (и аммоний), принадлежащие к IА подгруппе. Эти катионы образуют самостоятельные аналитические группы во всех трех названных методах ( $\lg I_p^2 \cdot r_i = 1,4$ ).

Как в сероводородном (второй форзац) так в кислотно-щелочном (стр. 14—15) и аммиачно-фосфатном (стр. 16—17) методах выделяется аналитическая группа плохорастворимых хлоридов. В ее состав входят катионы элементов IВ подгруппы в одновалентном состоянии и примыкающие к ним по горизонтальному направлению ртуть (I), таллий (I), свинец (II). Это закономерно связано с их положением в периодической системе ( $\lg I_p^2 \cdot r_i = 1,7—2,0$ ).

Элементы подгруппы IIА (щелочноземельные металлы) образуют катионы, которые осаждаются или в виде карбонатов (сероводородный метод), или в виде сульфатов (кислотно-щелочный метод), или в виде фосфатов, не растворимых в щелочах и гидроокиси аммония (аммиачно-фосфатный метод) ( $\lg I_p^2 \cdot r_i = 2,1—2,2$ ). Сульфат свинца проявляет сходство с сульфатом стронция по величине  $P_i$ , равного 1,6 (у стронция  $P_i = 1,5$ ). Кроме того, фосфаты бария и свинца выделяются вместе (аммиачно-фосфатный метод). Магний в условиях сероводородного метода дает карбонат, растворимый в аммонийных солях, поэтому попадает в 1-ю аналитическую группу (по диагонали сходен с литием). В аммиачно-фосфатном методе магний выделяется в виде двойной соли — фосфата аммония-магния, растворимой в уксусной кислоте, поэтому попадает во 2-ю аналитическую группу (вторую подгруппу) вместе с марганцем (II), образующим также  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4$ .

В аммиачно-фосфатном методе вместе выделяются фосфаты магния, марганца, железа, висмута, все растворимые в сильных кислотах; в кислотно-щелочном методе нерастворимы гидроокиси магния, марганца, железа, висмута. Вместе с гидроокисями этих элементов выпадают также гидроокиси лантаноидов, актиноидов, элементов подгрупп IIIВ, IVВ, VВ, расположенных ниже диагонали амфотерности. Эти же гидроокиси выпадают в первой подгруппе 3-й аналитической группы по сероводородному методу.

Растворимые в щелочах гидроокиси бериллия, алюминия, хрома, сурьмы расположены по диагональному направлению, и входят в 4-ю аналитическую группу по кислотно-щелочному методу. В аммиачно-фосфатном методе также используется амфотерность этих ионов, образующихся из соответствующих фосфатов при действии щелочей.

Вторая половина семейств переходных металлов — кобальт, никель, медь, цинк, палладий, серебро, кадмий, ртуть — образуют хорошо растворимые комплексные аммиакаты (и цианиды), которые образуют 6-ю аналитическую группу по кислотно-щелочному методу и 3-ю — по аммиачно-фосфатному методу. В сероводородном методе это свойство указанных ионов используется при подразделении на аналитические группы, а также в аммиачном варианте анализа 3-й группы.



Анионы, образуемые ванадием, хромом, германием, мышьяком, селеном, оловом (IV), теллуром, и другие относятся к 4-й аналитической группе по кислотно-щелочному методу. Вольфрамовая кислота выделяется в осадок вместе с хлоридами металлов по кислотно-щелочному методу.

Элементы, образующие плохо растворимые карбонаты, оксалаты, гидрофосфаты, фосфаты, фториды, закономерно расположены в периодической системе. Все эти анионы входят в состав групповых реагентов. Силикат-, германат-, ванадат-, ниобат-, молибдат-, станнат-, стибат-, танталат-, вольфрамат-ионы осаждаются соляной или азотной кислотой. Образующие их элементы расположены закономерно в периодической системе. Ванадат- и молибдат-ионы осаждаются только частично. Осаждаемость сульфата свинца тоже закономерна, так как с сульфатами щелочноземельных металлов соосаждаются лантан (III) и сульфат ртути (I), по диагонали — стронций, лантан, свинец.

2-я аналитическая группа аммиачно-фосфатного метода включает катионы 2-й, 3-й групп сероводородного метода (кроме кобальта, никеля, цинка) и из 4-й — висмут, из 1-й — магний. 3-я группа аммиачно-фосфатного метода содержит катионы 3-й и 4-й групп сероводородного метода (подгруппа меди). 4-я группа аммиачно-фосфатного метода соответствует 5-й группе сероводородного метода, так как арсенатионы сорбируются на метаоловянной кислоте вместе с фосфорной кислотой. Групповой реагент — концентрированная азотная кислота. 5-я аналитическая группа аммиачно-фосфатного метода совпадает со 2-й группой кислотно-щелочного метода и первой подгруппой 4-й группы сероводородного метода, тем более, что фосфаты серебра, ртути (I) и свинца превращаются затем в хлориды или сульфаты.

Для других групповых реагентов (тионалида, купферона, 8-оксихинолина, § 30) осаждаемые катионы также закономерно расположены в периодической системе (Р. Берг, П. Я. Яковлев), образуя поля или блоки (А. Е. Ферсман).

Ф. М. Шемякин \* в 1932 г. опубликовал вариант периодической системы (короткая форма), выявляющий «закон сдвига свойств» в таблице Д. И. Менделеева по: 1) цветности ионов; 2) совпадению геохимических границ и границ цветности ионов; 3) предсказанию окраски неизвестных ионов; 4) отображению всех закономерностей редкоземельных элементов, включаемых в таблицу; 5) закономерному смещению свойств элементов и их соединений по диагонали — слева сверху направо вниз.

Закономерности, найденные Ф. М. Шемякиным, были подтверждены М. А. Блох (1934), А. Е. Ферсманом (1937), Д. Купером (1964), А. Барнардом (1965). Как указывает Д. Купер, литий действительно близок к магнию, бериллий к алюминию, бор к кремнию — по свойствам их соединений. А. Е. Ферсман объяснял диагональное направление сходством ионных радиусов (табл. 3). Можно это объяснять и сходством электроотрицательностей (Л. Полинг). Вероятней всего это за-

---

\* Ф. М. Шемякин, ЖОХ, 2, 64 (1932), стр. 62—64; Успехи химии, 1933, 2, 630—642; № 5; Заводск. лабор., 36, 1025—1028, № 9 (1970).

висит от способности атомов отдавать электроны согласно правилам К. Фаянса.

Первое правило: возникновение ковалентной связи очень вероятно, если достаточно велико число электронов, отдаваемых атомом или участвующих в образовании донорно-акцепторной связи. Поэтому не существует практически ионов с большим зарядом (большим 3—4).

Второе правило: образованию ионных связей благоприятствуют катионы с большим радиусом и анионы с малым радиусом.

Осуществление первого правила при переходе слева направо от элемента к элементу практически уравнивается действием второго правила при переходе сверху вниз от элемента к элементу. Особенно ясно действие этих правил заметно для элементов 2-го и 3-го периодов (коротких). Правило Фаянса тесно связано с понятием об ионном потенциале:  $P_i = z/r_i$ , где  $z$  — заряд иона,  $r_i$  — ионный радиус.

Ионным потенциалом называют отношение числа электрических зарядов иона к ионному радиусу, что характеризует плотность заряда. Н. И. Блок нашла, что если ионный потенциал меньше 4, то гидроксид — основание, 4—6 — амфотерная гидроксид, больше 6 — кислота (таблица на форзаце учебника).

Д. Купер отмечает вторую диагональ — ртуть (атомный объем 13,9), индий (15,8), германий (13,7), сера (15,4), фтор (14,6) и параллельный ряд — таллий (17,2), олово (16,3), мышьяк (13,0), селен (16,4),

Таблица 3

Атомные и ионные радиусы, ионные потенциалы и электроотрицательность элементов, расположенных по диагональному направлению

Элемент	Атомный радиус, Å	Ионный радиус, Å	Ионный потенциал, Å <sup>-1</sup>	Относительная электроотрицательность	Высшая валентность
Литий . . . . .	1,55	0,68—0,78	1,3	1,0	I
Магний . . . . .	1,60	0,78	2,6	1,2	II
Скандий . . . . .	1,64	0,81	3,6	1,2	III
Цирконий . . . . .	1,60	0,82	4,6	1,2	IV
Бериллий . . . . .	1,13	0,34	5,9	1,5	II
Алюминий . . . . .	1,43	0,5—0,6	5,3	1,5	III
Титан . . . . .	1,46	0,66	6,2	1,3	IV
Ниобий . . . . .	1,45	0,66	—	1,2	V
Вольфрам . . . . .	1,40	0,65	—	1,4	VI
Нептуний . . . . .	1,50	0,7	—	1,2	VII
Натрий . . . . .	1,89	0,98	1,0	1,0	I
Кальций . . . . .	1,97	0,99	1,9	1,0	II
Иттрий . . . . .	1,81	0,97	2,8	1,1	III
Церий . . . . .	1,83	1,02	2,5	1,1	IV

хлор (17,4). Вторая диагональ очень важна в аналитическом отношении. Она объясняет существование катионов  $Hg_2^{2+}$ , т. е.  $[Hg^{2+} : Hg^0]^{2+}$  (где электронейтральный атом ртути связан «инертной электронной парой» с катионом  $Hg^{2+}$ ), устойчивость ионов  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $In^+$ ,

$\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  [содержит  $\text{Se(IV)}$ ],  $\text{SO}_3^{2-}$  [содержит  $\text{S(IV)}$ ],  $\text{ClO}_3^-$  [содержит  $\text{Cl(V)}$ ] и аналитическое сходство сульфид- и фторид-ионов. Эффект инертных электронных пар в химико-аналитическом отношении сильнее всего замечен у элементов, расположенных ниже диагонали ртуть — сера. Энергетические уровни атома висмута — 2, 8, 18, 32, 18, 5; иона  $\text{Bi}^{3+}$  — 2, 8, 18, 32, 18, 2. Два электрона на внешнем уровне «стабилизируют» предпоследний 18-электронный уровень. Поэтому наиболее устойчив  $\text{Bi}^{3+}$ . Аналогично более устойчивы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ .

Н. И. Блок разделила ионы на группы по строению их наружных электронных уровней. Внутри каждой группы она предложила располагать ионы по величине ионного потенциала. В результате проявилась ясная зависимость растворимости, например сульфидов металлов от ионных потенциалов (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Зависимость растворимости различных соединений от их электронной структуры и ионного потенциала (20° С)

Катион	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Электронные уровни . . . . .	2, 8, 13	2, 8, 14	2, 8, 15	2, 8, 16	2, 8, 18
Ионный потенциал ( $\text{\AA}^{-1}$ ) . .	2, 2	2, 4	2, 4	2, 6	2, 4
Растворимость сульфида, моль/л . . . . .	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-13}$
Растворимость гидроокисей, моль/л . . . . .	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Растворимость хлоридов, моль/л . . . . .	42	41	34	39	28
Растворимость оксалатов, моль/л . . . . .	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Радиус катиона, $\text{\AA}$ . . . . .	0,91	0,80	0,78	0,74	0,83

К. Б. Яцимирский предложил для химико-аналитической характеристики ионов использовать не менее двух величин: 1) электростатическую характеристику  $\frac{z^2}{r_i} = \Xi$ ; 2) электросродство иона в растворе  $K$ .

Он показал, что эти величины дают лучшие результаты, чем  $\frac{z}{r_i} = p_i$ ,

так как учитывают способность иона образовывать донорно-акцепторную связь. Например, пользуясь табл. 5, можно характеризовать растворимость солей и гидроокисей некоторых элементов. При значениях  $K$  85—156 ионы образуют малорастворимые сульфиды, хлориды, бромиды, иодиды. В связи с этим можно написать:  $I_p^2 \cdot r_i = k_1$ . Удобнее брать логарифм этой величины аналогично силовым показателям  $pK$  кислот, оснований и  $pH$ .

Произведение квадрата потенциала ионизации на ионный радиус является постоянным в пределах подгруппы химических элементов

## Электростатические и ковалентные характеристики ионов (по Яцимирскому)

Катион	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
$\vartheta = \frac{z^2}{r_i}$	4,40	4,82	4,88	3,78	3,15	2,80
K	85	86	93	34	43	35

в периодической системе (см. табл. на форзаце). Потенциал ионизации выражается в электрон-вольтах, ионные радиусы — в ангстремах. Сопоставление этих величин, например, для щелочных металлов, галогенов, водорода показывает, что действительно водород не относится ни к первой группе, ни к седьмой, а занимает особое положение в периодической системе. В таблице 6 приведены значения  $\lg(I_p^2 \cdot r_i)$  для различных аналитических групп. Каждая группа характеризуется определенным значением этой величины. Например, для катионов щелочных металлов  $\lg k_1 = 1,35—1,40$ , для анионов галогенов  $\lg k_1 = 1,38—1,41$ . Таким образом, как потеря, так и приобретение одного электрона соответствует одному и тому же значению  $k_1$ . Для ионов F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> вместо потенциала ионизации взято электронное сродство. У иона же H<sup>-</sup>  $\lg k_1 = 0$  или близок к нему. (Ионный радиус H<sup>-</sup> 1,36 Å взят по Бокию и Белову.)

Можно отметить следующее: если ионные потенциалы  $p_i = z/r_i$  изменяются от иона к иону, то  $\lg k_1$  остается постоянным в пределах каждой подгруппы периодической системы. Для щелочных металлов он равен 1,40, для щелочноземельных 2,1—2,2, для подгруппы сульфидов переходных металлов 2,3—2,4 и т. д. Эта величина гораздо лучше согласуется с аналитической классификацией ионов, чем ионный потенциал. Этот вывод имеет также значение и для адсорбируемости

Таблица 6

## Потенциал ионизации и электронное сродство щелочных металлов, галогенов и водорода

Элемент	Ионный радиус, Å	Константа $\lg I_p^2 \cdot r_i$	Потенциал ионизации, эв	Электронное сродство, эв (Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро)
Литий . . . . .	0,68	1,35	5,39	—
Натрий . . . . .	0,98	1,40	5,14	—
Калий . . . . .	1,33	1,39	4,34	—
Рубидий . . . . .	1,49	1,40	4,18	—
Цезий . . . . .	1,65	1,39	3,89	—
Водород . . . . .	1,36	0,00	—	0,71
Фтор . . . . .	1,33	1,39	—	(4,27)
Хлор . . . . .	1,81	1,39	—	3,70
Бром . . . . .	1,96	1,41	—	3,64
Иод . . . . .	2,20	1,38	—	3,30

ионов из щелочной и кислой сред, так как адсорбция ионов также связана с положением в периодической системе элементов, образующих эти ионы.

На рис. 1 показано периодическое изменение первых потенциалов ионизации (они наиболее характерны) химических элементов в зависимости от заряда ядра атома. Способность электронейтрального атома

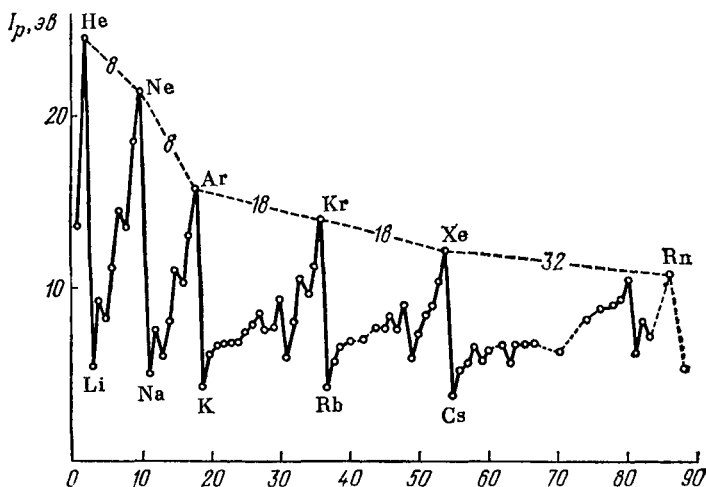


Рис. 1. Зависимость потенциала ионизации от заряда ядра

терять часть своих электронов (приобретать положительный заряд) может быть охарактеризована потенциалом ионизации  $I_p$ . Он измеряется энергией, необходимой для удаления электрона из атома или иона. Таким образом, потенциал ионизации количественно характеризует прочность связи данного электрона с атомом. Особенно характерны первые потенциалы ионизации, отвечающие отщеплению первого электрона от нейтрального атома. Чем меньше потенциал ионизации, тем легче атом теряет электрон. Так, в ряду щелочных металлов от лития до цезия потенциалы ионизации уменьшаются (табл. 7).

Чтобы вычислить  $\lg k_1 = \lg I_p^2 \cdot r_i$  щелочных металлов, нужно брать первый потенциал ионизации, щелочноземельных металлов — второй потенциал ионизации, металлов, образующих полуторные окислы, — третий потенциал ионизации и т. д. (табл. 8). У элементов с переменной валентностью берем соответственно разные потенциалы ионизации. Например, у титана получаем две константы: одну для Ti (IV), другую для Ti (III), у железа одну для Fe (III), другую — для Fe (II). Для галогенов, аналогов кислорода, азота, образующих отрицательно заряженные ионы, нужно брать вместо потенциала ионизации средство электрона к атому.

Константы можно вычислять двумя способами: брать только последний потенциал ионизации, соответствующий валентности элемента, или сумму всех потенциалов, кончая тем, который соответствует ва-



лентности элемента, например для титана (IV)  $43,2$  или  $6,8+13,6+28,1+43,2=81,7$  эв.

Произведение квадрата суммы потенциалов ионизации на ионный радиус есть величина постоянная (Ф. М. Шемякин, 1960). Постоян-

Т а б л и ц а 7

Потенциал ионизации атомов некоторых металлов (эв)

Потенциал	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий	
Первый . . . . .	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	
	Берил- лий	Магний	Кальций	Строн- ций	Барий	Радий
Первый . . . . .	9,32	7,64	6,31	5,70	5,81	5,27
Второй . . . . .	18,21	15,03	11,87	10,03	10,00	10,14
	Бор	Алюми- ний	Галлий	Индий	Таллий	
Первый . . . . .	8,30	5,98	6,00	5,79	6,11	
Второй . . . . .	25,15	18,82	20,51	18,86	20,42	
Третий . . . . .	37,92	28,44	30,70	28,00	29,8	

ство этих констант лучше соблюдается у элементов главных подгрупп: у щелочных металлов 26, у галогенов 25, у щелочноземельных металлов 330, у бора и металлов, образующих полуторные окислы, 1600, у углерода и кремния 4365. У галлия и скандия они показывают, что алюминий относится к подгруппе скандия, а не галлия. Это подтверждает мнение академика В. И. Спицина (табл. 8). По теории кислот и оснований М. И. Усановича и Г. Льюиса, катионы металлов главных подгрупп щелочных, щелочноземельных и дающих полуторные окислы образуют «жесткие кислоты». Можно отметить, что для жестких кислот наблюдается хорошее постоянство произведения квадрата потенциала ионизации на ионный радиус.

Потенциалы ионизации относятся к случаю отщепления электрона в условиях разреженного газа или в парах данного вещества, поэтому они не учитывают возможную гидратацию ионов в водных растворах. Работы Р. Дж. Пирсона (1963) и Дж. Клопмана (1968) подтверждают, что реакционная способность при донорно-акцепторном взаимодействии определяется зарядами ионов, их радиусами и разностями потенциалов ионизации и энергии сольватации. В отличие от «жестких кислот» (катионы главных подгрупп) «мягкие кислоты» (катионы побочных подгрупп) показывают непостоянство величины произведения квадрата потенциала ионизации на ионный радиус (увеличение или уменьшение этой величины сверху вниз по подгруппе).

Зависимость потенциалов ионизации, ионных радиусов  
и  $\lg I_p^2 \cdot r_i$ , от строения электронных оболочек атомов

Катион	Электронная структура катионов	Потенциал ионизации, $I_p$ , эВ	Ионный радиус $r_i$ , Å	$\lg k_1 = \lg I_p^2 \cdot r_i$
Be <sup>2+</sup>	2	18,21	0,34	2,14
Mg <sup>2+</sup>	2, 8	15,03	0,74	2,17
Ca <sup>2+</sup>	2, 8, 8	11,87	1,04	2,18
Sr <sup>2+</sup>	2, 8, 18, 8	11,03	1,20	2,18
Ba <sup>2+</sup>	2, 8, 18, 18, 8	10,00	1,38	2,16
Ra <sup>2+</sup>	2, 8, 18, 32, 18, 8	10,14	1,44	2,20
Mn <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 5	15,64	0,91	2,28
Fe <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 6	16,18	0,80	2,32
Co <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 7	17,05	0,78	2,40
Ni <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 8	18,15	0,74	2,45
Zn <sup>2+</sup>	2, 8, 8, 10	17,96	0,83	2,43
Al <sup>3+</sup>	2, 8	28,44	0,57	2,66
Sc <sup>3+</sup>	2, 8, 8	24,75	0,83	2,81
Y <sup>3+</sup>	2, 8, 18, 8	20,5	0,97	2,65
La <sup>3+</sup>	2, 8, 18, 18, 8	19,7	1,04	2,65
V <sup>3+</sup>	2	37,92	0,20	2,78
Ga <sup>3+</sup>	2, 8, 8, 10	30,70	0,62	2,77
In <sup>3+</sup>	2, 8, 18, 8, 10	28,0	1,30	2,84

Описанные закономерности — прямое следствие того, что потенциал ионизации — периодическая функция атомного номера, как и ионный радиус, и точно отражает особенности строения внешних электронных оболочек атома (табл. 9).

Таблица 9

Константа  $I_p^2 \cdot r_i$  некоторых элементов

Элемент	$I_p^2 \cdot r_i$	Элемент	$I_p^2 \cdot r_i$	Элемент	$I_p^2 \cdot r_i$
Самарий (II) . .	355	Медь (I) . . . .	58	Медь (II) . . . .	627
Европий (II) . .	347	Таллий (I) . . . .	55	Цинк (II) . . . .	619
Иттербий (II) . .	371	Серебро (I) . . . .	65	Кадмий (II) . . . .	647
Хром (II) . . . .	461	Хром (III) . . . .	1936	Ртуть (II) . . . .	930
Марганец (II) . .	461	Железо (III) . . . .	2027	Церий (IV) . . . .	5231
Железо (II) . . . .	461	Кобальт (III) . . . .	2191	Торий (IV) . . . .	5062
Кобальт (II) . . . .	488	Родий (III) . . . .	2151	Титан (IV) . . . .	5383
Никель (II) . . . .	493	Галлий (III) . . . .	2020		

В таблице видны сходства двухвалентных самария, европия и иттербия с щелочноземельными металлами, одновалентных меди, таллия и серебра, двухвалентных меди, цинка и кадмия и отличие от них двухвалентной ртути, что, вероятно, связано с влиянием инертной электронной пары по второму диагональному направлению. Практически совпадают константы двухвалентных хрома, марганца и железа,

близки к ним константы двухвалентных кобальта и никеля. Трехвалентные металлы хром, железо, кобальт, родий, галлий имеют близкие константы. То же наблюдается у четырехвалентных титана, церия, тория.

Первая аналитическая группа катионов содержит ионы щелочных металлов. Они составляют главную подгруппу 1-й группы таблицы Д. И. Менделеева. К первой же аналитической группе катионов относятся сольватированные катионы водорода: гидроксоний  $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$  и аммоний  $\text{H}^+ \cdot (\text{NH}_3)$ , которые обычно обозначают  $\text{OH}_3^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . К первой группе катионов вследствие сходства по диагональному направлению относится и катион  $\text{Mg}^{2+}$  — аналог катиона  $\text{Li}^+$ . Все щелочные металлы имеют сходное строение внешних электронных уровней. Число электронов на внешнем уровне один ( $\dots s^1$ ).

Вторая аналитическая группа катионов содержит ионы щелочноземельных металлов. Они составляют главную подгруппу 2-й группы таблицы Д. И. Менделеева. У всех у них на внешнем энергетическом уровне по два электрона ( $\dots s^2$ ). Они осаждаются карбонатом аммония в присутствии буферного раствора (смесь гидроокиси и хлорида аммония), обеспечивающего pH 9.

Катионы 3-й аналитической группы осаждаются в щелочной среде сульфидом аммония при pH 9 в присутствии буферного раствора — смеси гидроокиси и хлорида аммония. 3-ю группу делят на две подгруппы: 1) подгруппу катионов, образующих гидроокиси, и 2) подгруппу катионов, образующих сульфиды. Гидроокиси металлов получаются из сульфидов в том случае, когда растворимость гидроокиси меньше, чем растворимость сульфида данного металла. В подгруппе катионов, образующих гидроокиси, ясно заметно влияние диагонального направления в системе Менделеева. По диагоналям расположены элементы, выделяющиеся в этих условиях в виде гидроокисей: а) бериллия, алюминия, титана, ниобия; б) скандия, циркония, тантала, урана (VI); в) иттрия, гафния, лантана, тория; вследствие сходства в свойствах с лантаном и актинием вместе с гидроокисями указанных металлов выпадают также все лантаноиды и актиноиды. Может выпасть и гидроокись магния в отсутствие иона  $\text{NH}_4^+$ . Выпадение в этой же подгруппе гидроокиси хрома,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , объясняется существованием электронной конфигурации  $\dots d^5 4s^1$ . По этой же причине медь с электронной конфигурацией  $\dots 3d^{10} 4s^1$  попадает не в 3-ю, а в 4-ю аналитическую группу, образуя сульфид  $\text{CuS}$ , не растворимый в кислой среде. Появление внешнего подуровня  $s^1$  наблюдается через четыре элемента: калий  $s^1$ , кальций  $s^2$ , скандий  $s^3$ , титан  $s^2$ , ванадий  $s^3$ , хром  $s^1$ ; марганец  $s^2$ , железо  $s^2$ , кобальт  $s^2$ , никель  $s^2$ , медь  $s^1$ ; цинк  $s^2$ . Поведение ионов ванадия и марганца отличается от поведения хрома, поведение никеля и цинка — от поведения меди.

Большинство элементов, составляющих подгруппу гидроокисей (см. табл. 10), относятся к главным и побочным подгруппам 3, 4 и 5-й групп таблицы Д. И. Менделеева. Кроме того, сюда относятся бериллий, хром, лантаноиды и актиноиды. Для этих элементов характерно заполнение  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -подуровней; число электронов на внешних уровнях равно двум  $s^2$ . Большинство элементов подгруппы гидроокисей трех-

Подразделение катионов металлов на аналитические группы и подгруппы в зависимости от заполнения электронами энергетических уровней, подуровней, от соотношения между ионными радиусами и потенциалами ионизации по формуле  $\lg K = \lg I_p^2 r_i$

Аналитическая группа	$\lg K$	Катионы	Внешняя электронная оболочка катиона	Групповой реагент	Формула осаждаемого соединения
1	1,38—1,40	Li <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Fr <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup>	1s <sup>2</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	Нет	Не осаждаются
2	2,18—2,20	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ra <sup>2+</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH 8—9	MeCO <sub>3</sub>
3	2,28—2,43	а. Подгруппа сульфидов: от VO <sup>2+</sup> до Zn <sup>2+</sup> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> б. Подгруппа гидроокисей Me (II): Be <sup>2+</sup> от Eu <sup>2+</sup> до Yb <sup>2+</sup> в. Подгруппа гидроокисей Me (III): Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> Lu <sup>3+</sup> , Lr <sup>3+</sup> + La <sup>3+</sup> , Ac <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> г. Подгруппа гидроокисей Me (IV): Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Hf <sup>4+</sup> Ce <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , U (IV) д. Подгруппа гидроокисей Me (V): Nb (V), Ta (V)	d <sup>1</sup> —d <sup>10</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 1s <sup>2</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>3</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S pH 8—9	MeS Me(OH) <sub>2</sub> Me(OH) <sub>3</sub> Me(OH) <sub>4</sub> MeO <sub>2</sub> OH

Аналитическая группа	lg K	Катионы	Внешняя электронная оболочка катона	Групповой реагент	Формула осаждаемого соединения
4	1,73—2,04	а. Подгруппа хлоридов: Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> Tl <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	$d^{10}$ $d^{10}s^2$	H <sub>2</sub> S и HCl pH 0,5	MeCl или Me <sub>2</sub> S
	2,43—2,59	б. Подгруппа сульфидов: Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> Sn <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> Ru <sup>3+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Pd <sup>3+</sup> Tc (IV) Pt <sup>2+</sup> As <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> Sn (IV), As (V) Ge (IV), Sb (V) Se (IV), Te (IV) Re (IV), Os (IV), Ir (IV) Pt (IV), Au <sup>3+</sup> Mo (IV), W (IV) Hg (II)	$d^9, d^{10}$ $d^{10}, s^2$ $d^5, d^6, d^8$ $d^3$ $d^8$ $d^{10}, s^2$ $d^{10}$ $d^{10}$ $d^{10}s^2$ } от $d^3$ до $d^8$ $d^2$ $d^{10}$		
5	3,09—3,38				Осадки сульфидов (сульфгидридов), растворимые в растворе Na <sub>2</sub> S



валентны (25 из 31) и проявляют валентность, соответствующую номеру группы в таблице Д. И. Менделеева. Подгруппа сульфидов соответствует элементам семейства железа, расположенным по горизонтальному направлению в таблице Д. И. Менделеева. Подгруппа сульфидов (см. табл. 10), выделяющихся в тех же условиях, что и гидроокиси, включает сульфиды ванадия (V), марганца (II), никеля (II), цинка (II), железа (III). В атомах этих элементов постепенно заполняется  $3d^{10}$  оболочка. Заполнение начинается у скандия и кончается у цинка. Все эти элементы принадлежат к 3-й аналитической группе. Однако у скандия и титана сильно влияние диагонального направления — они относятся к подгруппе гидроокисей.

Катионы 4-й аналитической группы осаждаются сероводородом в кислой среде при pH 0,5. Ее составляют элементы IV главной подгруппы (олово, свинец), V главной подгруппы (мышьяк, сурьма и висмут), VI группы периодической системы (молибден, вольфрам, селен, теллур), VII побочной подгруппы (технеций, рений), VIII группы семейств рутения и осмия. В 4 аналитическую группу входят также медь, серебро и золото, как элементы I побочной подгруппы таблицы Менделеева. 4 аналитическая группа подразделяется на три подгруппы: подгруппу соляной кислоты, подгруппу сульфооснований и подгруппу сульфоангидридов.

Подгруппа хлоридов включает одновалентные медь, серебро, золото, таллий, двухвалентный свинец, выделяемые в виде плохо растворимых в воде хлоридов. Подгруппа сульфидов основного характера включает сульфиды меди (II), кадмия (II), олова (II), висмута (III). В этой же группе могут быть выделены технеций (IV), рутений (III), родий (III), палладий (II).

Все элементы, осаждаемые сероводородом, содержат  $d$ -электроны. В подгруппу соляной кислоты входят медь (I), серебро (I), золото (I), ртуть (I), таллий (I), свинец (II), близкие по свойствам к подгруппе меди ...  $d^{10}s^1$ .

Подгруппу сульфидов (сульфангидриды) обычно выделяют в самостоятельную, пятую, аналитическую группу. Это сульфиды, растворимые в водных растворах сульфида натрия и полисульфида аммония. Сюда входят  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$ ,  $\text{WO}_2^{2+}$ , селен (IV) и теллур (IV),  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Большинство их образует с сульфидом натрия сульфосоли.

Ванадий осаждается в 3-й группе катионов в виде сульфида  $[\text{VO}]_2\text{S}_3$ , с 5-й группой — в виде пентасульфида, растворимого в избытке сульфида аммония. Уранил-ион осаждается в виде сульфида уранила, таллий (I) — в виде сульфида или хлорида. Сульфиды платиновых металлов не растворимы или плохо растворимы в растворах сульфидов натрия и аммония, в растворе полисульфида аммония. Дисульфид германия легко растворим в этих растворах — аналогично дисульфиду олова. Сульфид германия (II) растворяется в растворах сульфида и полисульфида натрия, но трудно растворим в растворе сульфида аммония.

Теллур и селен выделяются в свободном виде в кислой среде. Сульфид рения (VII) растворим в растворе сульфида натрия.

## § 6. Химико-аналитическое значение окраски ионов

Окраска химических соединений или ионов служит одним из важнейших и характерных аналитических признаков присутствия того или иного химического элемента в данном соединении. Цвет раствора является дополнительным к цвету поглощаемых лучей. Фиолетовый раствор ( $\text{MnO}_4^-$ ) поглощает зеленовато-желтые лучи, синий ( $\text{Co}$ ) — желтые, зеленый ( $\text{Cr}^{3+}$ ) — пурпурные, желтый ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) — синие, оранжевый ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) — зеленовато-синие. Вещества белого цвета, бесцветные в растворе (например, гидроокиси титана, алюминия), отражают в одинаковой степени или пропускают через раствор их солей все лучи в видимой области спектра; однако они могут поглощать ультрафиолетовые лучи. Черные тела и темноокрашенные растворы практически полностью поглощают все видимые лучи. Серая окраска наблюдается, когда тело или раствор приблизительно одинаково, но не полностью, поглощает все лучи видимого света.

Квантовая теория показывает, что у окрашенных тел и растворов энергия возбуждения молекул должна находиться в пределах от 35 до 70 ккал/моль; если больше 70 ккал/моль — поглощение происходит в ультрафиолетовой области спектра; меньше 35 ккал/моль — в инфракрасной области. Окраска берлинской лазури связана с осцилляцией электрона между атомами  $\text{Fe (II)}$  и  $\text{Fe (III)}$ . Поглощение электромагнитных колебаний света веществами разного состава неодинаково.

К. Фаянс связал окраску неорганических соединений с деформацией электронных оболочек их анионов. Чем сильнее деформация, тем интенсивнее и глубже окрашено соединение. Например, деформация увеличивается в ряду ионов: фторид — хлорид — бромид — иодид. Поэтому фториды почти всегда бесцветны, хлориды окрашены слабее, чем бромиды, а бромиды слабее, чем иодиды. Сульфиды окрашены интенсивнее окислов, а окислы сильнее, чем гидроокиси. К. Фаянс указал, что окраска связана также с деформирующей силой катиона. Твердые галогениды двух- и трехвалентных металлов (хлорид кальция, хлорид алюминия) бесцветные, галогениды четырехвалентных металлов (хлорид титана) окрашены, если катион малого размера, и бесцветны (хлорид тория), если катион большого размера. Радиус иона  $\text{Ti}^{4+}$  0,7 Å, иона  $\text{Th}^{4+}$  1,0 Å.

К. Фаянс считает поглощающим свет центром анион. Однако в большинстве случаев хромофором, несомненно, является металл. Например, сульфид цинка бесцветен, сульфид кадмия желтый, сульфиды ртути и свинца черные. Роданидный комплекс ртути бесцветный, роданидный комплекс железа (III) красный. Хромофором является не роданид-ион, а катион  $\text{Fe}^{3+}$ . Вообще для переходных металлов характерно образование интенсивно окрашенных соединений, содержащих одни и те же элементы в различных состояниях окисления например, перманганат-ион фиолетовый, марганат-ион зеленый, манганит-ион бурый.

Цветность ионов подчиняется определенной закономерности в зависимости от положения элементов, образующих ионы, в периодической системе, т. е. цветность ионов зависит от особенностей строения их электронных оболочек.

Закономерность в цветности наблюдается в направлении как сверху вниз по подгруппам периодической системы, так и слева направо по периодам и рядам (Ф. М. Шемякин, 1932).

Сероводород выделяет из растворов характерно окрашенные осадки сульфидов различных металлов. Например,  $V_2S_5$  — темно-коричневый,  $MnS$  — розовый,  $FeS$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $CoS$ ,  $NiS$ ,  $CuS$  — черные,  $ZnS$  — белый.

Элементы, атомы которых содержат незаконченный 18-электронный *М*-уровень, дают окрашенные соединения (окислы — табл. 11) и окрашенные ионы. В этом состоит закономерность, наблюдаемая в горизонтальных рядах периодической системы. Окрашенные ионы дают элементы от титана до меди, от ниобия до палладия и от тантала до золота (табл. 12). Элементы, имеющие законченный 18-электронный

Таблица 11

**Окраска окислов некоторых химических элементов и галогенов**

Окислы	Окраска	Галогены	Окраска
$TiO_2$	Белый	$F_2$	Слегка зеленоватый
$V_2O_5$	Кирпично-красный	$Cl_2$	Желто-зеленый
$CrO_3$	Оранжевый	$Br_2$	Красно-бурый
$Mn_2O_7$	Зеленовато-черный	$I_2$	Фиолетовый
$Fe_2O_3$	Красно-бурый		
$Co_2O_3$	Буро-черный		
$NiO$	Серо-зеленый		
$CuO$	Черный		
$ZnO$	Белый		

*М*-уровень (цинк, кадмий, ртуть), дают бесцветные ионы. Окрашенные окислы и катионы дают лантаниды и актиниды, атомы которых содержат незаконченные 32-электронные *Н*-уровни.

Характерные окраски, присущие определенным ионам, позволяют уверенно обнаруживать их в процессе химического анализа. Изме-

Таблица 12

**Характерные окраски ионов различных химических элементов**

Порядковый номер	Ион	Окраска в водном растворе	Строение электронной оболочки
22	$Ti^{3+}$	Фиолетовая	2, 8, 9
23	$VO^{2+}$	Синяя	2, 8, 9
24	$Cr^{3+}$	Зеленая	2, 8, 11
25	$Mn^{2+}$	Розовая	2, 8, 13
26	$Fe^{3+}$	Желтая	2, 8, 13
	$Fe^{2+}$	Бледно-зеленая	2, 8, 14
27	$Co^{2+}$	Розовая	2, 8, 15
28	$Ni^{2+}$	Ярко-зеленая	2, 8, 16
29	$Cu^{2+}$	Сине-зеленая	2, 8, 17
58	$Ce^{4+}$	Оранжевая	2, 8, 18, 20, 6
92	$[UO_2]^{2+}$	Желтая	2, 8, 18, 32, 21, 5

нение или усиление окраски образующихся соединений, например перманганат-иона, может произойти в результате комплексообразования. Ион  $MnO_4^-$  окрашен в фиолетовый цвет, а катионы  $Mn^{2+}$  — светло-розовые. Хромат-ион  $CrO_4^{2-}$  окрашен в желтый цвет, а катионы  $Cr^{3+}$  окрашены в зеленый цвет. Комплексообразование углубляет окраску соединений кобальта: катионы  $Co^{2+}$  — розовые, а его внутрикомплексное соединение с  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -нафтолом — красно-коричневое.

Возникновению окрашенных соединений благоприятствует поляризующее действие катионов. Например, окись калия бесцветна, так же как окиси кальция, скандия и титана (IV), но окислы титана (III), ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и меди окрашены. В этом случае сказывается влияние аниона, деформирующего электронную оболочку катиона.

Кроме окраски, присущей отдельным ионам, при взаимодействии ионов, образующих данное соединение, также может возникнуть своя характерная окраска. Например,  $K_2CrO_4$  — желтого цвета, и та же окраска присуща хромат-ионам.  $Ag_2CrO_4$  — буро-красного цвета, хотя сам катион  $Ag^+$  бесцветный, как и  $K^+$ . Это изменение окраски возникает вследствие деформации электронных слоев при взаимодействии  $Ag^+$  и  $CrO_4^{2-}$ , обусловленной сильной поляризацией хромат-ионов катионами серебра. Иодиды оказываются окрашенными чаще и сильнее, чем бромиды или хлориды, например иодиды, бромиды и хлориды ртути и серебра. Весьма характерные окраски у сульфидов тяжелых и цветных металлов, в то время как их окислы окрашены слабее или даже бесцветны.

## **§ 7. Классификация анионов в зависимости от положения образующих их атомов в периодической системе**

Классификация анионов, как и катионов, связана с положением соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Наиболее типичные и часто встречающиеся анионы образуются элементами II, III, IV и V периодов. В таблице на форзаце отмечены элементы, образующие амфотерные, кислотно-амфотерные, щелочноамфотерные соединения; в IV и V периодах — элементы, образующие анионы, находятся в 4-м и 6-м рядах, а также составляющие семейства элементов переходных, побочных подгрупп.

Наиболее типичные кислотообразующие химические элементы расположены в правой верхней части периодической системы (например, фтор, сера, хлор и др.). В побочных подгруппах кислоты образуют элементы от титана до марганца, от ниобия до технеция, от тантала до рения. Железо образует железную  $H_2FeO_4$  (ферраты), железистосинеродистую (гексааниоферроаты) и железосинеродистую кислоты (гексааниоферриаты), кремний — кремнефтористоводородную кислоту (фторосиликаты), азот — цианистоводородную (цианиды и роданистоводородную кислоты (роданиды), способные образовать прочные комплексные кислоты с рядом металлов (железом, кобальтом, ртутью, медью, кадмием, висмутом).

Разнообразие в химико-аналитических свойствах анионов затрудняет разработку систематического хода их анализа. Например, фтор, хлор, бром, иод, сера образуют анионы, состоящие из атомов только одного химического элемента; большинство же других анионов (цианид, сульфат, нитрат, оксалат, ферроцианид и др.) имеют сложный состав. Одни из них состоят из двух элементов, другие даже из трех и четырех.

При аналитической классификации анионов различают: 1) элементные анионы; 2) комплексные кислородсодержащие анионы (сульфат, нитрат); 3) группу анионов органических кислот (формиат, ацетат, оксалат, тартрат, цитрат); 4) группу анионов, содержащих, кроме кислорода и водорода, азот, серу, железо, кобальт, например,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ . Сопоставляя свойства кислородсодержащих кислот и их анионов, можно видеть сходство свойств элементов по диагональным направлениям таблицы Менделеева. Например, химико-аналитическое сходство проявляют сульфид- и фторид-ионы, которые расположены по второй диагонали (ртуть — сера, см. выше). По другой диагонали (см. таблицу на форзаце) сходны борат- и силикат-ионы по осаждаемости кальциевыми, серебряными и свинцовыми солями. По параллельной диагонали сходны карбонаты и фосфаты, например, по величине  $L_p$  серебряных солей. С другой стороны, сходство углерода и кремния как элементов IV группы таблицы Менделеева проявляется в сходстве карбонатов с силикатами. Бораты, карбонаты, силикаты и фосфаты осаждаются в виде серебряных солей, мало растворимых в воде, но растворимых в уксусной и азотной кислотах.

Сопоставление свойств элементных анионов (хлорид-, сульфид-ионов и др.) с кислородсодержащими сложными анионами (сульфат-, фосфат-ионов и др.) невозможно без учета их особенностей. Например, поляризующее действие и деформируемость сложных анионов очень малы в отличие от элементных ионов (Б. В. Некрасов). Поэтому ионы  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  довольно резко отличаются по растворимости их серебряных, бариевых и ртутных солей.

В табл. 19 (§ 17) сопоставлены важнейшие кислоты и образуемые ими анионы, охарактеризованные стандартными теплотами образования (энтальпией), силовыми показателями и радиусами ионов (при  $25^\circ\text{C}$ ), органические кислоты — муравьиная  $\text{HCHO}_2$ , уксусная  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ , щавелевая  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ , винная  $\text{HCO}_2(\text{CHON})_2\text{CO}_2\text{H}$ , лимонная  $(\text{HCO}_2)_3\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})$ , имеющие важное значение в неорганическом анализе как комплексообразователи. Анионы цианистоводородной и роданистоводородной кислот осаждаются солями серебра аналогично анионам галогеноводородных кислот. Кроме того, известно много комплексных соединений с функциями кислот. Все это делает аналитическую классификацию анионов более сложной, чем классификация катионов.

Деление анионов на группы определяется: 1) закономерностью в осаждении их групповыми реагентами (например, нитратом серебра, нитратом бария) и растворимостью полученных солей в кислотах (уксусной, азотной); 2) их окислительно-восстановительными свойствами;

3) сходством установленных Менделеевым типов их водородных соединений  $H_4X$ ,  $H_3X$ ,  $H_2X$ ,  $HX$  с типами соответствующих кислородсодержащих и комплексных кислот, например,  $H_4SiO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $H_4[Fe(CN)_6]$ ,  $H_3[Fe(CN)_6]$ ,  $HCN$ ,  $HCNS$ .

Растворимость солей обычно изменяется: а) с изменением атомного номера и атомного веса центрального комплексобразующего атома (например, силикаты, фосфаты, сульфаты, перхлораты) и 2) от числа аддентов (например, хлориды, гипохлориты, хлориты, хлораты, перхлораты — соответственно  $Cl^-$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ , сульфиды, сульфиты, сульфаты, тиосульфаты — соответственно  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ).

Для осаждения анионов применяют соли кальция, стронция, бария, серебра, цинка, кадмия, ртути, реже свинца (II), никеля (II). Здесь ясно видна связь осаждаемости анионов со строением внешних электронных слоев осаждающих катионов, как и в случае сероводородного метода.

Общее подразделение анионов на группы (первую, вторую, третью, четвертую, пятую) соответствует аналогии формул важнейших кислот с формулами соответствующих соединений с водородом:

1-я группа	2-я группа	3-я группа	4-я группа	5-я группа
$HX$ —	$H_2X$ —	$H_3X$ —	$H_4X$ $H_2X$	— $HX$
Пример: $HCl$	$H_2SO_4$	$H_3PO_4$	$H_4SiO_4$ $H_2CO_3$	$HCO_2CH_3$

Тартраты и цитраты относятся к типу  $H_4X$ , так как они имеют по четыре функциональные группы, в которых можно замещать водород на металл: у тартратов две карбоксиальные и две оксигруппы; у цитратов три карбоксильные и одна оксигруппа (см. их формулы выше).

В пределах каждой аналитической группы выделяются осадки солей, сходные по растворимости в воде.

#### Классификация анионов по группам в соответствии с периодическим законом Д. И. Менделеева, основанная на осаждаемости и растворимости осадков их солей в зависимости от pH среды

1-я группа	Осаждаются нитратом серебра Осадки не растворимы в разбавленной азотной кислоте	1 подгруппа: хлорид-, бромид-, иодид-, бромат-, иодат-, роданид-, тиосульфат-ионы не осаждаются нитратом цинка в щелочном растворе 2 подгруппа: сульфид-, цианид-, ферроцианид-, феррицианид-ионы осаждаются нитратом цинка в щелочном растворе
------------	--	--



2-я группа	Осаждаются нитратом бария Осадки не растворяются в разбавленной уксусной кислоте	1 подгруппа: сульфат-, хромат-, фторосиликат-ионы не осаждаются нитратом кальция в щелочной среде 2 подгруппа: фторид-, оксалат-, сульфит-, тиосульфат-ионы осаждаются нитратом кальция в щелочной среде
3-я группа	Осаждаются нитратами серебра, бария, свинца Осадки растворяются в разбавленной уксусной кислоте	Фосфат-, арсенат-, арсенит-ионы осаждаются магниевой смесью или молибденовой жидкостью (арсенит-ион — после окисления)
4-я группа	То же	Карбонат-, силикат-, метабورات-ионы индифферентные Тартрат-, цитрат-ионы — восстановители
5-я группа	Не осаждаются солями кальция, цинка, бария, ртути, свинца	Нитрат-, нитрит-, перхлорат-, хлорат-, ацетат-, перманганат-ионы образуют растворимые соли

Примечание. Этому подразделению на группы соответствует ход систематического анализа смеси анионов, разработанный Г. Яндером и Х. Вендтом в 1957 г.

§ 8. Теория растворов, ионные реакции в растворах  
и их значение для аналитической химии

Все реакции в растворах, используемые в аналитической химии, — это ионные реакции. Реакции между ионами в растворах приводят как к образованию недиссоциированных молекул (электронейтральных частиц), так и малодиссоциированных комплексных ионов (заряженных частиц). При этом наблюдается выделение малорастворимых осадков или газообразных продуктов. Часто наблюдается образование ярко окрашенных продуктов, которые могут быть хорошо или плохо растворимы, что используется в аналитической химии.

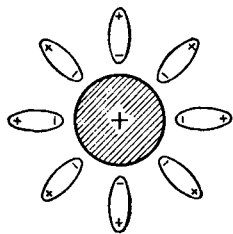
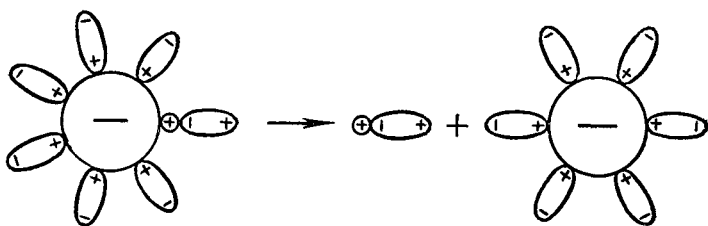


Рис. 2. Схема гидратации катиона

В 1923 г. Дебай и Гюккель показали, что все молекулы сильных электролитов в водных растворах при любых концентрациях полностью диссоциированы. Однако силы взаимодействия между ионами замедляют их движение в растворе. Чем выше концентрация электролита, тем сильнее проявляют себя электрические заряды ионов. Каждый положительно заряженный ион отталкивает одноименные ионы и притягивает анионы и наоборот. Взаимодействие ионов нарушает их тепловое движение в растворе, и вокруг каждого иона создается «ионная атмосфера» из противоположно заряженных ионов.

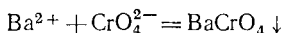
При повышении концентрации подвижность ионов в силу их электростатического взаимодействия уменьшается, что уменьшает эквивалентную электропроводность раствора. Так как диссоциация силь-

Рис. 3. Схема процесса электролитической диссоциации молекулы уксусной кислоты  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ 

ного электролита при любой концентрации полная, то концентрация не влияет на электропроводность раствора.

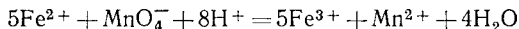
Теория электролитической диссоциации позволяет, отвлекаясь от сольватации (рис. 2 и 3), писать уравнения ионных реакций проще, чем соответствующие молекулярные уравнения, так как при этом исключаются ионы и молекулы, непосредственно не участвующие в образовании конечного продукта. Например, в уравнении реакции об-

разования осадка  $\text{BaCrO}_4$  из  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{BaCl}_2$  не записываются ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , так как они не входят в состав осадка:



Такая же реакция протекает между любыми другими растворимыми солями бария и хромовой кислоты.

Реакцию взаимодействия растворов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  в сернокислой среде можно записать в виде ионного уравнения:

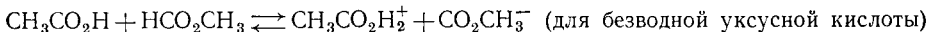
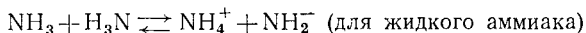
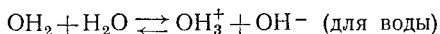


В этом уравнении ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{K}^+$ , не принимающие участия в реакции, не указаны.

В ионных реакциях подобного типа равновесие резко смещено вправо, так что концентрации исходных ионов в растворе после реакции становятся очень малыми. Например, равновесная концентрация ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  в растворе над осадком  $\text{BaCrO}_4$  равна  $1 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л. В случае окисления  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{MnO}_4^-$  концентрация последних уменьшается до  $1 \cdot 10^{-12}$  г-ион/л. Эти реакции, как и большинство других ионных реакций, применяемых в аналитической химии, протекают практически до конца.

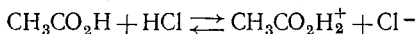
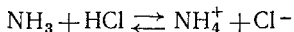
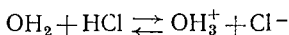
Можно отметить три типа распада молекул на ионы в растворах. Приведем примеры:

1. Взаимодействие молекул растворителя между собой.



Ион водорода (протон), имея электрический заряд, не может существовать в воде или другом полярном растворителе в свободном состоянии и притягивает полярные молекулы растворителя. Так происходит образование иона гидроксония  $\text{OH}_3^+$  в водном растворе. Ион  $\text{OH}_3^+$  присоединяет в результате возникновения водородных связей новые молекулы воды, образуя последовательно катионы  $\text{O}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{O}_3\text{H}_3^+$ ,  $\text{O}_4\text{H}_3^+$ . Предельным случаем здесь, по-видимому, будет образование октогидрата гидроксония  $\text{OH}_3^+ \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Если не учитывать гидратацию, то вместо всех этих формул можно условно писать катион водорода  $\text{H}^+$ . В воде, жидком аммиаке, безводной уксусной кислоте существуют димерные и тримерные молекулы  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{HCO}_2\text{CH}_3)_2$  и т. д., которые могут разъединяться на сольватированные катионы и анионы.

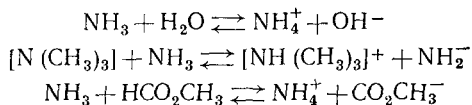
2. Взаимодействие молекул растворителя с молекулами хлористого водорода.



Протон переходит от полярной молекулы хлористого водорода к полярной молекуле воды, аммиака, уксусной кислоты. В водной среде

образуется раствор соляной кислоты, содержащий хлорид гидроксония.

3. Взаимодействие молекул растворителя с молекулами аммиака или его производными.



Протон от полярной молекулы воды или другого растворителя переходит к полярной молекуле аммиака или его производным. Образуется водный раствор гидроокиси аммония.

Приведенные реакции соответствуют образованию амфотерного соединения — кислоты, основания и соли, так как кислоты являются, например, в воде солями гидроксония, а основания — солями гидроксила. Хлорид аммония в жидком аммиаке является кислотой и одновременно солью аммония. Первый тип реакций показывает, что растворители, распадаясь при взаимодействии их молекул на катион и анион, проявляют амфотерные свойства; например, вода дает ионы гидроксония и гидроксила. Эти реакции в классической теории электролитической диссоциации не учитывались.

## § 9. Способы выражения концентрации растворов

Важное значение для аналитической химии имеет правильное выражение концентраций растворов в определенных единицах.

*Концентрацией* называют количество растворенного вещества, содержащееся в единице объема или массы раствора или растворителя. Это содержание можно выражать в весовых, объемных, процентных, атомных, молекулярных, ионных, эквивалентных единицах, в граммах на литр и другими способами.

*Титр раствора* — число граммов растворенного вещества или определяемого элемента в 1 мл раствора.

*Концентрация в весовых процентах* — число граммов растворенного вещества в 100 г раствора:

$$C = \frac{a}{b} 100,$$

где  $a$  — масса растворенного вещества, г;  $b$  — масса растворителя плюс масса растворенного вещества, г.

Например, 100 г 35%-ного раствора HCl содержит 35 г хлористого водорода и 65 г воды.

*Концентрация в объемных процентах* — число объемных единиц растворенного вещества, содержащееся в 100 объемных единицах раствора. Например, в 100 мл 40%-ного раствора этилового спирта содержится 40 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 60 мл  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Концентрация в объемно-весовых процентах* — число граммов растворенного вещества в 100 мл раствора.

*Молярная концентрация (молярность)* — число грамм-молекул растворенного вещества в 1 л раствора. Обозначается через  $M$ , например 0,5  $M$  — полумолярный раствор.

*Моляльная концентрация (моляльность)* — число грамм-молекул растворенного вещества в 1 кг растворителя.

*Грамм-ионная концентрация* — число грамм-ионов в 1 л раствора.

*Нормальная концентрация (нормальность)* — число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. Конкретная нормальность обозначается через н., например 2 н. — двунормальная концентрация. Ее единица измерения — г-экв/л (2 н. — 2 г-экв/л.)

Нормальную концентрацию выражают числом грамм-эквивалентов вещества в 1 л раствора. *Грамм-эквивалентом (г-экв)* называют число граммов вещества, химически взаимодействующее без остатка с 1 г-атомом водорода (1,008 г) или с половиной грамм-атома кислорода (8,00 г). Грамм-эквивалентом оснований и солей называют такую их массу, которая содержит столько граммов данного металла, сколько требуется его для замещения 1 г-иона водорода кислоты (или воды). Чтобы вычислить грамм-эквивалент, нужно разделить грамм-молекулярную массу: 1) в случае кислоты — на проявленную ею основность в данной реакции, 2) в случае основания — на число групп ОН, принимающих участие в реакции, 3) в случае соли — на произведение числа ионов металла и его валентности.

В реакциях окисления — восстановления грамм-эквивалент равен частному от деления 1 моля вещества на число электронов, присоединяемых или отдаваемых в данной реакции.

## **§ 10. Закон действия масс. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора**

В растворе устанавливается ионное равновесие, подчиняющееся закону действия масс: *скорость химической реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих коэффициентам каждого реагирующего вещества в химическом уравнении.*

Физико-химические свойства растворов сильных электролитов складываются из свойств составляющих их ионов. Растворы различных электролитов, содержащие какой-либо общий ион (например, растворы всех кислот с общим ионом  $\text{OH}_3^+$ ) проявляют сходные свойства. Эта особенность растворов сильных электролитов широко используется в качественном анализе для обнаружения ионов.

Диссоциация слабых электролитов (такowymi могут быть слабые кислоты и слабые основания) в растворе подчиняется закону действия масс. Их диссоциация увеличивается с разбавлением раствора. В частности, для слабого бинарного электролита АВ, диссоциирующего по уравнению  $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$ , можно записать:

$$K_{\text{AB}} = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}, \quad (1)$$

где  $[\text{A}^+]$  и  $[\text{B}^-]$  — в г-ион/л,  $[\text{AB}]$  — в моль/л.

Величина  $K_{\text{AB}}$  называется *константой диссоциации*.

Более сложные молекулы распадаются на несколько ионов; в частности, при диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  образуется 4 иона (§ 14).

Диссоциация слабых электролитов усиливается с разбавлением, так как увеличивается сольватация ионов.

Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к первоначальному числу всех молекул растворенного вещества называют степенью диссоциации и обозначают буквой  $\alpha$ . Она увеличивается с разбавлением раствора. При бесконечном разбавлении степень диссоциации приближается к единице, что соответствует полной, 100%-ной, диссоциации молекул растворенного вещества на ионы. В 0,1 н. растворах слабых электролитов, например в растворах уксусной и цианистоводородной кислот, гидроокиси аммония, степень диссоциации составляет 5—10%.

Распад молекул на катионы и анионы обуславливает аддитивность свойств растворов электролитов. Например, в растворах всех солей натрия можно обнаружить химико-аналитическими реакциями катион  $\text{Na}^+$ , в растворах всех сульфатов — ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , в растворах солей железа (III) — ион  $\text{Fe}^{3+}$ . Аддитивны электропроводность растворов электролитов, светопреломление, светопоглощение в УФ-, видимой и ИК-областях спектров, фармакологические свойства ионов. Это используют в электроанализе, фотоколориметрии и фармации.

Для растворов слабых электролитов В. Оствальд в 1888 г. установил связь между степенью диссоциации и константой диссоциации. Вернемся к уравнению (1). В нем  $[\text{A}^+] = [\text{B}^-]$ , так как каждая молекула АВ распадается на один катион  $\text{A}^+$  и один анион  $\text{B}^-$ . С другой стороны,  $[\text{A}^+]$  и  $[\text{B}^-]$  равны  $\alpha/V$ , а  $[\text{AB}] = (1-\alpha)/V$  (где  $V$  — объем раствора). Тогда

$$K_{\text{AB}} = \frac{[\text{A}^+]^2}{[\text{AB}]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}. \quad (2)$$

Если концентрации катиона и аниона выразить через концентрацию  $C$  электролита АВ, то  $[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = \alpha C$  и  $[\text{AB}] = (1-\alpha)C$ .

Тогда  $K = \alpha^2 C / (1-\alpha)$ . Для весьма слабых электролитов  $\alpha$  очень мала, а поэтому знаменатель  $(1-\alpha)$  приблизительно равен единице.

Следовательно,  $K_{\text{AB}} = \alpha^2 C$ , или  $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{AB}}}{C}}$ . Уравнение  $K_{\text{AB}} = \alpha^2 C$  показывает, что константа диссоциации не зависит от разбавления раствора слабого электролита. Согласно уравнению  $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{AB}}}{C}}$  степень диссоциации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации слабого электролита.

В растворах сильных электролитов не соблюдается закон действия масс. В таких растворах находятся только катионы и анионы растворенного вещества и практически нет недиссоциированных его молекул. Закон действия масс выведен без учета действия сил притяжения и отталкивания между ионами растворенного вещества и молекулами растворителя. Эти силы особенно заметны в растворах сильных электролитов, где все молекулы растворенного вещества диссоциированы на ионы. В них вследствие полной диссоциации молекул наступает сильное электростатическое взаимодействие всех ионов между собой (силы отталкивания и притяжения).

Кроме электростатического взаимодействия ионов, нужно учитывать в концентрированных растворах ассоциацию ионов. При повышении концентрации раствора подвижность ионов уменьшается из-за взаимодействия ионов, так как среднее расстояние между ними уменьшается. Влияние межионных сил на свойства растворов учитывают, вводя понятие об активных концентрациях (активностях) ионов. Не все катионы и анионы, а только некоторая их часть активно проявляет себя в химической реакции. Поэтому в выражение закона действия масс нужно подставлять только активные концентрации ионов.

Активность  $a$  — функция общей концентрации растворенного вещества. Она отличается от общей концентрации  $C$  на некоторый множитель, который Льюис (1908) предложил называть *коэффициентом активности*  $f_a$ . Как показал Льюис, введение понятия об активной концентрации позволяет применять к реальным растворам законы идеальных растворов. По Льюису,  $a = f_a C$ , откуда  $f_a = a/C$ . Если коэффициент активности равен единице, то активная концентрация растворенного вещества равна его общей концентрации в растворе, т. е.  $a = C$ .

Концентрация  $C$  вещества позволяет вычислить теоретически возможное количество ионов, которое может образоваться при полном распаде всех молекул на ионы. Это достигается только при бесконечном разбавлении раствора, когда силы взаимодействия между частицами электролита делаются настолько слабыми, что ими можно пренебречь. В таком случае коэффициент активности раствора приближается к 1, а активность — к истинной концентрации электролита. Для бесконечно разбавленного слабого электролита активность можно заменить в выражении закона действия масс истинной концентрацией растворенного вещества.

Разница в величинах активности и концентрации раствора вызвана двумя основными причинами: 1) изменением концентрации растворенного вещества вследствие образования продуктов взаимодействия ионов и сольватации ионов; 2) изменением энергии растворенных частиц вследствие их взаимодействия между собой и с молекулами растворителя.

Коэффициент активности может быть меньше единицы, равен ей или больше. Теоретически он не должен превышать единицу. Однако практически это наблюдается. Причина в сольватации (гидратации) ионов электролита молекулами растворителя. Сольватация ослабляет силы взаимодействия между ионами вследствие экранирования их, так как уменьшается общее число частиц растворителя.

Разница между стехиометрической (общей) и активной концентрацией видна на примере уксусной кислоты, растворенной в бензоле. В этом растворе наряду с мономерными существуют и димерные молекулы. В концентрированных растворах существуют главным образом димерные молекулы, из-за чего возникает разница между общей и активной концентрацией.

Коэффициент активности отдельных ионов нельзя определить опытным путем, но можно вычислить при некоторых допущениях на основании теории сильных электролитов. По этой теории коэффициент



активности представляет меру влияния межмолекулярных сил на способность иона к химическим взаимодействиям. Если в уравнении  $A + B \rightleftharpoons C + D$  обозначить активные концентрации исходных веществ через  $a_A$  и  $a_B$ , активные концентрации продуктов реакции через  $a_C$  и  $a_D$ , то, по закону действия масс, для случая химического равновесия можно написать:  $\frac{a_C a_D}{a_A a_B} = K_a$  (где  $K_a$  — истинная константа равновесия).

Из этого уравнения следует, что в момент равновесия отношение произведений активных концентраций продуктов реакции и исходных веществ есть величина постоянная. Заменяя активную концентрацию на  $f_a C$ , получаем для истинной константы равновесия  $K_a$  выражение

$$K_a = \frac{f_C C_C f_D C_D}{f_A C_A f_B C_B} = \frac{f_C f_D}{f_A f_B} \cdot \frac{C_C C_D}{C_A C_B},$$

где  $C_A$ ,  $C_B$  и т. д. — концентрации веществ А, В и т. д. в равновесном состоянии;  $f_A$ ,  $f_B$  и т. д. — соответствующие коэффициенты активности.

Из этого выражения видно, что в обычную формулу закона действия масс вследствие замены концентраций на активности вводятся дополнительные множители, представляющие собой отношение произведений коэффициентов активностей веществ А, В, С, D. Таким же путем для ионной реакции  $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$  можно написать:

$$K_a = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{f_{A^+} f_{B^-}}{f_{AB}} \cdot \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}}.$$

Принимая  $f_{AB} = 1$  и вводя для ионов  $A^+$  и  $B^-$  средний коэффициент активности, получаем:  $f_{\pm} = f_{A^+} = f_{B^-}$ . Подставляя средний коэффициент активности в формулу истинной константы равновесия, получаем

$K_a = f_{\pm}^2 K_c$  (где  $K_c = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}}$ ). Различие в величинах  $K_a$  и  $K_c$  объясняется следующим. Активность выражает только активную концентрацию электролита в растворе, зависящую от неполной диссоциации молекул на ионы, влияния взаимного притяжения разноименных ионов, влияния гидратации ионов и других факторов. Чем больше концентрация растворенных веществ в растворе, тем больше разница между концентрационной константой равновесия  $K_c$  и термодинамической константой равновесия  $K_a$ .

Коэффициент активности, по теории сильных электролитов, зависит от валентности иона и от ионной силы раствора. Ионная сила раствора — мера напряженности электрического поля, существующего в растворе. Ионная сила  $\mu$  вычисляется по формуле, предложенной Льюисом и Рэндаллом:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2),$$

где  $C_1, C_2, \dots, C_n$  — грамм-ионные концентрации отдельных ионов, присутствующих в растворе;  $z_1, z_2, \dots, z_n$  — их заряды.

Коэффициент активности связан с зарядом иона и ионной силой раствора соотношением  $f_{\pm} = -0,5Z^2 \sqrt{\mu}$ , т. е. коэффициент активности данного электролита зависит только от ионной силы раствора и при постоянной ионной силе сохраняет постоянное значение независимо от химической природы остальных электролитов, присутствующих в том же растворе. Это правило дает хорошие результаты при ионной силе не более 0,02. Опыт показывает, что в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства одинаково заряженных ионов приблизительно одинаковы.

По теории Дебая — Гюккеля, молярный коэффициент активности электролита равен:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{A \sqrt{C}}{1 + Ba_0 \sqrt{C}},$$

где  $C$  — молярная концентрация растворенного вещества;  $a_0$  — кажущийся радиус растворенного иона;  $A$  и  $B$  — постоянные, зависящие от температуры и химического состава растворителя.

Логарифм среднего коэффициента активности как функция от корня квадратного из концентрации для разбавленных растворов электролитов приближается к прямой линии. Зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора хорошо описывается вышеприведенной формулой до значений ионной силы 0,1, когда расстояния между ионами порядка 20 Å.

## § 11. Ионное произведение воды. Структура воды. Ионы гидроксония. Ионные показатели pH и pOH

В молекуле воды ядра двух атомов водорода и одного атома кислорода образуют равнобедренный треугольник с двумя протонами в основании и ионом кислорода в вершине (рис. 4). Длина основания тре-

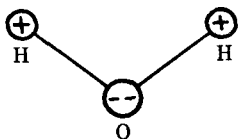


Рис. 4. Схема строения молекулы воды

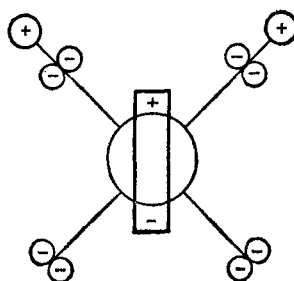


Рис. 5. Дипольный момент молекулы воды

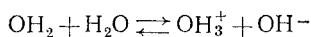
угольника 1,54 Å, длина каждой стороны 0,97 Å. Угол в вершине треугольника, составляемый направлениями валентностей от атома О к атомам Н, равен 105°. В молекуле  $H_2O$  10 электронов, из них два

в гелиевом слое и 8 в неоновом. Две общие пары электронов расположены между ядрами атомов кислорода и водорода, образуя химические связи между ними. Эти общие пары и две другие пары электронов неоновой оболочки расположены по вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро кислорода. В двух вершинах тетраэдра размещено по ядру водорода (рис. 5). Две пары электронов свободны, поэтому могут участвовать в образовании связей.

Таким образом, в молекуле воды несимметрично расположены положительные и отрицательные заряды; молекула представляет собой диполь. Дипольный момент изолированной молекулы воды равен  $D = 1,87 \cdot 10^{-18}$  электростатических единиц. Дипольный момент направ-

лен по биссектрисе угла  $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ . Отрицательный заряд находится при кислороде, положительный — в центре тяжести двух ядер водорода. Диполь ориентирован по высоте треугольника.

Молекулы воды ассоциированы в димерные и тримерные молекулы  $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}:\ddot{\text{O}}:$  и  $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}:\ddot{\text{O}}:$ . Часть их диссоциирует на катионы  $\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$  гидроксония и анионы гидроксила:



Диссоциация происходит в очень небольшой степени вследствие образования водородных связей между молекулами воды.

Особенности жидкой воды как растворителя зависят от строения ее молекул. Структуры льда и воды в значительной степени определяются водородными связями. В жидком состоянии вода ассоциирована в большей степени, чем другие гидриды, например, аммиак, фтороводород, сероводород. Жидкая вода имеет квазикристаллическую структуру. Каждая молекула воды окружена четырьмя другими молекулами, располагающимися по вершинам тетраэдра. Ядра кислорода находятся в центрах этих тетраэдров. Расстояния между ближайшими молекулами 2,76 Å. Образование водородных связей объясняет аномальные свойства воды.

Гидратация ионов, особенно больших, изменяет структуру воды. Влияние ионов на структуру воды различно и зависит от их размеров, концентрации, способности к гидратации. Ионы образуют с водой растворы внедрения или замещения. В случае образования растворов внедрения структура воды сильно изменяется. В концентрированных растворах электролитов образуются структуры, близкие к структурам кристаллогидратов с теми же координационными числами; происходит переход от структуры чистой воды к структуре кристаллогидрата.

Вода — амфотерный растворитель, образующий при диссоциации равное число катионов гидроксония и анионов гидроксила. Уравнение диссоциации воды по классической теории практически равнозначно современному уравнению, учитывающему образование гидроксония, если считать, что символ  $\text{H}^+$  равнозначен гидратированному протону (гидроксонию). Применяя закон действия масс к процессу диссоциации

воды, получим:

$$K_a = \frac{f_a^2 [H^+] [OH^-]}{f_{aH_2O} [H_2O]} = \frac{a_H + a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 22^\circ \text{ C.)}$$

Константа диссоциации воды меняется с изменением температуры. Как степень диссоциации воды ( $\alpha = 10^{-9}$ ), так и константа ее диссоциации ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$ ) очень малы, поэтому активную концентрацию недиссоциированных молекул воды можно рассматривать как постоянную величину и считать равной первоначальной концентрации воды:

$$a_{H_2O} = [H_2O] = K_1 \text{ и } K_a \cdot K_1 = a_H + a_{OH^-} = K_w$$

(поскольку активность чистой воды принята за 1).

Если исходить из уравнения образования гидроксония, то константа равновесия будет иметь вид:

$$K_i = \frac{a_{OH_3^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2},$$

где  $K_i$  — константа диссоциации воды, равная произведению активностей ионов в чистой воде.

Величины вышеприведенных констант меняются с изменением температуры. В растворах активность воды меньше, чем для чистой воды. Мерой активности может служить парциальное давление паров воды,

находящихся в равновесии с раствором:  $a_{H_2O} = \frac{p_{H_2O(p-p)}}{p_{H_2O(чист)}}$ . Практически активность воды в разбавленных растворах близка к единице, так как даже в 1 М растворах электролитов давление пара уменьшается только на 2—4%.

В 1 л содержится 1000 г воды, или 55,56 моль. Отсюда

$$K = K_a K_1 = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ \text{ C.)}$$

Произведение активностей водородных и гидроксильных ионов при данной температуре величина постоянная. В отсутствие посторонних ионов в чистой воде ионная сила ее практически равна нулю, а коэффициенты активностей водородных и гидроксильных ионов равны единице. Вследствие этого активности ионов равны их общим грамм-ионным концентрациям. Отсюда

$$a_{H^+} = [H^+], \quad a_{OH^-} = [OH^-], \quad a_{H_2O} = [H_2O] = K_1.$$

Для воды константа диссоциации будет  $K_c = \frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]}$ , где  $K_c$  — константа диссоциации воды, вычисленная по общим грамм-ионным концентрациям (коэффициенты активности равны единице). Практически  $K_c$  почти совпадает с истинной константой. Так как  $K_1 = [H_2O]$ , а  $K_c = K_a$ , то

$$K_w = K_a K_1 = K_c K_1 = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}.$$

Поэтому в химически чистой воде  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  г-ион/л.



сяч миллиардов ионов, т. е. числами порядка  $10^{15}$ , так как общее число частиц в грамм-молекуле вещества (число Авогадро) равно  $6,02 \cdot 10^{23}$ .

В практических расчетах, характеризуя кислотность или щелочность водного раствора, пользуются не значениями,  $[H^+]$  и  $[OH^-]$ , а так называемыми водородным и гидроксильным показателями (pH и pOH соответственно):  $pH = -\lg[H^+]$ ,  $pOH = -\lg[OH^-]$ . Из выражения ионного произведения воды  $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$  следует, что  $pH + pOH = 14$ , т. е. сумма водородного и гидроксильного показателей для любого водного раствора величина постоянная; она равна 14 (при  $22^\circ C$ ). В растворе сильной кислоты и сильной щелочи можно найти приближенное значение pH по их заданной концентрации (без учета ионной силы кислоты и щелочи, т. е. условно принимая коэффициенты активности ионов за единицу).

Если ионная сила  $\mu$  в водном растворе электролита больше нуля, а коэффициент активности не равен единице, то упрощенное вычисление pH приводит к заметным отклонениям от действительных величин, так как в присутствии посторонних ионов истинная константа диссоциации чистой воды  $K_a$  не равна  $K_c$ . Например,  $p_{aH^+}$  для 0,01 М раствора HCl в присутствии 0,01 М раствора KCl 2,03, а в присутствии 0,01 М раствора  $MgSO_4$  2,05. Вследствие того, что  $a_{H^+} = f_{H^+} [H^+]$ , истинное значение водородного показателя \* равно  $p_aH = pH + \lg f_{H^+}$ . Зная состав раствора, можно рассчитать его ионную силу и найти соответствующий коэффициент активности. Поскольку в качественном анализе не применяют точно отмеренных объемов реагентов и концентрации исследуемых растворов не превышают 0,01—0,05 М, можно производить расчеты без учета ионной силы раствора.

Проводя аналитические реакции в растворах, очень важно поддерживать определенную концентрацию водородных ионов. Например, при осаждении ионов  $Mg^{2+}$  8-оксихинолином pH среды должен быть 10—13, при открытии никеля диметилглиоксимом — 5—10.

Величина pH была введена Серенсеном. Однако предложенная им методика определения pH позволяет находить не показатель концентрации водородных ионов, а показатель активной концентрации водородных ионов. Поэтому правильнее вместо pH писать  $p_aH$ . Тогда имеем:  $p_aH = p_{aH^+} = -\lg a_{H^+} = -\lg f_{H^+}[H^+]$ . Однако коэффициенты активности индивидуальных ионов нельзя определить без дополнительных допущений; величина  $p_aH$  не может быть точно сопоставлена с опытными данными.

В растворах слабых электролитов pH можно находить, не учитывая активностей, так как ионная сила в этих растворах очень мала и коэффициент активности близок к единице. С небольшой ошибкой pH можно найти из выражений:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_{HA}, \quad \frac{[Me^+][OH^-]}{[MeOH]} = K_{MeOH}$$

Решая эти равенства относительно  $[H^+]$  и  $[OH^-]$ , а также принимая во внимание, что  $[H^+] = [A^-]$  и  $[OH^-] = [Me^+]$  и что  $[HA]$  и  $[MeOH]$

\* Показатель активности ионов  $H^+$ ,  $p_{aH^+} = -\lg a_{H^+}$ .

слабого электролита равна его молярной концентрации, можно вычислить рН и рОН. Если необходимо учесть коэффициент активности, то для вычисления рН сначала находят ионную силу раствора, берут из таблиц соответствующий средний коэффициент активности и вычисляют активность водородного иона. Затем вычисляют  $p_{H^+}$  по уравнению  $p_{H^+} = -\lg a_{H^+}$ .

Изменение  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  может повлечь за собой выпадение или растворение осадка, выделение газа. Например, с уменьшением  $[H^+]$  выпадает  $Fe(OH)_3$  из водных растворов солей  $Fe^{3+}$ . Амфотерные гидроксиды растворяются при различных рН. Карбонаты при подкислении разлагаются, выделяя двуокись углерода.

## § 12. Применение буферных растворов в химическом анализе

*Буферный раствор* — смесь слабой кислоты или слабого основания с собственной солью, мало меняющая рН при разбавлении раствора в пределах 0,1—0,0001 н., а также при добавлении небольшого количества свободной кислоты или свободной щелочи. *Буферной емкостью* раствора называют число молей сильного основания, которое, будучи добавлено к 1 л раствора, повышает рН на 1, или число молей сильной кислоты, которое, будучи добавлено к 1 л раствора, понижает рН на 1. Для данной общей концентрации компонентов буферного раствора наибольшая буферная емкость достигается при равной концентрации каждого компонента:  $[HA] = [MeA]$ . От добавления к буферному раствору сильной кислоты или сильного основания концентрации кислоты и соли меняются. Поэтому высокая концентрация кислоты  $HA$  еще недостаточна для того, чтобы раствор оказывал буферное действие при добавлении сильного основания. Буферная емкость равна

$$2,3 \frac{[HA][MeA]}{[HA] + [MeA]}^*.$$

Буферные растворы можно концентрировать или разбавлять в пределах 1 : 100. Их применяют для поддержания определенного рН раствора. Анионы или катионы буферного раствора связывают ионы гидроксония или гидроксила, вводимые в раствор. Например, буферный раствор можно приготовить из смеси уксусной кислоты и ацетата натрия или из смеси гидроокиси аммония и хлорида аммония. Величина рН буферного раствора, приготовленного из смеси уксусной кислоты и ее соли, при изменении концентрации от 0,1 до 0,01 н. меняется только от 4,63 до 4,73. При том же разбавлении рН раствора  $HCl$  изменится от 1 до 3, а в случае  $CH_3COOH$  — от 2,86 до 3,86. Применение буферных растворов необходимо, когда реакцию нужно проводить при оптимальной  $[H^+]$  или  $[OH^-]$ .

На основании закона действия масс можно вычислить активность, например, водородных ионов в буферном растворе заданного состава:

---

\* Этот расчет применим к наиболее важному типу буферного раствора: к слабой кислоте с сопряженным основанием и к слабому основанию с сопряженной кислотой.



$a_{H^+} = K_{HA} \frac{[HA]}{[MeA]}$ . Обычно пользуются в случае смеси слабой кислоты и ее соли формулой  $[H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[MeA]}$ , а в случае смеси слабого основания и его соли  $[H^+] = \frac{[MeA]}{K_{MeOH}} K_{H_2O}$ .

Для буферного раствора с малым рН берут кислоту с большой  $K_{HA}$  для раствора средней или слабой кислотности берут кислоту с небольшой  $K_{HA}$ . При большом рН (щелочная среда) для буферных растворов используют основания с различными константами диссоциации. Значение рН смеси не зависит от разбавления, но зависит от соотношения концентраций соли и кислоты в смеси слабой кислоты с ее солью. Водородный показатель буферной смеси не изменяется при разбавлении ее водой.

В качественном анализе чаще всего применяют буферные растворы с рН 3,7—9,3 (табл. 14).

Для буферных растворов используют соляную кислоту, хлорид калия, лимонную кислоту, гидрофосфат натрия, дигидрофосфат калия, борную кислоту, тетраборат натрия, гидрофталат калия, тригидрооксалат калия (тетраоксалат), гидротартрат калия и др. Реактивы марки х. ч. (химически чистый), дважды перекристаллизованные, растворяют в дважды перегнанной воде. Буферными свойствами обладают также системы, содержащие комплексное соединение, лиганд и катион металла (Н. П. Комарь).

Таблица 14

Буферные растворы

Смесь	Формиатная	Ацетатная	Фосфатная	Аммонийная
Состав: 0,1 н. растворы в соотношении 1:1	Муравьиная кислота — формиат натрия	Уксусная кислота — ацетат натрия	Гидрофосфат натрия — дигидрофосфат калия	Гидроокись аммония — хлорид аммония
рН	3,7	4,7	6,8	9,3

Буферными смесями в качественном анализе пользуются для разделения гидроокисей, сульфидов, карбонатов, выделения сульфида цинка, осаждения хромата бария (§§ 66, 67, 74, 81, 60). Их применяют в гравиметрическом анализе для разделения катионов и анионов (§ 114) в титриметрическом (§ 135, 156), экстракционном анализе, в инструментальных методах анализа (§ 165, § 174).

Карбонаты, фосфаты, сульфиды, хроматы, гидроокиси, 8-оксихинолинаты и другие внутрикомплексные соединения металлов осаждаются при определенном рН. Буферные растворы позволяют обеспечить необходимое для этого значение рН. При отделении катионов 3-й аналитической группы от катионов 2-й и 1-й аналитических групп аммиачный буферный раствор обеспечивает необходимый для этого рН 8—9. Если рН < 6, то сульфид марганца частично растворится.

При  $pH > 9$  гидроокись алюминия образует растворимые алюминаты, при  $pH > 11$  хром образует растворимые хромиты. При  $pH > 9,4$  вместе с катионами 3-й аналитической группы выпадает гидроокись магния. Также при осаждении катионов 2-й аналитической группы в виде карбонатов аммиачный буферный раствор предотвращает осаждение карбоната магния.

При изменении соотношения растворов, входящих в буферную смесь, можно в известных пределах менять  $pH$  и таким образом подбирать требуемое его значение. Для получения нужной величины  $pH$  можно смешивать два буферных раствора, например карбонатный и фосфатный.

Буферные растворы можно готовить для всего интервала  $pH$  от 0 до 14. Величина  $pH$  буферного раствора должна быть известна достаточно точно. Поэтому необходимо применять хорошо очищенные соли с определенным содержанием кристаллизационной воды. В буферных растворах  $pH$  рекомендуется контролировать электрометрически (§ 170).

Можно приготовить универсальный буферный раствор для интервала  $pH$  0—11,98, пользуясь смесью кислот 0,04 М фосфорной, 0,04 М уксусной и 0,04 М борной. К этой смеси добавляют различное количество 0,2 М раствора гидроокиси натрия. Предложен также  $pH$ -стандартный раствор — раствор гидротартрата калия  $KHC_4H_4O_6$ . Для его получения встраивают 2—3 мин 1 г чистой соли со 100 мл воды; его  $pH$   $3,57 \pm 0,02$ .

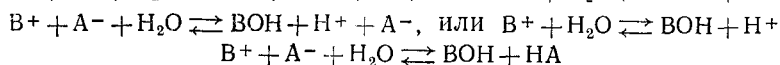
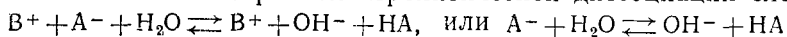
Поддерживаемый буферным раствором определенный  $pH$  необходим также при окислительно-восстановительных реакциях (§ 34).

### § 13. Гидролиз в аналитической химии

Гидролиз — химическое взаимодействие ионов соли и воды, сопровождающееся образованием молекул слабых кислот или слабых оснований (изменением  $pH$  среды), а также кислых или основных солей. Гидролиз — частный случай сольволиза. Он протекает не только в водных растворах, но и при взаимодействии воды или ее паров с твердыми, жидкими и газообразными веществами. Гидролизу подвергаются соли, гидриды, окислы, галогеноангидриды, тиоангидриды, цианиды и др.

Молекула воды может как отщеплять протон, так и присоединять его. По теории Бренстеда (протолитическая теория, § 17), гидролиз есть реакция перехода протона от кислоты к основанию, так как вода амфотерна. При гидролизе изменяется  $pH$  раствора. Например, раствор ацетата натрия — щелочной, раствор хлорида аммония — кислый. Гидролиз применяют для обнаружения некоторых ионов (образование антимонил- и висмутил-ионов, § 71, 73; отделение  $Cr^{3+}$  от  $Al^{3+}$ , § 71; осаждении  $BaCrO_4$ , гидроокиси алюминия, § 69, 60).

По классической теории электролитической диссоциации следует,



Многие реакции гидролиза обратимы. Равновесие при обратимом гидролизе подчиняется закону действия масс.

Процесс гидролиза характеризуется двумя величинами: 1) константой гидролиза  $K_{\text{гидр}}$ , представляющей собой константу равновесия гидролитической реакции при условии, что концентрация воды постоянна; 2) степенью гидролиза  $h$ , которая равна отношению концентрации гидролизованной части соли к ее исходной концентрации, или отношению числа грамм-молекул, подвергнувшихся гидролизу, ко всему числу грамм-молекул вещества до начала гидролиза. Гидролиз соли — процесс, обратный нейтрализации.

В табл. 15 приведены степень гидролиза, pH и константа диссоциации 0,1 н. растворов некоторых солей. Водные растворы гидролизующихся средних солей, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; имеют кислую или щелочную реакцию, хотя они не содержат ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

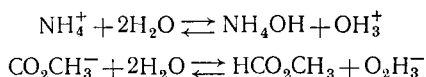
Т а б л и ц а 15

Гидролиз солей (раствор 0,1 н.)

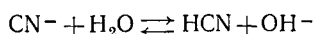
Соль	Степень гидролиза	pH	Образующийся слабый электролит	Константа диссоциации продукта гидролиза
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,007	5,2	$\text{NH}_4\text{OH}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$\text{NaCO}_2\text{CH}_3$	0,007	8,8	$\text{HCO}_2\text{CH}_3$	$2 \cdot 10^{-5}$
KCN	1,2	11,1	HCN	$7 \cdot 10^{-10}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	4,0	11,6	$\text{HCO}_3^-$	$K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$
$\text{NaHCO}_3$	0,05	8,3	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$
$\text{Na}_2\text{S}$	99,0	13,0	$\text{HS}^-$	$K_1 = 10^{-7}$
NaHS	0,1	11,0	$\text{H}_2\text{S}$	$K_2 = 10^{-15}$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	99,0	9,3	$\text{HS}^-$	$K_1 = 10^{-7}$
$\text{NH}_4\text{HS}$	7,0	8,2	$\text{H}_2\text{S}$	$K_2 = 10^{-15}$

Соль сильного основания и сильной кислоты, например хлорид натрия, практически не подвергается гидролизу; ее водные растворы имеют нейтральную реакцию.

Ионные уравнения гидролиза (с учетом гидратации протона и гидроксид-иона):



Рассмотрим пример алгебраического выражения  $K_{\text{гидр}}$  и  $h$  в растворе цианида калия:



Константа равновесия  $K = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]}$ . Так как концентрация воды практически постоянная, то, перенеся в левую часть урав-

нения  $[\text{HON}]$ , получим:

$$K [\text{HON}] = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = K_{\text{гидр}}.$$

Константу гидролиза можно вычислить, исходя из ионного произведения воды  $K_w$  и константы диссоциации цианистоводородной кислоты  $K_{\text{HCN}}$ :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w, [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Подставив значение  $[\text{OH}^-]$  в уравнение для константы гидролиза, получим:

$$\frac{K_w [\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}} = K_{\text{гидр}}.$$

В общем случае для любой соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием,  $K_{\text{гидр}} = K_w/K_{\text{НА}}$  (где  $K_{\text{НА}}$  — константа диссоциации слабой кислоты, образующейся при гидролизе). Из этого уравнения можно вычислить и степень гидролиза соли. Концентрацию соли обозначим через  $C_{\text{МеА}}$  (в *моль/л*). Следовательно, образуется столько же молекул слабой кислоты НА и столько же гидроксильных ионов  $\text{OH}^-$ . Отсюда

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{НА}]}{[\text{А}^-]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CN}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{НА}}} = \frac{C_{\text{МеА}}^2 h^2}{C_{\text{МеА}}(1-h)} = \frac{C_{\text{МеА}} h^2}{(1-h)},$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w(1-h)}{K_{\text{НА}} C_{\text{МеА}}}}.$$

Если степень гидролиза мала по сравнению с единицей, то величиной  $h$  в выражении  $(1-h)$  можно пренебречь; тогда

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{НА}} C_{\text{МеА}}}}.$$

Из формулы видно, что степень гидролиза соли сильного основания и слабой кислоты тем больше, чем больше ионное произведение воды (которое увеличивается с повышением температуры раствора), чем меньше константа диссоциации слабой кислоты и чем меньше концентрация соли. С разбавлением гидролиз увеличивается.

Гидролиз в аналитической химии имеет большое значение. Гидролиз солей многоосновных кислот или многокислотных оснований идет ступенчато, обычно преимущественно по первой ступени. Он тем полнее, чем слабее кислота или основание и чем меньше растворимость продуктов реакции. Например, гидролиз  $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  на холоду дает  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , при кипячении раствора выпадает осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  (§ 78); при кипячении раствора алюминат натрия не разлагается, хромит натрия разлагается, образуя осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (§ 76).

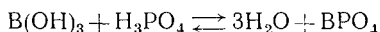
## § 14. Использование амфотерности и ступенчатой диссоциации

Амфотерностью называют способность одного и того же соединения в зависимости от условий реакции проявлять свойства кислоты и основания. Различают соединения амфотерные, кислотнo-амфотерные, щелочно-амфотерные. Особое значение в аналитической химии имеют амфотерные гидроокиси. Эти соединения в равной степени способны отдавать протоны (катионы гидроксония) и ионы гидроксила. Свойства кислотнo-амфотерных и щелочно-амфотерных соединений зависят от относительной полярности обеих из рассматриваемых связей. Простейшее амфотерное соединение — вода. Определяющее значение для проявления амфотерности имеет реакция среды. Так, гидроокись цинка в кислой среде дает катион  $\text{Zn}^{2+}$ , в щелочной среде — цинкат-ион  $\text{ZnO}_2^{2-}$ . В таком щелочно-амфотерном соединении, как  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , константа диссоциации его как основания в 100 млн. раз больше константы диссоциации как кислоты:

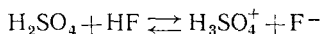
$$K_{\text{Осн}} = \frac{[\text{PbOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})_2]} = 10^{-3}, \quad K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPbO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{PbO}_2]} = 10^{-11}.$$

Амфотерными могут быть окислы, галогены, нитриды, карбиды в воде и неводных растворителях (§ 17).

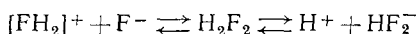
Кислотный или основной характер химического соединения проявляется в зависимости от природы взаимодействующего с ним другого соединения. Например, борная кислота с фосфорной кислотой образует  $\text{BPO}_4$ . Здесь борная кислота реагирует как основание, а фосфорная — как кислота:



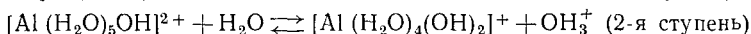
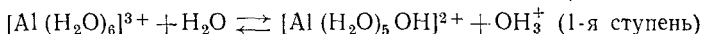
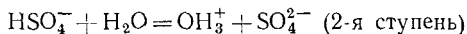
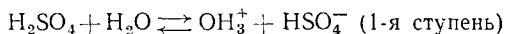
Серная кислота, реагируя с  $\text{HF}$ , присоединяет протон, т. е. проявляет себя как основание:



Фтористый водород амфотерен, так как может образовать катион фторония  $[\text{FH}_2]^+$  и анион гидродифторида  $[\text{HF}_2]^-$ :



Многоосновные кислоты и многокислотные основания обычно диссоциируют ступенчато, например:



Как правило, диссоциация по второй ступени происходит в меньшей степени, чем по первой ступени, а по третьей ступени меньше, чем по второй. Каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой диссоциации. Например, для сероводорода

$$K_1 = \frac{[\text{OH}_3^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,2 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = \frac{[\text{OH}_3^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1 \cdot 10^{-15}.$$

Аналогично распадаются многокислотные основания.

## § 15. Константы диссоциации слабых кислот и оснований. Силовые показатели

Константы диссоциации слабых кислот и оснований позволяют количественно характеризовать их силу. По этому показателю кислоты и основания можно расположить в определенные ряды. Например, некоторые органические кислоты составляют следующий ряд: щавелевая —  $6 \cdot 10^{-2}$ , винная —  $10^{-3}$ , лимонная —  $8 \cdot 10^{-4}$ , муравьиная —  $2 \cdot 10^{-4}$ , уксусная —  $2 \cdot 10^{-5}$ , бензойная —  $7 \cdot 10^{-5}$ , фенол (карболовая кислота) —  $1,3 \cdot 10^{-10}$ . Неорганические кислоты образуют ряд: хромовая —  $2 \cdot 10^{-1}$ , мышьяковая —  $6 \cdot 10^{-3}$ , сурьмянная —  $4 \cdot 10^{-5}$ , борная —  $7 \cdot 10^{-10}$ , алюминиевая —  $6 \cdot 10^{-13}$  и т. д.

Современная теория исходит из того, что диссоциация кислот или оснований происходит при их взаимодействии с молекулами воды или неводного растворителя. В разных растворителях диссоциация различная. Меняя растворитель, можно слабые кислоты и основания сделать сильными. В некоторых растворителях молекулы растворенного вещества вообще не диссоциированы, так как невозможен переход протонов от одних молекул к другим. Константы диссоциации различных кислот и оснований имеют значения от  $10^0$  до  $10^{-16}$  и даже меньше.

Константы диссоциации слабых кислот и оснований обычно очень малы, поэтому было предложено пользоваться силовым показателем  $pK$ :  $pK = -\lg K$ . Он тем меньше, чем сильнее кислота или основание.

Силовые показатели:  $H_3PO_4$ —2,12;  $H_2SiO_3$ — 9,66;  $H_3BO_3$  — 9,14;  $H_2CrO_4$ — 0,74;  $H_3AsO_4$ — 2,25;  $LiOH$  — 0,5;  $Ca(OH)_2$  — 1,3;  $Hg(OH)_2$ — 10,5;  $Al(OH)_3$ — 24,1. Индикаторы — слабые кислоты или слабые основания. Они характеризуются определенной константой диссоциации, например: метиловый оранжевый  $K=10^{-4}$ ,  $pK=4$ ; фенолфталеин  $K=10^{-9}$ ,  $pK=9$ . Установлено соответствие между интервалом перехода окраски индикатора и его константой диссоциации (§ 126).

Равновесие в растворе может быть более или менее сложным. Простейший случай — равновесие в растворе одной кислоты или одного основания. Более сложное равновесие в растворе, содержащем несколько кислот или несколько оснований. Они образуют сопряженную систему равновесий, например в смесях соляной и серной кислот, или цианистоводородной, борной и фтористоводородной кислот.

## § 16. Современная теория кислот, оснований и солей. Растворители

Растворители можно подразделить на ионизирующие, в которых молекулы распадаются на ионы, и неионизирующие. В ионизирующих растворителях образуются прочные сольваты с дипольными молекулами растворителя. Эти растворители имеют большую диэлектрическую проницаемость (табл. 16). К ним относятся вода, формамид, жидкий аммиак, двуокись серы, сероводород, муравьиная кислота, метанол, этанол, пиридин и др. Неионизирующие растворители имеют малую диэлектрическую проницаемость, например, хлороформ, бензол, гек-

Некоторые свойства растворителей, применяемых в неводном титровании, экстрационном и хроматографическом анализе

Растворитель	Растворимость в воде при 25°С, %	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Электропроводимость, ом <sup>-1</sup>	Дипольный момент, д·10 <sup>18</sup>	Диссоциация растворенного вещества
Циановодород	Неограниченная	119	7·10 <sup>-6</sup>	2,9	Очень сильная
Серная кислота	Неограниченная	110	10 <sup>-2</sup>	—	Сильная
Формамид	Неограниченная	109	2·10 <sup>-6</sup>	3,2	Очень сильная
Вода	—	81	7·10 <sup>-8</sup>	1,84	Очень сильная
Муравьиная кислота	—	60	6·10 <sup>-5</sup>	1,4	Сильная
Метанол	Неограниченная	31,5	4·10 <sup>-7</sup>	1,73	Значительная
Этанол	Неограниченная	25,8	10 <sup>-9</sup>	1,72	Значительная
Пропанол	70,9	21,5	9·10 <sup>-9</sup>	1,66	Очень сильная
Аммиак (жидкий)	Неограниченная	20,5	10 <sup>-8</sup>	1,46	Значительная
Ацетон	Неограниченная	20,7	6·10 <sup>-8</sup>	2,72	—
Бутанол	7,5	17,1	9·10 <sup>-9</sup>	1,68	—
Изоамиловый спирт	2,7	14,7	1,4·10 <sup>-9</sup>	1,82	—
Двуокись серы (жидкая)	Ограниченная	14,0	9·10 <sup>-8</sup>	1,61	Значительная
Пиридин	Неограниченная	12,3	4·10 <sup>-8</sup>	2,2	Значительная
Дихлорметан	1,3	9,1	4·10 <sup>-11</sup>	1,55	—
Анилин	3,5	6,9	2,4·10 <sup>-8</sup>	1,50	Значительная
Уксусная кислота	Неограниченная	6,2	2,4·10 <sup>-8</sup>	0,83	Значительная
Этилацетат	3	6,0	3·10 <sup>-9</sup>	1,81	—
Сероводород (жидкий)	Ограниченная	5,9	10 <sup>-11</sup>	0,93	Растворяет органические вещества
Хлороформ	1,0	5,2	10 <sup>-10</sup>	1,15	Заметная
Диэтиловый эфир	1,3	4,2	10 <sup>-8</sup>	1,15	Слабая
Сероуглерод	0,3	2,6	—	0,0	—
Бензол	0,2	2,3	10 <sup>-13</sup>	0,08	Очень слабая
Толуол	0,04	2,4	10 <sup>-14</sup>	0,4	Очень слабая
Четыреххлористый углерод	0,08	2,2	10 <sup>-18</sup>	0,0	—
Петролейный эфир	0,01	1,9	—	0,08	—



сан, петролейный эфир. Растворители — индивидуальные химические соединения или смеси (например, этанол с водой, уксусная кислота с водой).

Классификация растворителей вытекает из свойств водородных соединений: метан — инертный растворитель (и все углеводороды), аммиак — основной, вода — амфотерный, фтороводород — кислый. Важнейшая характеристика растворителей — их диэлектрическая проницаемость. По ее величине все растворители располагаются в элюотропный ряд Цвета — Траппе. Этот ряд связан с полярностью и сорбируемостью веществ (§ 24, 45, 173). Меняя химический состав растворителя, можно изменять силу растворенных в нем кислот и оснований и превращать соли в кислоты или основания. Например, мочевины  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$  проявляет в жидком аммиаке кислотные свойства, в безводной уксусной кислоте — сильные основные, в водном растворе — слабые основные.

Неводные растворы имеют ряд преимуществ: 1) многие органические вещества, кислоты и основания плохо растворимы в воде, но хорошо — в органических растворителях (например, бензойная кислота, алкалоиды, парафин); 2) неводные органические растворители позволяют сильно увеличивать диссоциацию молекул органических кислот и оснований; 3) в неводных растворах отсутствует гидролиз солей; 4) в неводных растворах можно применять те же индикаторы, что и в воде, при этом перемена окраски более резкая (метилловый фиолетовый, нейтральный красный, тимоловый синий, метилловый оранжевый и др.).

Все растворители можно подразделить на следующие типы:

1. Амфотерные, или амфипротные, способные отдавать и присоединять протоны, например, вода, метанол, этанол.

2. Кислые, или протогенные, способные легко отдавать протоны, например, серная кислота, жидкий фтороводород, безводные муравьиная, уксусная кислоты.

3. Основные, или протофильные, легко присоединяющие протоны, например, жидкий аммиак, гидразин, этилендиамин, диоксан.

4. Апротные, или апротонные, неспособные ни отдавать, ни присоединять протоны, например, бензол, хлорбензол, хлористый этил, толуол, гептан, четыреххлористый углерод.

Молекулы их совсем не ионизированы, и вещества, растворяемые в них, не распадаются на ионы.

5. Нивелирующие (выравнивающие) растворители, проявляющие нивелирующее действие на растворенные в них вещества. Например, растворенные в воде некоторые кислоты (хлорная, серная, азотная, хлороводородная, бромоводородная и иодоводородная) проявляют себя как кислоты одинаковой силы, потому что их молекулы при растворении в воде диссоциируют на 100%. Это объясняется реакцией  $\text{OH}_2 + \text{HA} = \text{OH}_3^+ + \text{A}^-$ . Поэтому в воде не может быть кислоты более сильной, чем ион гидроксония  $\text{OH}_3^+$  (в разбавленных водных растворах). Кроме воды, к нивелирующим растворителям относятся жидкий аммиак, формамид. При диссоциации молекул кислот в таких растворителях нивелируется (выравнивается) различие в силе кислот.

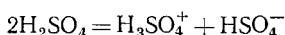
6. Дифференцирующие растворители, вызывающие у смесей кислот или оснований заметное различие констант диссоциации. Такие растворители, как ацетон, диоксан, уксусный ангидрид, дифференцирующие, так как они по-разному изменяют константы диссоциации растворенных в них веществ; для одного вещества увеличивают в большей степени, чем для другого (например, в случае смеси нескольких органических кислот или оснований). Это позволяет четко и последовательно оттитровывать отдельные вещества, находящиеся в анализируемой смеси веществ (§ 159).

Применяют также смешанные растворители, например, 1 в. ч. метанола, 1 в. ч. бензола или гликоля, 1 в. ч. изопропанола, что облегчает условия титрования. Один растворитель берут с большой диэлектрической постоянной, другой — с малой. Это имеет значение и для распределительной хроматографии (§ 173).

В водном растворе катион гидроксония очень похож на катион лития, а катион аммония — на катион калия, например:

Катион	Степень гидратации	Катион	Степень гидратации
$\text{OH}_3^+$	8,0	$\text{K}^+$	1,9
$\text{Li}^+$	7,1	$\text{NH}_4^+$	1,6

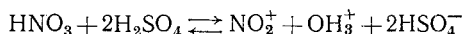
Серная кислота — сильно ионизирующий растворитель. Электропроводность безводной кислоты зависит от диссоциации ее молекул по уравнению



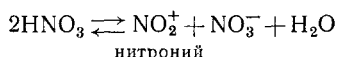
Константа диссоциации  $1,7 \cdot 10^{-4}$ . Кроме того, протекает и другая реакция:



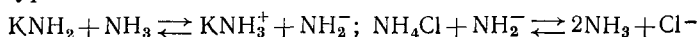
Серная кислота хорошо растворяет многие неорганические и органические вещества. Она ионизирует при растворении гидросульфаты и перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, азотную и бензойную кислоты, ацетон, спирты, но не ионизирует хлористый сульфурил и трихлоруксусную кислоту. Например, азотная кислота ионизирует по уравнению



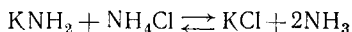
100%-ная азотная кислота подвергается самоионизации:



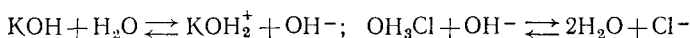
В жидком аммиаке амид калия играет роль основания, а хлорид аммония — роль кислоты. Реакции нейтрализации в жидком аммиаке идут по уравнениям:



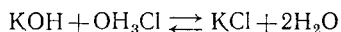
или суммарно:



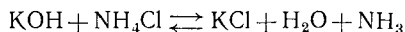
Эти реакции аналогичны следующим в водной среде:



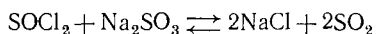
или суммарно:



В жидком аммиаке может идти и такая реакция:



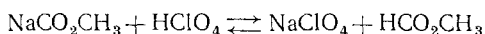
В апротонном растворителе  $\text{SO}_2$  также может идти реакция нейтрализации:



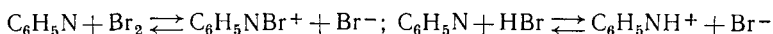
сопровождающаяся обменом ионами кислорода  $\text{O}^{2-}$ .

Все растворители характеризуют по их диэлектрической проницаемости, электропроводности, растворимости в воде, дипольному моменту (табл. 16).

В безводной уксусной кислоте ацетат натрия — основание по отношению к хлорной кислоте (реакция нейтрализации):



Аналогично пиридин реагирует с бромом и бромистым водородом:



Здесь бром реагирует аналогично протону, основание реагирует с кислотой.

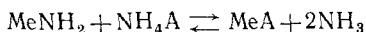
В неводных растворителях могут идти те же реакции, что и в водных: обмен, нейтрализация, окисление—восстановление, сольволиз (аналогичен гидролизу). Растворы электролитов в спирте или эфире проводят ток значительно хуже, чем водные растворы той же концентрации (И. А. Каблуков). Растворы хлористого водорода в бензоле, гексане и ксилоле совсем не проводят тока.

Доказательство сольватации ионов в растворах способствовало объединению физической и химической теории растворов. Э. Франклин распространил гидратную теорию Менделеева на неводные растворы (сольватная теория). Он доказал сходство систем, содержащих кислоты, основания и соли в жидких аммиаке, сероводороде, фосгене, с водными растворами кислот, оснований и солей. Электропроводность растворов в жидком аммиаке оказалась даже выше, чем в воде. Растворы в жидком аммиаке Франклин назвал аминосистемами, в жидком сероводороде — тиосистемами. Для каждой сольвосистемы имеется определенный растворитель, содержащий водород, например, в водных растворах — вода, в аминосистеме — жидкий аммиак, в тиосистеме — жидкий сероводород. Замещение в молекуле растворителя водорода на металлы приводит к образованию оснований, замещение на

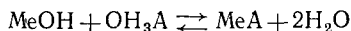
неметаллы — к образованию кислот. Взаимодействие между кислотой и основанием в любом растворителе сопровождается образованием соли и растворителя.

Таким образом, кислотой можно называть вещество, диссоциирующее с образованием катиона, соответствующего катиону растворителя, основанием — вещество, диссоциирующее с образованием аниона, соответствующего аниону растворителя. Например, аммиак распадается по схеме:  $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ . Поэтому растворы кислот в жидком аммиаке должны содержать катион  $\text{NH}_4^+$ , а растворы оснований — анион  $\text{NH}_2^-$ .

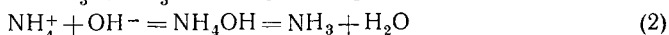
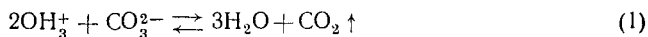
Молекулы растворителя образуют катион и анион, которые входят в состав соответствующих кислот и оснований в данной сольвосистеме. В воде это  $\text{OH}_3^+$  и  $\text{OH}^-$ , в жидком аммиаке —  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_2^-$ , в жидком сероводороде —  $\text{SH}_3^+$  (гидросульфоний) и  $\text{HS}^-$ . Нейтрализация в жидком аммиаке — это взаимодействие амидов различных металлов с солями аммония (кислотами) по уравнению



Аналогично в водном растворе:



Даже в водных растворах можно провести реакции, в которых не принимают участия ионы гидроксила или гидроксония, например:



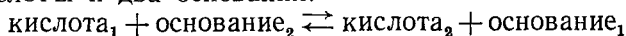
В первой реакции не участвует  $\text{OH}^-$ , во второй —  $\text{OH}_3^+$ . Однако в первом случае раствор имеет кислую реакцию (угольная кислота), а во втором случае — щелочную (аммиак), хотя приведенные реакции формально аналогичны реакции нейтрализации. Это противоречие получило разрешение в теории Бренстеда — Лоури, которая рассматривает кислоты, основания и соли с более обобщенной точки зрения.

## § 17. Протолитическая теория Бренстеда — Лоури

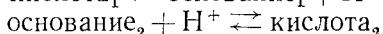
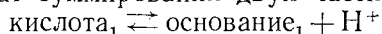
Несольватированный протон не может существовать в растворе. При образовании катиона гидроксония из протона и воды выделяется 250 ккал/г-ион теплоты.

Протонная, или протолитическая, теория кислот и оснований предложена Бренстедом и Лоури в 1923 г. По этой теории, кислотами нужно называть вещества, отдающие протоны (доноры протонов), основаниями — вещества, принимающие протоны (акцепторы протонов).

Теория основана на представлении, что кислотно-основное равновесие возможно только как двойное протолитическое равновесие, общая схема которого выражается реакцией, в которой участвуют две кислоты и два основания:



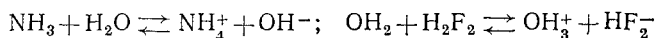
Эта схема — результат суммирования двух частных реакций:



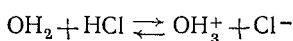
Члены каждой кислотно-основной пары называют сопряженными кислотой и основанием. Например, в уравнении  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{OH}_3^+ + \text{Cl}^-$  молекула  $\text{HCl}$  — кислота<sub>1</sub>, молекула  $\text{OH}_2$  — основание<sub>2</sub>, ион  $\text{OH}_3^+$  — кислота<sub>2</sub>, ион  $\text{Cl}^-$  — основание<sub>1</sub>.

Теория Бренстеда — Лоури объединяет в общую группу протолитических реакций все виды взаимодействия между кислотами и основаниями, в том числе нейтрализацию, гидролиз, диссоциацию кислот и оснований, распад растворителя на ионы и др. Из определения кислоты и основания по протолитической теории вытекает, что все атомы, характеризующиеся большой электроотрицательностью, могут образовывать кислоты, так как сильнее притягивают электроны, чем протоны. Наоборот, атомы, обладающие малой электроотрицательностью, могут образовывать основания, так как они сильнее притягивают протоны, чем электроны. Отсюда следует, что в высшем состоянии окисления элемент должен образовать соединение, со свойствами кислоты, так как электроотрицательность центрального комплексобразующего атома возрастает с повышением состояния окисления химического элемента. Например, соединения  $\text{Mn}$  (II) и  $\text{Mn}$  (III) обладают основными свойствами, соединения  $\text{Mn}$  (IV) амфотерны,  $\text{Mn}$  (VI) и  $\text{Mn}$  (VII) образуют кислоты. Аналогичные соотношения наблюдаются у хрома, ванадия и других элементов. Можно сказать, что основания обладают присущими им свойствами не потому, что они способны отщеплять гидроксильный ион, но вследствие того, что гидроксильный ион способен присоединять протон с образованием воды.

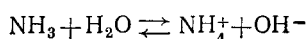
К кислотам и основаниям Бренстед относит также ионы. Например, катион гидроксония — кислота  $\text{OH}_3^+$ , так как он может отдавать протон. Основаниями являются соединения, которые прочнее связывают протон, кислотами — соединения, которые легко отщепляют протон. Например, в ряду  $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{F}_2$  прочность связи с протоном уменьшается, поэтому вода взаимодействует с аммиаком как кислота, а в смеси с фтористым водородом проявляет себя как основание. В результате образуются соли:



По протолитической теории, кислоты и основания называют протолитами — аналогично электролитам в теории электролитической диссоциации. Водный раствор каждой кислоты содержит избыток гидроксониевых ионов по сравнению с электронеutralной водой, например:

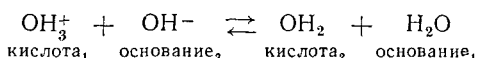


Водный раствор основания содержит избыток гидроксильных ионов, например:

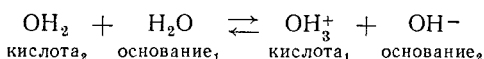


Таким образом, кислота НА не только диссоциирует на ионы  $H^+$  и  $A^-$  в среде с высокой диэлектрической проницаемостью, но и химически взаимодействует с дипольными молекулами воды, образуя электролит, называемый, по Бренстеду, протолитом. Водный раствор кислоты можно назвать раствором соли гидроксония.

В противоположность теории электролитической диссоциации, по протолитической теории диссоциация на ионы происходит вследствие взаимодействия молекул между собой. Взаимодействие молекул растворителя друг с другом, подобное ионизации воды, называется автопротолизом. Амфотерность воды вытекает из уравнения нейтрализации:

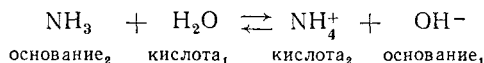
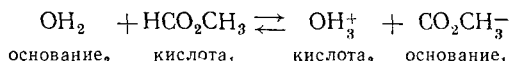


Эта реакция противоположна электролитической диссоциации воды:



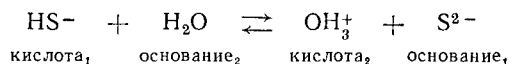
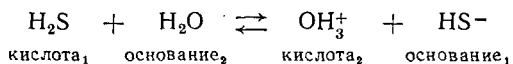
В последнем уравнении одна молекула воды — акцептор протона, т. е. играет роль основания, другая — донор протона, т. е. играет роль кислоты.

Диссоциация кислоты и основания в растворе — результат протолитической реакции между молекулами растворяемого вещества, с одной стороны, и молекулами растворителя, с другой, например:



Здесь вода, как амфолит, в первом случае играет роль основания, во втором — роль кислоты.

Кислотами и основаниями могут быть как нейтральные молекулы, так простые и сложные ионы:

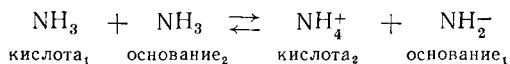


Ацетат-ион  $CO_2CH_3^-$  — ионное основание, ион аммония  $NH_4^+$  — ионная кислота, гидросульфид-ион  $HS^-$  — амфолит, так как может быть и ионным основанием, и ионной кислотой. По протолитической теории, кислотой нужно считать, например, гидрокарбонат-ион  $HCO_3^-$ , гидросульфат-ион  $HSO_4^-$ , дигидрофосфат-ион  $H_2PO_4^-$ , гидрофосфат-ион  $HPO_4^{2-}$ . При частичном отщеплении ионов водорода от молекулы многоосновной кислоты получаются анионные кислоты. Гидратированные катионы металлов представляют собой катионные кислоты. Например, отдавая протон,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  превращается в  $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ ,  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  — в  $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ ,  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  — в  $[Cu(H_2O)_3(OH)]^+$ .



Теория Бренстеда справедлива для разбавленных растворов. Н. А. Измайлов развил теорию Бренстеда, учтя ионизацию продуктов ассоциации кислот и оснований с растворителем, а не только электростатический эффект взаимодействия между ионами, как это сделал Бренстед. Химическое взаимодействие кислот и оснований с растворителем очень существенно для усовершенствования теории Бренстеда.

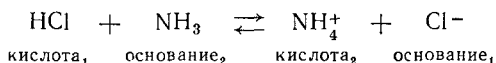
Протолитические реакции происходят и в неводных растворителях, например в жидком аммиаке, аналогично как в воде:



Ионное произведение в жидком аммиаке, подобно ионному произведению воды, выражается уравнением

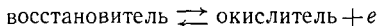
$$[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 3 \cdot 10^{-22} \quad (\text{при } -33^\circ \text{C}).$$

При растворении газообразного HCl в жидком аммиаке происходит протолитическая реакция:

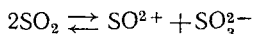


т. е. в жидком аммиаке соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — кислота в обычном понимании этого слова, так как роль иона  $\text{OH}_3^+$  здесь играет ион  $\text{NH}_4^+$ .

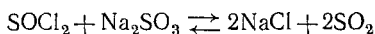
М. И. Усанович обратил внимание на аналогию этого процесса с окислительно-восстановительными процессами, когда от частицы к частице переходят электроны:



Протоны, как и электроны, только переходят от одних частиц к другим, но не существуют в свободном состоянии в водных и неводных растворах. Протолитическая теория аналогична электронной теории окислительно-восстановительных процессов, по которой электроны переходят от частиц восстановителя к частицам окислителя; окислитель и восстановитель всегда образуют сопряженные пары. Окисление одного вещества вызывает восстановление другого (§ 31). Кислота, основание, соль и растворитель тесно связаны между собой. Кислота при диссоциации образует катион, характерный для растворителя, основание образует анион, характерный для растворителя. Например, в жидкой двуокиси серы образуются катион сероокиси  $\text{SO}^{2+}$  и сульфит-ион:



И в жидкой двуокиси серы может идти реакция нейтрализации без участия катиона гидроксония и аниона гидроксила:

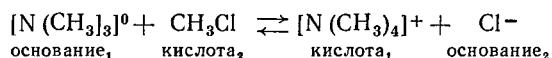


По М. И. Усановичу, кислота — вещество, способное отдавать катионы (которые соединяются с анионами или электронами), или нейтрализующее основания с образованием солей. Основание — вещество, способное принимать анионы или электроны (которые соединяются с

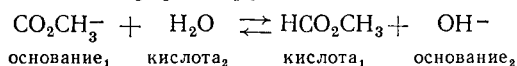
Некоторые сопряженные кислоты и основания (по Бренстеду)

Кислота		Протон		Основание
$\text{OH}_3^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{OH}^-$
$\text{NH}_4^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{NH}_3$
$\text{HCO}_2\text{CH}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{CO}_2\text{CH}_3^-$
$\text{HCl}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{Cl}^-$
$\text{HCO}_3^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{CO}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{HSO}_4^-$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{HPO}_4^{2-}$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{PO}_4^{3-}$

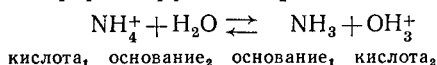
катионами), или нейтрализующее кислоты с образованием соли, например:



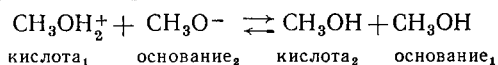
Протолитическая теория объясняет процесс гидролиза (§ 13) как протолитическую реакцию между ионной кислотой или ионным основанием и молекулами растворителя — воды. Например, ионное основание — ацетат-ион  $\text{CO}_2\text{CH}_3^-$  реагирует с  $\text{H}_2\text{O}$  как с кислотой:



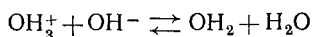
Ионная кислота  $\text{NH}_4^+$  реагирует с  $\text{H}_2\text{O}$  как с основанием:



Согласно теории Бренстеда — Лоури, реакция нейтрализации — частный случай реакции протолитиза, например:



Это аналогично нейтрализации:



В табл. 18 сопоставлены гидратированные окиси в соответствии с теорией Бренстеда — Лоури (Ф. М. Шемякин, 1931).

В табл. 19 сопоставлены некоторые молекулярные и анионные кислоты (Ф. М. Шемякин, 1931), охарактеризованные их стандартными теплотами образования (энтальпиями), силовыми показателями, радиусами ионов при 25 °С.

Таблица гидратированных окисей (гидраты окислов)

R	R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
M <sub>N</sub> = 10	30	20	50	30	70
Ne -249° -246° 1,2 ΔH=0 S° (z)=35	Na <sub>2</sub> O 920° 1275° 2,27 ΔH=-99 S° (z)=17 (тв)	MgO 2600° 2800° 3,6 периклаз S° (тв)=6,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2050° 3500° корунд ΔH= =-380 S° (тв)=10,3	SiO <sub>2</sub> 1600° 2230° 2,4 ΔH=-205 S° (тв)=10,3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 563° 2,39 ΔH= =-366
FH -92° 19° 0,99 ΔH=-6 S° (z)=42	R <sub>2</sub> OH <sub>n</sub>	NaOH 318° 1390° 2,13 ΔH=-102 S (тв)=14	Mg <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	AlO <sub>2</sub> H 360° 3,4 диаспор S (тв)=24	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> 1600° 2,2 опал
OH <sub>2</sub> 0° 100° 1,00 ΔH=-58 S (z)=45	[OH <sub>3</sub> ] HF <sub>2</sub> F <sub>2</sub> OH <sub>4</sub>	ROH <sub>n</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>4</sub> -8° 2NaOH·H <sub>2</sub> O	Mg(OH) <sub>2</sub> 350° 2,4 брусит S=15 ΔH= =-219	Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>4</sub> 2,55 боксит
NH <sub>3</sub> -78° -33° 0,77 ΔH=-11 S (z)=46	3H <sub>2</sub> O H H:Ö:H:Ö:H:Ö:H H	[FH <sub>2</sub> ] OH -35° [OH <sub>3</sub> ] F	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>n</sub>	NaOH·H <sub>2</sub> O ΔH=-175 S°=20	
CH <sub>4</sub> -184° -162° 0,42 ΔH=-18 S° (z)=45	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> OH <sub>8</sub> 347	[OH <sub>3</sub> ] OH 2H <sub>2</sub> O K=2·10 <sup>-10</sup>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	RO <sub>2</sub> H <sub>n</sub>	
		[NH <sub>4</sub> ]OH -77° K=2·10 <sup>-8</sup>	5H <sub>2</sub> O	FO <sub>2</sub> H <sub>8</sub> -35° 120° 1,15 OH <sub>3</sub> F H <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>n</sub>

Примечания! 1 Диагональная стрелка от клетки RO<sub>4</sub>H<sub>n</sub> вправо вниз показывает  
 2. Температура показана в градусах Цельсия.  
 3. Пустые клетки — соединения не описаны.

гидридов, кристаллогидраты) (Ф. М. Шемякин)

$RO_3$	$R_2O_7$	$RO_4$	$R_2O_9$	$RO_6$	Число Н-ато- мов
40	90	50	110	60	
$SO_3$ $17^\circ$ $45^\circ$ 2,8 $\Delta H = -106$ $S^\circ = 63$	$Cl_2O_7$ $-92^\circ$ $82^\circ$ 1,8 $\Delta H = 63$ (з)			$CaO_6$	0
$PO_3H$ возг. 2,4 $\Delta H = -225$	$S_2O_7H_2$ $35^\circ$ 1,9 $\Delta H = -300$	$ClO_4H$ $-112^\circ$ $39^\circ$ 1,8 $\Delta H = -40$	$R_2O_9H_n$	$KO_6H$	1 и 2
$SiO_3H_2$ 2,2 $\Delta H = -271$	$P_2O_7H_4$ $61^\circ$ $\Delta H = -529$ $K = 10^{-1}$	$SO_4H_2$ $11^\circ$ $330^\circ$ 1,83 $\Delta H = -196$ $S^\circ = 48$	$OH_3ClO_4 \cdot HClO_4$	$RO_6H_n$	2 и 4
$Al(OH)_3$ $200^\circ$ 2,4—2,5; $S^\circ \approx 34$ гидраргилит	$Si_2O_7H_6$ $\Delta H = -611$	$PO_4H_3$ $42^\circ$ $213^\circ$ 1,8 $\Delta H = -303$ $K = 7 \cdot 10^{-3}$	$OH_3HSO_4 \cdot H_2SO_4$	$OH_3ClO_4$ $50^\circ$ $110^\circ$ 1,88 $\Delta H = 92$ (кр)	3 и 6
		$SiO_4H_4$ 1,58 $\Delta H = -341$	$P_2O_9H_8$ $29^\circ$	$OH_3HSO_4$ $8,6^\circ$ $290^\circ$ 1,8 $\Delta H = -269$	4 и 8
$NaOH \cdot 2H_2O$			$Si_2O_9H_{10}$	$OH_3H_2PO_4$	5 и 10
$RO_3H_n$				$OH_3H_3SiO_4$ $\Delta H = -472$	6 и 12
	$R_2O_7H_n$				7 и 14
		$RO_4H_n$	$2NaOH \cdot 7H_2O$ 1,41 $16^\circ$		8 и 16
				$NaOH \cdot 4H_2O$	9 и 18
					10 и 20
					11 и 22

направление сдвига соединений одного элемента  $R_pO_qH_s$ .

**Константы кислотности кислотнo-основных пар.**  
**Молекулярные и анионные кислоты элементов второго и третьего периодов**  
**системы Д. И. Менделеева (Ф. М. Шемякин, 1931)**

Кислота	Анионы				Катионы однозаряд- ные
	однозарядные	двухзарядные	трехзарядные	четыре- зарядные	
$\text{H}_3\text{BO}_3$ (т. о. *) 255 ккал)	$\text{H}_2\text{BO}_3^-$ (pK 9,2)	$\text{HBO}_3^{2-}$ (т. о. 252 pK 12,7)	$\text{BO}_3^{3-}$ (р. и. 1,9, pK 13,8)	—	$[\text{H}_4\text{BO}_3]^+$
$\text{H}_2\text{CO}_3$ (т. о. 168)	$\text{HCO}_3^-$ (pK 6,4)	$\text{CO}_3^{2-}$ (т. о. 161, pK 10,3, р. и. 1,9)	—	—	$[\text{H}_3\text{CO}_3]^+$
$\text{HNO}_3$ (т. о. 46)	$\text{NO}_3^-$ (т. о. 49 pK—1,4, р. и. **) 1,9)	—	—	—	$[\text{H}_2\text{NO}_3]^+$
$\text{H}_3\text{PO}_3$ (т. о. 232)	$\text{H}_2\text{PO}_3^-$ (pK 2,0)	$\text{HPO}_3^{2-}$ (pK 6,6)	$\text{PO}_3^{3-}$ (pK 10,0)	—	$[\text{H}_4\text{PO}_3]^+$
$\text{H}_2\text{SO}_3$ (т. о. 146)	$\text{HSO}_3^-$ (т. о. 150 pK 1,8)	$\text{SO}_3^{2-}$ (т. о. 149, pK 5,5)	—	—	$[\text{H}_3\text{SO}_3]^+$
$\text{HClO}_3$ (т. о. 22)	$\text{ClO}_3^-$ (т. о. 21, pK 0, р. и. 2,0)	—	—	—	$[\text{H}_2\text{ClO}_3]^+$
$\text{H}_4\text{SiO}_4$ (т. о. 338)	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ (pK 9,7)	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (pK 11,7)	$\text{HSiO}_4^{3-}$ (pK 12,0)	$\text{SiO}_4^{4-}$ (т. о. 350, pK 12,0, р. и. 2,4; 2,9 ***)	
$\text{H}_3\text{PO}_4$ (т. о. 305)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (pK 2,1)	$\text{HPO}_4^{2-}$ (pK 7,2)	$\text{PO}_4^{3-}$ (т. о. 298, pK 12,6, р. и. 2,4; 3,0)	—	$[\text{H}_4\text{PO}_4]^+$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (т. о. 214)	$\text{HSO}_4^-$ (т. о. 212, pK 3,0)	$\text{SO}_4^{2-}$ (т. о. 217, pK 1,9, р. и. 2,3; 3,0)	—	—	$[\text{H}_3\text{SO}_4]^+$
$\text{HClO}_4$ (т. о. 31)	$\text{ClO}_4^-$ (т. о. 40, pK 9,0, р. и. 2,4; 2,4)	—	—	—	$[\text{H}_2\text{ClO}_4]^+$

\* т. о. — теплота образования, ккал.

\*\* р. и. — радиус иона.

\*\*\* Первая цифра — по Комарю, вторая — по Яцимирскому.

## § 18. Растворимость, ее зависимость от характера химических связей и строения кристаллической решетки

Многие реакции в качественном анализе и титриметрическом методе осаждения (аргентометрия, меркурометрия) основаны на образовании мало растворимых соединений (§ 19, 21). Повышенная растворимость галогенидов щелочных металлов объясняется ослаблением сил взаимодействия между ионами в кристаллической решетке. С этим связано отсутствие группового реагента на щелочные металлы. Вещества со слоистыми или молекулярными решетками растворяются лучше, чем вещества с решеткой координационной структуры. Это используют в химическом анализе для разделения катионов подгруппы соляной кислоты от катионов подгруппы сероводорода. Катионы серебра и свинца (II) образуют хлориды, имеющие решетки координационной структуры и поэтому менее растворимы. Хлориды  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CdCl}_2$  имеют слоистые решетки и поэтому хорошо растворимы, как и близкий к ним по строению решетки  $\text{ZnCl}_2$ . Растворимость солей связана также с радиусами их ионов. Соли с большими катионами и малыми анионами хорошо растворимы, а соли с малыми катионами и большими анионами — плохо (Яцимирский). Растворимость вещества зависит от соотношения полярностей растворенного вещества и растворителя. Установлено также, что растворимость солей зависит от их химической природы, например, для гидроокисей, сульфатов, хлоридов, фторидов элементов 1-й и 2-й групп периодической системы:

гидрат магния, $1,5 \cdot 10^{-4}$	↓	окиси $2,5 \cdot 10^{-1}$	→	сульфат $6,3 \cdot 10^{-6}$	↑	бария, $2,19$	хлорид $6,01$	серебра $6 \cdot 10^{-6}$	↓	фторид $14,0$	серебра
гидрат бария, $2,5 \cdot 10^{-1}$	↓	окиси $2,5 \cdot 10^{-1}$	←	сульфат $6,3 \cdot 10^{-6}$	↑	бария, $2,19$	хлорид $6,01$	натрия	←	фторид $1,0$	натрия,
(растворимость указана в моль/л)											

Как показал Стиллвелл, деформация аниона катионом в кристаллической решетке или молекул воды в растворе существенно влияет на растворимость соли в воде. Возможны различные случаи: 1) анион поляризуется легче, чем вода, например,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ; 2) анион поляризуется труднее, чем вода, например,  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ; 3) катион слабо поляризует ионы (имеет большие размеры, малый заряд, 8-электронную наружную оболочку); 4) катион сильно поляризует анионы (малые размеры, большой заряд, 18-электронную наружную оболочку). Хлорид серебра растворим хуже фторида, так как хлорид-ион деформируется легче молекулы воды, а фторид-ион — труднее.

## § 19. Осаждение. Произведение растворимости и произведение активностей

Обнаружение вещества в сложной смеси возможно, если его перевести в соединение, ограниченное поверхностью раздела от остальных компонентов смеси. Такой метод называют фазовым разделением. Фаза — часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела. Внутри каждой фазы вещество однородно по химическому

составу и физическим свойствам. Например, осадок сульфата бария — однородная фаза (твердая), маточный раствор, из которого он осажден, — другая однородная фаза (жидкая).

Применяют также получение газовой фазы (паров) для разделения веществ. Например, при определении кристаллизационной воды в кристаллогидратах типа  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и др. эти соединения нагревают, вода переходит в парообразное состояние и отделяется в виде газовой фазы при температуре, характерной для данной соли. Иногда при нагревании выделяются не только вода, но и другие летучие вещества. Например, из  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при изгревании выделяется аммиак  $\text{NH}_3$  и вода  $\text{H}_2\text{O}$ , а из оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  —  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В 1889 г. В. Нернст сформулировал правило произведения растворимости, применив закон действия масс к выпадению осадка электролита из его насыщенного раствора: произведение концентраций ионов малорастворимой соли в ее насыщенном растворе есть величина постоянная при постоянной температуре. Это правило — одно из следствий второго начала термодинамики в применении к равновесной системе раствор — осадок. Система осадок — маточный раствор представляет собой гетерогенную, двухфазную систему. В процессе растворения или кристаллизации концентрация осаждаемого вещества в растворе остается постоянной, поэтому ее активность в заданных стандартных условиях принимается равной единице. Активность растворенного вещества в насыщенном растворе постоянна:  $a = K$ .

Если сильный бинарный электролит  $\text{BA}$  диссоциирует на два иона  $\text{B}^+ + \text{A}^-$ , а их активности  $a_{\text{B}^+}$  и  $a_{\text{A}^-}$  — соответственно, то средняя активная концентрация  $\text{BA}$  будет  $a = \sqrt{a_{\text{B}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}$ ;  $a_{\text{B}^+} \cdot a_{\text{A}^-} = K_1$ . При диссоциации вещества  $\text{B}_m\text{A}_n$  получаем  $m$  катионов  $\text{B}^{n+}$  и  $n$  анионов  $\text{A}^{m-}$ . Поэтому  $a_{\text{B}^{n+}} \cdot a_{\text{A}^{m-}} = K_2$ . Полученное выражение позволяет сформулировать правило произведения активностей: в насыщенном растворе сильного электролита при постоянной температуре произведение активных концентраций ионов растворенного вещества есть величина постоянная.

Отклонения активной концентрации от общей концентрации растворенного вещества тем больше, чем выше валентность присутствующих в растворе посторонних солей. Такое изменение растворимости сильного электролита от прибавления посторонних солей, не имеющих с ним общего иона, нельзя объяснить по классической теории растворов.

Прибавление постороннего иона к насыщенному раствору соли изменяет ионную силу раствора, а следовательно, и коэффициент активности. Так как  $a = f \cdot c$ , то изменение активности в свою очередь изменяет и  $L_p$  вещества. В формулу Дебая и Гюккеля входит валентность. Отсюда понятно влияние валентности постороннего иона на  $L_p$  исследуемого вещества. Если коэффициент активности прибавляемой соли увеличивается с увеличением ионной силы раствора, то уменьшается растворимость исследуемого электролита. Если же коэффициент активности уменьшается с уменьшением ионной силы раствора, то растворимость исследуемого вещества увеличивается. Если при-



бавляемая соль не меняет ионной силы раствора, то растворимость исследуемого вещества также не изменяется.

Так как  $fC_{B^+} \cdot fC_{A^-} = a_{B^+} \cdot a_{A^-}$ , то  $L_{p_c} = L_{p_a} / f^2$ , где  $L_{p_c}$  — произведение растворимости, рассчитанное по концентрациям ионов, а  $L_{p_a}$  — то же, рассчитанное по активностям ионов. Поэтому можно количественно рассчитать влияние прибавляемых посторонних ионов на величину  $L_{p_c}$  исследуемого вещества:  $L_{p_c} = L_{p_a}$  при  $f=1$ ,  $a=c$ , т. е. если растворимость вещества очень мала, то его произведение растворимости практически равно произведению активностей. Растворимость большинства сульфидов металлов находится в пределах  $10^{-4}$  —  $10^{-15}$  моль/л, поэтому для них в чистой воде  $L_{p_c}$  практически равно  $L_{p_a}$ .

Произведение растворимости соли  $B_n^{m+}A_m^{n-}$  выражается формулой  $L_{p_{BA}} = [B^{m+}]^n [A^{n-}]^m$ . Например

$$L_{p_{BaSO_4}} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10} (25^\circ C),$$

$$L_{p_{NH_4MgPO_4}} = [NH_4^+] [Mg^{2+}] [PO_4^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-13} (25^\circ C).$$

При вычислении  $L_p$  малорастворимого электролита концентрация или активность каждого из ионов должна быть возведена в степень, равную числу одинаковых ионов, получающихся при распаде одной молекулы соли.

Электролит в осадок начнет выпадать только тогда, когда произведение активностей его ионов станет больше произведения растворимости, т. е. при  $L_{p_a} > L_{p_c}$ . Если осадок не выделяется, то раствор называют пересыщенным и в нем заторможен процесс кристаллизации. Величину пересыщения вычисляют по формуле  $C_m - C_n = p$ , где  $C_m$  — концентрация пересыщенного раствора,  $C_n$  — концентрация насыщенного раствора,  $p$  — пересыщение. Относительное пересыщение выражают формулой

$$\frac{C_m - C_n}{C_n} = p_{\text{отн.}}$$

Пересыщение нарушается от внесения зародышей кристаллизации, трения стеклянной палочкой о стенки сосуда и попадания в раствор частиц пыли. Осадок из пересыщенного раствора иногда выпадает через 20—30 ч. Большое значение имеют концентрации реагирующих растворов. Например, если смешать 3—7 н. растворы сульфата металла и соли бария, то образуется гель  $BaSO_4$ . Первичные частицы осадка настолько мелки, что их нельзя обнаружить даже ультрамикроскопом. При концентрации их 0,0002 н. осадок появляется только через месяц; 0,05—0,005 н. осадок состоит из плотных кристаллических частиц, хорошо отделяемых от маточного раствора.

С увеличением пересыщения уменьшаются устойчивость пересыщенного раствора и размеры зародышей кристаллизации, необходимые для образования осадка путем кристаллизации из пересыщенного раствора. Для получения осадка в виде достаточно крупных кристаллов необходимо, чтобы раствор был возможно менее пересыщенным.

Размеры частиц осадка уменьшаются при увеличении концентрации реагирующих веществ.

Растворимость вещества зависит от размеров кристаллов. Мелкокристаллические осадки растворяются лучше, чем крупнокристаллические. Например, при  $25^\circ\text{C}$  растворимость в воде кристаллов гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  размером  $2 \cdot 10^{-3}$  см равна 0,015 моль/л, кристаллов же  $3 \cdot 10^{-4}$  см — 0,018 моль/л. Растворимость вещества также зависит от температуры. Например,  $L_{\text{PAgCl}} = 2,1 \cdot 10^{-11}$  при  $+5^\circ\text{C}$ , но при  $100^\circ\text{C}$  —  $2,2 \cdot 10^{-9}$ .

Произведение растворимости можно вычислить, зная растворимость  $S$  вещества. Например, для бинарного электролита ВА имеем:

$$L_{\text{PBA}} = a_{\text{B}^+} a_{\text{A}^-}, \quad S_{\text{BA}} = \frac{1}{f} \sqrt{L_{\text{PBA}}} \text{ моль/л.}$$

У малорастворимых кислот, оснований, солей, содержащих ионы, способные к протолизу, растворимость зависит от pH и pOH. Растворимость осадка изменяется также в присутствии комплексообразующих реагентов. Величина  $L_p$  определяет возможность фракционированного осаждения двух ионов, дающих осадки с третьим ионом.

## § 20. Влияние солей и кислот на растворимость

На растворимость солей влияют температура, давление, растворитель, общие ионы, кислотность, гидролиз, комплексообразование, амфотерность, посторонние соли. Например, на растворимость хлорида серебра влияют добавки нитрата серебра и хлорида натрия. Это следует из формулы для ионного произведения хлорида серебра.

Из закона действия масс следует, что добавление к раствору ионов, одноименных с ионами растворенной соли, уменьшает растворимости соли. Для бинарной малорастворимой соли АВ  $S = L_{\text{PAB}} / b$ , где  $b$  (моль/л) — концентрация соли с одноименным ионом. Для соли типа  $\text{A}_2\text{B}$  в присутствии одноименного иона  $\text{A}^+$   $S = L_{\text{PA}_2\text{B}} / b^2$ , а в присутствии иона  $\text{B}^{2-}$   $S = \sqrt{L_{\text{PA}_2\text{B}} / 4b}$  (табл. 20).

Таблица 20

Изменение концентрации хромата серебра в водном растворе от добавления различных солей с одним одноименным ионом (растворимость в чистой воде  $10^{-4}$  моль/л)

Нормальность раствора добавляемой соли	Концентрация $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (моль/л) при добавлении	
	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Ag}^+$
0,001	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
0,01	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
0,1	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Если посторонняя соль увеличивает растворимость малорастворимой соли, то это называют солевым эффектом. Добавка посторонней соли, увеличивая ионную силу раствора, влияет на коэффициенты активности ионов, образующих данную малорастворимую соль. Например, при осаждении сульфата бария коэффициент активности  $Ba^{2+}$  в 0,01 М растворе  $BaCl_2$  равен 0,50; добавка 0,1 М раствора  $KCl$  уменьшает его до 0,10, в то время как  $f_{Cl^-}$  уменьшается только с 0,86 до 0,79. Растворимость соли может увеличиться вследствие комплексообразования. Например, цианид серебра растворяется в растворе цианида калия, хлорид серебра — в растворе аммиака или тиосульфата натрия (§ 63).

Влияние кислот на растворимость малорастворимых солей различно. Например, малые количества соляной кислоты сильно уменьшают (согласно закону действия масс) растворимость хлорида серебра. Большие добавки соляной кислоты, наоборот, повышают растворимость хлорида серебра вследствие комплексообразования  $AgCl + Cl^- = [AgCl_2]^-$ . Прибавление сильной кислоты к раствору малорастворимой соли сильной кислоты также увеличивает растворимость, так как кислоты можно рассматривать как соли гидроксония. В случае прибавления сильной кислоты к раствору малорастворимой соли слабой кислоты, например при добавлении  $HCl$  к насыщенному раствору  $CaF_2$ , находящемуся в равновесии со своим осадком, последний частично растворяется. Это объясняется тем, что ион гидроксоний образует с фторид-ионом менее диссоциированную фтористоводородную кислоту  $HF$ , т. е. нарушается равновесие осадка  $CaF_2$  с его раствором. Чем меньше константа диссоциации образующейся в подобных случаях слабой кислоты, тем сильнее будет растворяющее действие добавок кислоты на малорастворимую соль. Если имеем соль сильной многоосновной кислоты, например малорастворимый сульфат бария, то сильная кислота, например азотная, переведет сульфат-ион в гидросульфат-ион, что вызовет частичное растворение сульфата бария:

Добавлено $HNO_3$ , моль/л	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
Растворимость $BaSO_4$ , мг/л	0,0009	0,0012	0,0039	0,0077	0,0119

## § 21. Дробное осаждение. Соосаждение. Ожккюзия. Адсорбция осадками

При получении осадков малорастворимых соединений наблюдается сорбция (электростатическое поглощение) ионов из раствора на поверхности кристаллов осадка. Кристаллы осадка сорбируют на своей поверхности различные посторонние ионы и даже дипольные молекулы, в том числе частицы различных органических веществ, находящихся в таком растворе. Кристалл, например, типа  $NaCl$  состоит из чередующихся ионов противоположного заряда (рис. 6). Силовое поле иона  $A$  компенсируется зарядами окружающих его ионов, силовое поле иона  $B$  только частично компенсируется ими, а поэтому взаимодействует с противоположно заряженными ионами или дипольными молекулами в растворе, притягивая их. Вследствие этого на поверхности кристал-

ла образуется слой адсорбированных частиц. Последние находятся в непрерывном колебательном движении и переходят как с кристалла в раствор, так и в обратном направлении.

В отличие от химических реакций адсорбция протекает не в стехиометрических соотношениях, и количество адсорбированных частиц может сильно меняться в зависимости от условий сорбции. Однако если адсорбция ионообменная, то она идет в стехиометрических соотношениях, ион замещается на ион, как при изоморфном замещении.

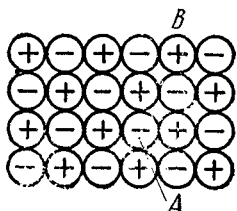


Рис. 6. Расположение ионов в разрезе кристаллической решетки типа NaCl

Адсорбция ионов осадками подразделяется на: 1) адсорбцию потенциалобразующих (потенциалопределяющих ионов); 2) ионообменную адсорбцию; 3) адсорбцию ионных пар; 4) мономолекулярную адсорбцию. Адсорбция — основная причина загрязнения осадков. Особенно легко загрязняются осадки сульфидов, гидроксидов, галогенидов металлов, имеющие очень развитую поверхность соприкосновения с раствором. Соосаждение посторонних растворимых

веществ наблюдается часто, хотя они сами по себе данным реактивом и не осаждаются. Например, с сульфатом бария соосаждаются хлориды, нитраты и перманганаты различных металлов.

Кристаллы осадка адсорбируют вследствие координативной насыщенности поверхности кристаллов, электростатического притяжения ионов из раствора. На поверхности кристаллов имеется направленное несимметрическое силовое поле. Например, на поверхности частиц осадка хлорида серебра (рис. 7) в растворе нитрата серебра адсорбируются катионы  $\text{Ag}^+$ . Способность к адсорбции на осадках и ее последовательность подчиняются правилу Панета, Фаянса, Гана: ионная решетка кристалла адсорбирует из раствора сильнее всего те ионы, соединения которых с ионами решетки наименее растворимы в растворе, окружающем кристалл. Например, осадок иодида серебра сильнее адсорбирует ацетат серебра и слабее — нитрат серебра. Из двух одинаково заряженных ионов при одинаковых концентрациях преимущественно сорбируется тот, сила электростатического притяжения которого больше. Слабые электролиты сорбируются лучше сильных. Лучше сорбируются соли, содержащие общий катион или анион. Сорбция тем сильнее, чем больше деформируются электронные оболочки (органические ионы сильнее неорганических, анионы сильнее катионов).

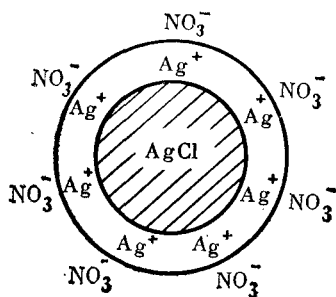


Рис. 7. Схема адсорбции катионов

Дробное осаждение — способ разделения смеси ионов солей, близких по химическим свойствам и растворимости. Основано на последовательном осаждении ионов в виде малорастворимых соединений, отличающихся друг от друга произведением растворимости. В первую оче-

редь осаждаются ионы, образующие наименее растворимые соединения. Следующий ион начинает переходить в осадок, когда отношение концентраций первого и второго ионов достигнет значения, равного отношению произведений растворимости осаждаемых соединений, содержащих эти ионы. Каждая последующая фракция осадка будет богаче вторым и беднее первым компонентом (ионом).

Соосаждением из раствора называется увлечение в осадок посторонних ионов осаждаемым веществом, которые сами по себе не осаждаются из раствора данным реагентом. Соосаждение нарушает ход систематического анализа катионов и анионов (§ 41, 50, 87) и гравиметрического анализа (§ 115). Соосаждение — причина потери при анализе ряда ионов, находящихся в малых концентрациях.

Различают четыре основные вида соосаждения, которые на практике могут сочетаться или протекать последовательно.

1. О к к л ю з и я. Захваченные примеси находятся внутри всего объема кристаллов осадка основного компонента. Окклюзия возникает при быстром росте выделяющихся кристаллов осадка. Окклюдируемый компонент трудно извлечь из кристаллов осадка. Мелкие кристаллы легко срастаются, образуя друзы (сростки), которые часто включают маточный раствор, захватываемый механически. Друзы трудно отмыть от маточного раствора. Окклюдируемые вещества не удаляются высушиванием и прокаливанием. Их удаляют многократным переосаждением и рекристаллизацией. Окклюзии способствует неравномерное распределение осадителя в отдельных частях раствора. Этого можно избежать перемешиванием и нагреванием раствора во время осаждения.

Окклюзию можно уменьшить, изменяя порядок смешения растворов. Например, при медленном добавлении раствора, содержащего катион  $Ba^{2+}$  к слегка подкисленному раствору, содержащему сульфат-ион, наблюдается окклюзия катионов бария, так как осадок образуется от избытка ионов  $SO_4^{2-}$  в растворе. Если же приливать раствор сульфата к раствору соли бария, то наблюдается окклюзия сульфат-ионов. Ни при каких условиях нельзя получить совершенно чистый осадок из-за окклюзии. Это наблюдается, например, для сульфата бария и оксалата кальция.

2. Адсорбция примесей осадком основного компонента. Возможен обмен ионов между раствором и веществом, поглощенным осадком. Например, на поверхности кристаллических осадков адсорбируются потенциалопределяющие ионы. Поверхностная адсорбция выражается уравнением

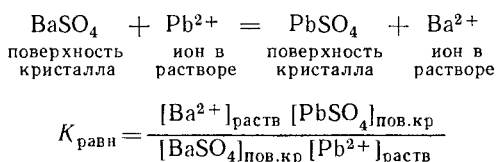
$$\frac{x}{m} = k \lg \frac{C_p}{C_0^0},$$

где  $x$  — масса адсорбированных ионов, мг, г, моль;  $m$  — масса осадка, мг, г, моль;  $C_p$  — концентрация ионов решетки в растворе, г·ион/л;  $C_0^0$  — изоэлектрическая концентрация ионов, когда  $x=0$ , и  $C_p=C_0^0$ ;  $k$  — коэффициент пропорциональности.

Адсорбция ионов решеткой нарушается несовершенством форм кристалла (дефектами формы) и действием посторонних, однако по-

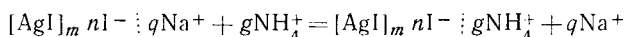
тенциалоопределяющих ионов. При ионообменной адсорбции наблюдаются два механизма:

а) обмен между ионами решетки и посторонними ионами, например:



и отношение  $x/m$  пропорционально отношению  $[\text{Pb}^{2+}] : [\text{Ba}^{2+}]$ ;

б) обмен между противоионами, например:



$K_{\text{равн}}$  здесь вычисляется аналогично вышеприведенной.

Из двух ионов, находящихся в растворе в одинаковых концентрациях, преимущественно адсорбируется ион с большей зарядностью. Из двух одинаково заряженных ионов адсорбируется ион, у которого концентрация выше. Чем больше поверхность осадка, тем больше адсорбируется примесей. При меньшей диссоциации и большей ковалентности наблюдается уменьшение растворимости выпадающего в осадок вещества, что доказывает более сильное притяжение между ионами, адсорбированными решеткой, и противоионами в растворе. Например, на поверхности отрицательно заряженных частиц осадка сульфата бария легко адсорбируются катионы кальция, но не магния, что соответствует меньшей растворимости сульфата кальция по сравнению с растворимостью сульфата магния.

Ацетат серебра, как менее растворимый, чем нитрат серебра, и более ковалентный адсорбируется на поверхности частиц иодида серебра сильнее, чем нитрат серебра. Анионы органических красителей хорошо адсорбируются на поверхности положительно заряженных частиц галогенидов серебра, так как молекулы их серебряных солей ковалентны. Малодиссоциированные молекулы сероводорода сильно адсорбируются на поверхности сульфидов металлов.

Осадки гидратированных окислов алюминия, хрома, железа аморфные или мелкокристаллические, содержат много адсорбированной воды (гидрофильность). Они адсорбируют потенциалоопределяющие гидроксильные ионы и в качестве противоионов катионы металлов, например, никеля, меди и цинка. Их адсорбция происходит согласно уравнению изотермы Фрейндлиха  $x/m = kC^{1/n}$ . Они могут адсорбироваться и после образования осадков гидроокисей. Хлорид аммония и гидроокись аммония уменьшают соосаждение катионов магния, кальция, никеля, кобальта и меди с гидроокисью железа (III). Увеличивая концентрацию хлорида аммония при постоянной концентрации аммиака, можно уменьшить адсорбцию этих ионов осадком и вытеснить их из слоя противоионов катионами аммония. С повышением концентрации аммиака при постоянной концентрации хлорида аммония увеличивается адсорбция катионов магния и кальция как противоионов. Адсорб-



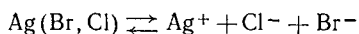
ция потенциалобразующих гидроксильных ионов возрастает с увеличением pH раствора. Вместе с тем уменьшается адсорбция катионов кобальта, никеля, меди и цинка, образующих аммиачные комплексы. Таким путем можно отделить магний и кальций от указанных металлов, применяя 0,003 М раствор аммиака и 2 М раствор хлорида аммония при однократном осаждении. При высокой концентрации аммиака и хлорида аммония можно отделить железо (III) от никеля, меди и цинка. Соосаждение этих металлов с гидроокисями значительно увеличивается при нагревании выше 95 °С.

3. Образование химических соединений осаждаемого вещества с присутствующими в растворе примесями наблюдается, например, при выпадении сульфата бария в присутствии солей железа (III) и меди (II). Образуются комплексные сульфаты  $Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2$  и  $Ba[Cu(SO_4)_2]$ .

При химических реакциях на поверхности вместо черного HgS осаждается  $[HgCl]_2S$  белого цвета, вместо черного PbS — красно-коричневый  $[PbI]_2S$ , так как в растворе содержатся комплексные катионы  $[HgCl]^+$  и  $[PbI]^+$ .

Химическая сорбция (хемосорбция, хемисорбция) газов, паров или растворенных веществ происходит при их взаимодействии с твердыми или жидкими поглотителями. Образование обычных соединений при хемосорбции сопровождается также образованием комплексных соединений на поверхности окислов и солей координационно ненасыщенных металлов. Для аналитической химии важна хемосорбция сероводорода, цианистого водорода, аммиака, галогенокислот и галогенов, окиси углерода, кислорода и других соединений.

4. Изоморфное соосаждение — образование смешанных кристаллов (твердых растворов), состоящих из основного компонента и примесей, имеющих близкие ионные радиусы и поэтому кристаллизующихся в одинаковой кристаллической форме. В кристаллической решетке один из ионов можно заменить ионом, имеющим тот же заряд, если разница в ионных радиусах не превышает 10—15% и если обе соли кристаллизуются в одной системе. Так образуются твердые растворы в результате изоморфного замещения, например хлорида и бромида серебра, если чистый бромид серебра встряхивать с раствором, содержащим хлорид-ионы; при этом устанавливается равновесие:



При изоморфном соосаждении сульфаты бария и радия легко образуют смешанные кристаллы. Их ионные радиусы соответственно 1,4 Å и 1,5 Å. Кальций с ними не соосаждается, так как его ионный радиус 1,1 Å. При старении смешанных кристаллов может не происходить самоочищения вследствие установления равновесия по закону распределения. Уменьшить соосаждение можно выбором условий осаждения и изменением хода анализа, порядка смешения растворов, концентрации, температуры, скорости прибавления, переосаждения, старения осадка. Целесообразно сначала осаждать микрокомпоненты, а затем главную составную часть, чтобы объемистый осадок не захватил микрокомпонентов.



## § 22. Изоморфизм. Твердые растворы. Концентрирование

Изоморфизм (от греческих слов *isos* — равный, одинаковый и *morphé* — вид, форма) — особое свойство веществ образовывать кристаллы, аналогичные по химическому составу, кристаллической структуре и форме. При осаждении такие ионы могут образовать смешанные кристаллы или твердые растворы. В ионных кристаллах, в узлах решетки которых расположены заряженные ионы, возможно изоморфное замещение их на другие ионы. Например, ионы калия можно заменить на ионы аммония. Пример изоморфных веществ — квасцы  $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}^{\text{I}}$  — чаще всего  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{Me}^{\text{III}}$  — чаще всего  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) и купоросы  $\text{MeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}$  —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Возможность взаимного изоморфного замещения и образования смешанных кристаллов определяется: 1) близостью размеров замещающих друг друга частиц; 2) типом связи, ионными радиусами, зарядами ионов, их поляризацией, поляризующей способностью и другими свойствами ионов, зависящими от строения внешних электронных слоев; 3) типом соединения и геометрическим подобием структур кристаллических решеток; 4) энергетикой процесса изоморфного замещения; легче образуются кристаллические решетки, обладающие большой энергией.

В зависимости от зарядов ионов, замещающих друг друга, различают изовалентные и гетеровалентные замещения. В изовалентном замещении участвуют ионы с одинаковыми электрическими зарядами и близкими ионными радиусами, например, ионы калия, аммония, рубидия, цезия; взаимозаменяемы также ионы стронция, бария, радия, магния и железа (II). При гетеровалентном изоморфизме взаимозамещаемы разновалентные ионы равных или близких ионных радиусов. При этом различия в ионных радиусах могут быть значительно большими, чем при изовалентном изоморфизме. Например, ионы  $\text{Li}^+$  можно заместить ионами  $\text{Mg}^{2+}$  (ионные радиусы одинаковы — 0,78 Å). Замещаются также ионы  $\text{Na}^+$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , хотя ионный радиус натрия 0,98 Å, а кальция 1,06 Å. С другой стороны, ионный радиус меди (I) и натрия соответственно 0,96 и 0,95 Å, но медь (I) образует ковалентные соединения, натрий — ионные, поэтому смешанные кристаллы таких медных и натриевых солей не образуются. Ионы с близкими ионными радиусами образуют изоморфные ряды соединений. Чем ближе величины ионных радиусов, тем легче катионы образуют изоморфные соединения.

Изоморфизм распространен в природных химических соединениях и обуславливает сложный состав большинства минералов. В. И. Вернадский выделил (1910 г.) восемь изоморфных рядов.

1-й ряд — катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , и  $\text{V}^{3+}$ . Он сходен с рядом катионов подгруппы трехвалентных катионов 3-й аналитической группы.

2-й ряд — катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Здесь проявляется сходство со 2-й аналитической группой катионов.

3-й ряд — анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , аналогичные анионам группы нитрата серебра.

4-й ряд — P, As, Sb и V в анионах, сероводородная группа катионов и анионы 3-й группы.

5-й ряд —  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , принадлежащие к группе сероводорода.

6-й ряд — катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{OH}^+$ , входящие в 1-ю аналитическую группу.

7-й ряд — катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , входящие в 3-ю и 4-ю аналитические группы.

8-й ряд — катионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , входящие в подгруппу соляной кислоты 4-й аналитической группы.

Благодаря сходству ионных кристаллических решеток кристалл одного вещества может вызвать кристаллизацию изоморфного с ним другого вещества из пересыщенного раствора. В таком растворе, например кристалл железоаммиачных квасцов, растет, покрываясь слоем алюмокалиевых.

Найденные В. И. Вернадским природные ряды изоморфного замещения, как мы видим, совпадают с аналитическими группами катионов и анионов. Таким образом, в природе мы встречаемся с естественными аналитическими группами, что указывает на закономерный характер выделения по ходу анализа группы катионов и анионов. Эти группы ионов также участвуют и в процессах, протекающих в природных условиях при минералообразованиях.

Изоморфизм 2-го рода наблюдается при одновременном замещении катионов и анионов, если образующие их соли имеют одинаковые химические формулы, хотя зарядность замещенных ионов может быть различной. Например, перманганат калия образует смешанные кристаллы с сульфатом бария, селенатом бария, хроматом бария и сульфат бария — с  $\text{KBF}_4$  (твердые растворы). Смешанные кристаллы выделяются из раствора, содержащего две изоморфные соли. При этом образуются однородные кристаллы переменного состава в зависимости от соотношения двух изоморфных солей. Изоморфизм карбонатов магния и кальция с карбонатами марганца, железа, цинка и кадмия может способствовать совместному осаждению этих ионов в 3-й аналитической группе катионов. Вследствие этого катионы магния, кальция и кадмия могут выпасть вместе с марганцем (II), железом (II), цинком в осадок в виде карбонатов. Образование твердых растворов сильно затрудняет ход качественного, гравиметрического и микрокристаллоскопического анализов (§ 39).

Вследствие изоморфизма кристаллов сульфат бария, осаждающийся из раствора с примесью перманганата калия, окрашен в розовый или красный цвет; при промывании не обесцвечивается, так как частицы  $\text{KMnO}_4$  равномерно распределены во всей массе кристаллов  $\text{BaSO}_4$ . Изоморфное соосаждение позволяет иногда стабилизировать сами по себе малоустойчивые соединения. Можно, например, получить  $\text{LaSO}_4$  в составе изоморфной смеси со  $\text{SrSO}_4$ , действуя амальгамой металлического стронция на концентрированный раствор  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . При этом образуются изоморфные кристаллы, содержащие сульфаты стронция и лантана (II).

Образование твердых растворов (смешанных кристаллов) позволяет использовать соосаждение для извлечения из растворов в осадок малых количеств и даже следов растворенных веществ. Для этого к анализируемому раствору прибавляют вещества, в состав которых входят ионы, образующие с определенными реактивами осадки. Осадок увлекает с собой микроэлементы, радиоактивные элементы и другие микропримеси. Возникший первоначально осадок называют коллектором по отношению к увлекаемым из раствора ионам. Например, из раствора с малым содержанием  $Pb^{2+}$  или  $Zn^{2+}$  их можно осадить, применяя в качестве коллектора осадок сульфида меди. Осадок сульфида свинца может служить коллектором для малых количеств  $Cu^{2+}$ .

В. Т. Чуйко детально разработал методику концентрирования следов металлов путем соосаждения для химико-аналитических целей. В качестве коллекторов он изучал гидратированные окислы и сульфиды металлов, проявляющих избирательное действие; они захватывают в осадок те металлы, которые образуют аналогичные мало растворимые гидроокислы и сульфиды.

Образование твердых растворов (смешанных кристаллов) позволяет осадить те ионы, которые в обычных условиях не осаждаются. Например, сульфаты стронция и свинца образуют смешанные кристаллы, которые можно выделить, добавляя к раствору с малым содержанием  $Pb^{2+}$  раствор соли стронция и затем избыток сульфата. Весь  $Pb^{2+}$  выделится с осадком из раствора вместе со  $SrSO_4$ . Свинец отделяют, превратив сульфаты в карбонаты и растворив последние в кислоте. Малое количество мышьяка (V) в виде ионов  $AsO_4^{3-}$  осаждают вместе с фосфатом магния и аммония, добавляя в раствор ионы  $PO_4^{3-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ . Арсенат-ион образует изоморфный твердый раствор с фосфатом, замещающий его частично в кристаллической решетке.

Изоморфизм объясняет тот факт, что из водных растворов щелочных солей галогеноводородных кислот при их перекристаллизации нельзя удалить примесь небольшого количества иона свинца, входящего в состав кристаллов, вследствие изоморфного замещения.

Большое значение при соосаждении электролитов имеют структура и старение осадков коллоидальных гидроокисей и сульфидов металлов. Например, свежесоосажденные гидроокислы трех- и четырехвалентных металлов вначале состоят из частиц аморфной структуры. При стоянии осадков внутри аморфных частиц образуются кристаллические участки и частицы постепенно распадаются на более мелкие кристаллические частицы. Образующиеся отдельные кристаллы растут и объединяются в агрегаты или сростки в виде цепочек или сетчатых структур. Гидроокислы, основные соли и сульфиды двухвалентных металлов обнаруживают с самого начала кристаллическое строение. Они имеют слоистые решетки и проявляют склонность к образованию твердых растворов. При старении осадков их поглотительная способность уменьшается. Соосаждение состоит в поглощении растворенных веществ из раствора в процессе образования осадка. В противоположность этому, при адсорбции электролиты поглощаются уже готовым твердым сорбентом.

В. Г. Хлопин установил, что катионы или анионы поглощаются из раствора твердым поглотителем путем ионообменной реакции при за-

мещении катионов или анионов в структуре поглотителя. Катионы или анионы по достижении ионообменного равновесия между фазами распределяются по закону действия масс. Это правило применимо как к гидроокисям, так и к сульфидам.

### **§ 23. Применение экстракции и закона распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями с ограниченной растворимостью**

Экстракционное разделение — один из видов фазового разделения элементов. Наиболее удобные методы фазового разделения в количественном анализе основаны на выделении из раствора вещества в виде твердой фазы. Однако обе фазы могут быть и жидкими, но несмешивающимися, например вода и ртуть, или расслаивающимися, например эфир и вода.

Расслаивание жидкостей применяется в количественном анализе с целью извлечения определяемого вещества, например катионов железа в виде роданидного комплексного соединения.

Экстрагирование есть извлечение вещества из водного раствора органическим растворителем, обладающим ограниченной растворимостью в воде. Оно основано на лучшей растворимости извлекаемого вещества в органическом растворителе, чем в воде. Экстрагирование применяют в экстракционном анализе (§ 23), колориметрии (§ 163) и других методах анализа. Например, Fe (III) можно извлечь из водного солянокислого раствора эфиром в виде  $H[FeCl_4]$ , что позволяет отделить железо (III) от других химических элементов, не образующих в этих условиях растворимых в эфире соединений.

Другим примером служит растворение металлов в ртути с образованием амальгам при выделении металла из водного раствора на ртутном катоде.

К числу методов фазового анализа можно отнести следующие: 1) выделение вещества из раствора (жидкая фаза) в осадок (твердая фаза) — весовой анализ, гравиметрия (§ 114); 2) выделение вещества в сорбент (или носитель) из раствора или из газовой фазы — хроматографический анализ растворов и газов (§ 45, 46, 172, 173, 174); 3) выделение вещества в раствор (жидкая фаза) из другого раствора (другая жидкая фаза) — экстракционный анализ (§ 23), распределительная хроматография (§ 173).

Иод из водного раствора можно извлечь хлороформом, четыреххлористым углеродом, бензолом.

Экстракция происходит быстро и полно, отделение надежно. После экстракции, кроме фотометрического анализа, можно применять полярографию, фотометрию. В фотометрии экстрагируемое вещество получают в виде окрашенного, чаще всего внутрикомплексного, соединения (§ 28), обычно хорошо растворимого в органическом растворителе. Экстракция устраняет влияние солевого эффекта, гидролиза, посторонних окрашенных веществ, увеличивает чувствительность определения. Например, смесь фосфата, арсената и силиката анализируют так. Переводят эти анионы молибдатом аммония в окрашенные гетерополиокислоты. Извлекают фосфорномолибденовую кислоту смесью

*n*-бутанола с хлороформом. Оставшийся водный раствор обрабатывают смесью *n*-бутанола и этилацетата, которая извлекает только кремнемолибденовую и мышьякомolibденовую кислоты. Если к полученному раствору добавить хлороформ, то кремнемолибденовая кислота переходит в водную фазу. Все три элемента находятся в трех разных фазах, где и определяются фотометрическим методом.

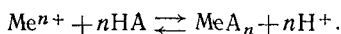
Хорошо соединения экстрагируются при образовании ионных ассоциатов. Эти соединения состоят из катиона основного красителя и аниона, являющегося ацидокомплексом металлов (§ 27), например  $H[BF_4]$ ,  $H[SbCl_6]$ ,  $H[TaF_6]$ . После прибавления основного красителя, например метилового синего или родамина, образуется плохо растворимый в воде ионный ассоциат. Краситель не реагирует непосредственно с металлом, поэтому хромовая система красителя не изменяется. Но если экстрагировать ионный ассоциат слабым экстрагентом, например бензолом или толуолом, то извлекается только комплекс, образованный красителем — металлом и лигандом, но не извлекается сам краситель.

Можно сначала одним реагентом связать ион металла в комплексное соединение, извлечь подходящим экстрагентом это соединение, в экстракте перевести его в окрашенное вещество другим реагентом и полученное вещество фотометрировать. Например, можно ниобий отделить от тантала, экстрагируя метилизобутилкетонот тартратный комплекс из раствора, содержащего винную и серную кислоты (его образует ниобий); в слое органического растворителя получается окрашенный комплекс с ниобием от добавления спиртового раствора фенолфталеина. Бензол или толуол не растворяют в отдельности ни амидокомплексы металлов  $HMeX_n$ , ни галоидоводородную соль красителя  $[AmH]^+X^-$ , но растворяют тройной комплекс:  $[AmH^+]\cdot[MeX^-]$ . Этот процесс нельзя рассматривать ни как ионный обмен (§ 45), ни как соэкстракцию. По-видимому, это особый процесс — кооперативная экстракция (И. М. Коренман).

В некоторых случаях при экстракции образуются неистинные растворы, а коллоидальные взвеси (§ 25).

Наиболее эффективную экстракцию внутрикомплексных соединений металлов обеспечивает регулирование pH раствора. В щелочной среде часто наблюдаются гидролиз и полимеризация извлекаемого соединения. Поэтому стараются сдвинуть экстракцию в область меньших значений pH. Оптимальное значение pH зависит от силового показателя  $pK$ , константы распределения между водой и органическим растворителем, константы нестойкости комплексного соединения (§ 27).

Экстракция внутрикомплексного соединения выражается уравнением



Константа экстракции равна  $\frac{[MeA_n][H^+]^n}{[Me^{n+}][HA]^n}$ .

Для характеристики экстракции находят коэффициент распределения, который обозначают  $E$ ; он равен:  $E = C_1/C_2$ , где  $C_1$  — концентрация растворенного вещества в первом растворителе,  $C_2$  — концентра-

ция растворенного вещества во втором растворителе,  $E$  — коэффициент распределения.

Закон распределения был выведен В. Нернстом в 1890 г.: в равновесном состоянии системы из двух несмешивающихся между собой жидкостей (двух фаз), имеющих поверхность раздела, отношение концентраций растворенного в них вещества постоянно (при постоянной температуре) и называется коэффициентом распределения  $E$ .

Коэффициент распределения зависит от химического состава растворенного вещества, химического состав растворителей и от температуры.

Преимущества экстрагирования: 1) более совершенное разделение ионов, чем при осаждении; 2) возможность извлечения вещества из большого объема водной фазы в небольшой объем органического растворителя; 3) при специальном подборе растворителей разделение близких по свойствам веществ.

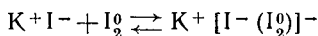
Растворители бывают легче воды (бензол, толуол, спирты бутиловый, амиловый, изоамиловый, диэтиловый эфир и др.) и тяжелее воды (хлороформ, четыреххлористый углерод, сероуглерод и др.). Тяжелые растворители удобнее, так как они, находясь под водой, не испаряются. В качественном анализе экстрагирование применяют для роданидов железа (§ 78), кобальта (§ 79), надхромовой кислоты (§ 76), брома (§ 90), иода (§ 91). Эти элементы образуют экстрагируемые, ярко окрашенные соединения, используемые для их идентификации. Известно много других аналитических реакций с применением экстрагирования.

Коэффициент распределения  $E$  не зависит от абсолютного количества растворенного вещества. Чтобы достигнуть равновесного распределения, смесь двух жидкостей и растворяемого вещества встряхивают, после чего дают постоять до появления резкой границы раздела между двумя жидкостями. Каждая жидкость представляет собой разбавленный раствор одной из них в другой. Таким образом, расслаивающиеся жидкости не являются чистыми (см. табл. 16). В таблице указана растворимость жидкостей в воде. Также и вода растворяется в органических жидкостях, например в 100 г бензола — 0,05 г, в 100 г хлороформа — 0,07 г. Коэффициент распределения можно вычислить, зная растворимость данного вещества в каждом из растворителей в отдельности и разделив эти величины одну на другую. Это справедливо, если растворимость данного вещества в каждой жидкости очень мала, так же как и взаимная растворимость жидкостей. Например, как показал А. А. Яковкин, этому удовлетворяет растворимость иода в воде, четыреххлористом углероде. Тогда  $E = S_1/S_2$ , где  $S_1$  и  $S_2$  — растворимости вещества в первом и соответственно во втором растворителе. Растворимость иода в воде при 25 °C 0,00133, иода в четыреххлористом углероде 0,1196. Отсюда  $E = \frac{0,001334}{0,1196} = 0,0111$ . Коэффициент распределения, найденный на опыте, равен 0,0116, т. е. близок к расчетной.

Если между растворителями распределяется не ковалентное соединение, а электролит, то одновременно устанавливается равновесие



между молекулами и ионами в пределах слоя каждого растворителя, а также и равновесное распределение недиссоциированных молекул между слоями растворителей. Например, прибавление иодида калия сильно повышает растворимость иода в воде вследствие реакции



Опыты Яковкина показали, что константа равновесия:

$$K_{\text{I}_3^-} = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-][\text{I}_2^0]} = 705,$$

т. е. значительная часть иода находится в виде ионов  $\text{I}_3^-$ .

Распределение электролитов между двумя несмешивающимися растворителями выражается формулой  $E = C_1^m / C_2$ , где  $m$  зависит от химического состава распределяемого вещества и обоих растворителей, не зависит от концентрации распределяемого вещества и может изменяться в пределах 0,5—1,0.

Теория и опыт подтверждают, что часто коэффициент распределения есть функция от концентрации распределяемого вещества и линейная зависимость нарушена. Условие равновесного распределения вещества — равенство его активностей в каждой фазе:

$a = \gamma_1 C_1 = \gamma_2 C_2$ . Отсюда имеем:  $E = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ , т. е. коэффициент распределения зависит от соотношения коэффициентов активностей распределяемого вещества в каждой из фаз (растворителей).

## § 24. Сорбция в аналитической химии

На поверхности кристаллов, находящихся в равновесном состоянии с раствором, всегда имеется некомпенсированное электростатическое поле. Эта энергия на поверхности кристаллов уменьшается в результате адсорбции ионов осаждаемого вещества, а также ионов и молекул примесей (§ 21, 22). Обычно осадок видим в растворе только при определенной концентрации осаждаемого вещества. Например, сульфид меди имеет растворимость  $10^{-20}$  г·ион/л, но частицы в растворе видны только при  $[\text{Cu}^{2+}] > 10^{-4}$  г·ион/л. При меньших концентрациях  $\text{CuS}$  легко образуются коллоидные растворы.

Адсорбция ионов и молекул используется, например, для обнаружения ряда катионов (магния, алюминия и др.), применения адсорбционных индикаторов (§ 153), при различных рН раствора.

Хорошими сорбентами являются вещества с сильно развитой поверхностью, например, глины, цеолиты, силикагели, угли, пемза, бумага, вата, природные и искусственные волокна. Заметной адсорбционной способностью обладает также чистая поверхность стекла, металлов и граней кристаллов. На сорбции и десорбции основано хроматографическое разделение

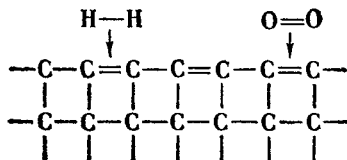


Рис. 8. Схема адсорбции молекул водорода и кислорода из газовой фазы



(§45, 46). Адсорбция и десорбция происходят на поверхности коллоидных частиц, аморфных осадков и отдельных кристаллов. Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, К. В. Чмутов подробно изучали адсорбцию из растворов и газовой фазы. Например, адсорбция молекул водорода и кислорода на поверхности угля изображается так,

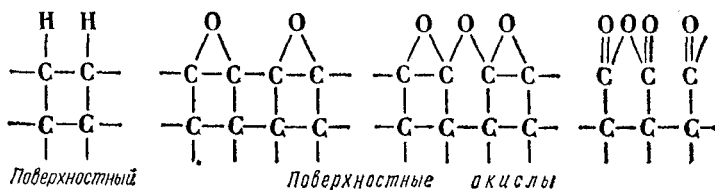


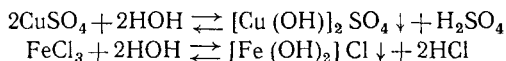
Рис. 9. Образование поверхностного гидрида и поверхностных окислов

как представлено на рис. 8, из газовой фазы. При этом, как установил Н. А. Шилов, образуются поверхностный гидрид и поверхностные окислы различного строения (рис. 9).

## § 25. Коллоидные системы в химическом анализе

При осаждении гомогенный раствор превращается в ясно видимую гетерогенную систему. Гетерогенной система может быть и в отсутствие видимого осадка. Образуется коллоидный раствор, или золь. Например, если к разбавленному раствору сульфида аммония прилить раствор соли никеля, то осадок сульфида никеля может не выпасть даже при центрифугировании. Образуется темно окрашенный раствор сульфида никеля. Если в этот раствор внести затравку в виде крупинки сульфида никеля, то не выпадет осадок. Таким образом, здесь не будет пересыщенного раствора. Однако рентгеноструктурный анализ такого раствора показывает, что он содержит сульфид никеля в виде крупных агрегатов частиц, обладающих кристаллическим строением.

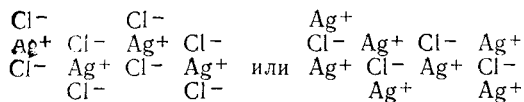
Многие водные растворы легко гидролизующихся солей представляют собой коллоидные системы, содержащие коллоидальную взвесь плохо растворимых продуктов гидролиза. Например, растворы сульфатов и хлоридов железа и меди вследствие гидролиза содержат основные соли этих металлов. При растворении в воде их растворы слегка мутнеют, так как в результате гидролиза образуются плохо растворимые основные соли:



В аналитической химии мы встречаемся с образованием коллоидных систем не только вследствие гидролиза, но и в результате реакции двойного обмена:  $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{KNO}_3$  окислительно-восстановительных реакций:  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{HCl}$  и в других случаях.

При смешении эквивалентных количеств растворов, содержащих ионы серебра и хлорид-ионы, практически мгновенно образуется осадок  $\text{AgCl}$ . Но если один из ионов присутствует в растворе в избытке,

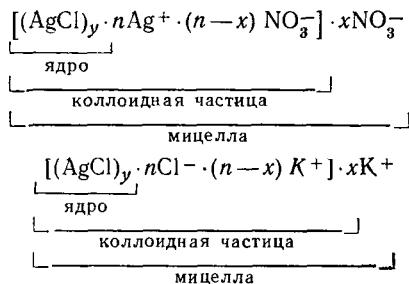
то микрокристаллы хлорида серебра достигают только коллоидной дисперсности ( $10^{-7} - 10^{-5}$  см), так как они адсорбируют из раствора находящиеся в избытке ионы  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Cl}^-$ . В этом случае образуются частицы, строение которых может быть схематически представлено так:



Полученные частицы несут отрицательные или соответственно положительные заряды (в первом случае — при избытке  $\text{KCl}$ , во втором — при избытке  $\text{AgNO}_3$ ). Появление одноименных зарядов препятствует сцеплению частиц и их дальнейшему росту. Образовавшиеся заряженные ультрамикрокристаллы остаются в жидкости, образуя коллоидный раствор. Знак заряда коллоидной частицы устанавливают, помещая в коллоидный раствор электроды и наблюдая, к какому из них перемещаются коллоидные частицы. Если, например, осадок иодида серебра поместить в чистую воду, то достигается равновесие растворимости, выражаемое величиной  $L_{\text{pAgI}}$ . Однако частицы осадка  $\text{AgI}$  притягивают ионы  $\text{I}^-$  значительно сильнее, чем катионы  $\text{Ag}^+$ , поэтому изоэлектрическая точка устанавливается не при равных концентрациях катиона и аниона (в г. ион/л):  $[\text{Ag}^+] = 10^{-6}$ ,  $[\text{I}^-] = 10^{-10}$ ;  $\text{pAg } 6$ ,  $\text{pI } 10$ . Для хлорида серебра найдено  $\text{pAg } 4$ ,  $\text{pCl } 6$ , для бромида серебра  $\text{pAg } 5$ ,  $\text{pBr } 7$ . Изоэлектрическое состояние раствора с осадком сульфата бария зависит от способа осаждения.

Изоэлектрическая точка соответствует концентрации водородных или других ионов в коллоидном растворе, при которой общее число положительных зарядов у частиц дисперсной фазы равно общему числу их отрицательных зарядов. При  $\text{pH}$ , соответствующем изоэлектрической точке, отсутствует возможность передвижения дисперсных частиц в электрическом поле. Если заряд определяется не ионами гидроксония и гидроксила, а другими ионами, то измеряют не  $\text{pH}$ , а  $\text{pMe}$  и  $\text{pA}$  для характеристики изоэлектрического состояния.

Коллоидное ядро вместе со слоями окружающих ионов и противоионов составляют коллоидную частицу. Она, в свою очередь, окружена противоионами диффузного слоя. Коллоидная частица вместе с противоионами диффузного слоя называется мицеллой. Поэтому мицеллу можно схематически изобразить так:



где  $y$  — число молекул в ядре;

$n$  — число адсорбированных на ядре ионов;  $(n - x)$  — число противоионов адсорбционного слоя;  $x$  — число противоионов диффузного слоя.

Если на поверхности частиц осадка адсорбированы ионы, входящие в состав кристаллической решетки осажденного вещества или посторонние ионы, то они сообщают осадку заряд. Например, положительно заряженный золь гидроокиси металла содержит частицы состава  $[Me^{m+}(OH)_n]_y \cdot nMe^{m+}$ , которые затем переходят в осадок. Золи сульфидов, двуокиси кремния, двуокиси олова заряжены отрицательно:  $[Me_mS_n]_y \cdot nHS^-$ ,  $[SiO_2]_y \cdot nSiO_3^{2-}$ ,  $[SnO_2]_y \cdot nSnO_3^{2-}$ .

Заряд коллоидной частицы меняется в зависимости от условий ее образования. Например, электронейтральное ядро частицы гидроокиси железа может адсорбировать ионы  $Fe^{3+}$  из раствора  $FeCl_3$  или же ионы  $OH^-$  из щелочного раствора, образуя положительно заряженные ядра  $[Fe(OH)_3]_y \cdot nFe^{3+}$  или отрицательно заряженные  $[Fe(OH)_3]_y \cdot nOH^-$ . Электронейтральное ядро коллоидной частицы  $AgI$  адсорбирует ионы  $Ag^+$  из раствора  $AgNO_3$  (образуя  $[AgI]_y \cdot nAg^+$ ) или ионы  $I^-$  из раствора  $KI$  (образуя  $[AgI]_y \cdot nI^-$ ).

Заряд ядра коллоидной частицы зависит также от химической природы вещества, образующего ядро. Например, гидроокиси металлов, обладающие основным характером, преимущественно образуют положительно заряженные золи и осадки, а частицы коллоидов, содержащие ядра из веществ кислотного характера, образуют отрицательно заряженные золи.

## § 26. Коагуляция золь и пептизация осадков

Коллоидные частицы, находясь в непрерывном броуновском движении, могут сблизиться на расстояние, допускающее слияние их водных оболочек при условии, когда двойной электрический слой сжат настолько, что и противоионы находятся внутри водных оболочек (в основном). Электронейтральные частицы при столкновениях слипаются, образуя более крупные агрегаты частиц, которые под действием силы тяжести оседают на дно сосуда. В устойчивых зольях у частиц есть не только электрические заряды, но и достаточно толстый диффузный слой, по сравнению с толщиной водной оболочки.

При промывании коллоидальных осадков чистой водой наблюдается их пептизация \*. Ее можно предупредить, промывая осадок разбавленным раствором электролита, например нитрата аммония или азотной кислоты. Рекристаллизация первичных частиц осадка уменьшает пептизацию, так как происходит рост частиц в осадке и слипание коллоидных частиц в коагуляте. Укрупнение частиц с потерей ими зарядов понижает дисперсность коллоидной системы. Этот процесс называется коагуляцией.

Коллоидные растворы бывают двух типов: 1) лиофильные \*\* — более стойкие благодаря сильному взаимодействию коллоидных

\* Пептизация — перевод коллоидального осадка в раствор под действием электролитов. Более крупные агрегаты расщепляются на частицы коллоидных размеров, и образуется золь.

\*\* *líō* — растворяю; *phílos* — любящий.

частиц с дисперсионной средой и 2) лиофобные \*, в которых коллоидные частицы не обнаруживают сильного взаимодействия с растворителем, они мало устойчивы, легко коагулируют. Если дисперсионная среда вода, то коллоиды называют соответственно гидрофильными и гидрофобными. Гидрофильные коллоиды — кремниевая и оловянная кислоты, гидроокиси алюминия и железа (III), многие органические вещества, желатин, агар, крахмал, гидрофобные — сульфиды металлов, галогениды серебра.

Коагуляцию гидрофобных коллоидов электролитами затрудняют присутствие желатина, альбумина и других гидрофильных коллоидов. В качественном и гравиметрическом анализе имеют значение: способность осадков к коагуляции и пептизации, адсорбции ионов, слизистость, студенистость, старение, например, для сульфидов металлов, гидроокисей металлов и др.

Коагуляция объясняется нарушением устойчивости коллоидной системы при нейтрализации зарядов коллоидных частиц. Коллоидные частицы золя сульфида мышьяка содержат гидросульфид-ионы, нейтрализуемые соляной кислотой: ионы  $\text{HS}^-$  нейтрализуются ионами  $\text{OH}^+$ , образуя молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Образовавшиеся электронейтральные частицы начинают слипаться, и золь коагулирует. Аналогично коагулируют золи гидроокисей металлов. Например, для коагуляции положительно заряженного золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  достаточно нескольких капель аммиака: для выделения 2 г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  из его золя нужно 1 мг  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Коагулированные осадки увлекают при осаждении ионы электролитов и загрязнены ими.

Осадок можно пептизировать, придав его частицам заряд. Вследствие взаимного отталкивания они переходят в раствор. Например, если свежесажденную гидроокись железа (III) отфильтровать и хорошо промыть, то она не пептизируется водой. Но если осадок взболтать с небольшим количеством хлорного железа в воде, то он пептизируется.

При промывании осадки, полученные по ходу качественного анализа, частично проходят через фильтр. Это объясняется тем, что ионы электролита, захваченные при осаждении, растворяясь в воде, пептизируют осадок. Для предупреждения пептизации в промывную воду добавляют заметное количество  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  или  $\text{KNO}_3$  (ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  не мешают исследованию осадка). Осадки гидроокисей металлов промывают водой, содержащей гидроокись и хлорид аммония. Образование зольей нежелательно, так как оно препятствует полному разделению катионов. Однако иногда специально получают золи с яркой окраской, чтобы обнаружить следы некоторых ионов. Например, малое количество железа можно обнаружить по ярко-голубой окраске коллоидных растворов берлинской лазури (чувствительность  $10^{-5}$  г/мл), меди — по яркой красно-коричневой окраске железистосинеродистой меди, кадмия — по желтой окраске сульфида кадмия, алюминия — по интенсивной красной окраске золя с алюминоном (лака) (чувствительность  $10^{-8}$  г/мл).

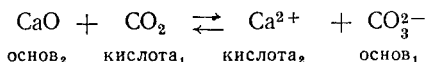
---

\* *λίω* — растворяю; *φοβος* — страх.

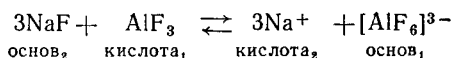
Волокна фильтровальной бумаги, широко применяемой в аналитической химии, и хроматографической бумаги состоят из коллоида — целлюлозы (клетчатки). Эти волокна имеют диэлектрическую проницаемость, значительно меньшую, чем вода, и несут на поверхности отрицательные электрические заряды. Поэтому положительно заряженные коллоидные частицы фильтруемого раствора и осадка легко удерживаются на поверхности волокон бумаги. Образующиеся осадки забивают поры фильтров, что замедляет фильтрование. Стеклянные и асбестовые фильтры обладают аналогичными свойствами. Частицы коллоидальных осадков гидроокисей и сульфидов могут прочно приставать даже к стенкам стеклянных сосудов, так как поверхность стекла отрицательно заряжена.

## § 27. Особенности двойных солей и комплексных соединений

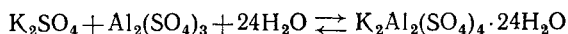
При взаимодействии окислов друг с другом могут быть получены соли, кислоты и основания. Например:



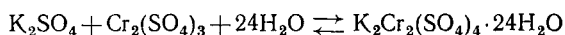
Аналогично получают многие другие соединения, например сульфат алюминия, сульфат железа. Между собой реагируют не только окислы, но и фториды, нитриды, карбиды и др. Например, при взаимодействии фторида натрия с фторидом алюминия получаем криолит  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  по схеме



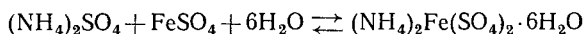
Путем сочетания окислов, фторидов, нитридов, карбидов и гидридов можно получить сложные по составу соединения. Сложные соединения получают также при взаимодействии солей, например:



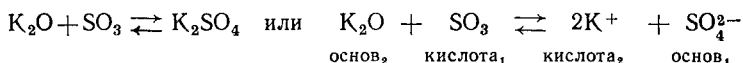
Подобного состава соединения образуются при кристаллизации из раствора, содержащего смесь солей. Если растворить в одном сосуде сульфаты калия и хрома (III), то будет кристаллизоваться другое соединение, изоморфное с первым, — хромовокалиевые квасцы:



При упаривании раствора смеси сульфатов аммония и железа (II) получается соль Мора:



Подобные соединения называют соединениями высшего порядка. Есть сходство в образовании, например, сульфата калия и железисто-синеродистого калия, так как они образуются по аналогичным схемам:



Получаются соединения с новыми физическими и химическими свойствами.

Приведенные примеры показывают, что при сочетании окислов или солей проявляются их свойства, аналогичные свойствам оснований и кислот. Получаемые таким путем соединения называют комплексными,

или сложными. Их называют также координационными соединениями. Ацидокомплексами металлов называют соединения, содержащие кислотные лиганды, — фторид-, хлорид-, цианид-, нитрит-, сульфид- и другие ионы. К числу ацидокомплексов относятся  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)^{2-}$ ,  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{SbCl}_6]^-$  и др.

При образовании этих соединений проявляются добавочные валентности, не соответствующие номеру группы периодической системы, к которой принадлежит данный химический элемент.

Существование добавочных (побочных) валентностей было доказано А. Вернером. Добавочные валентности позволяют многим химическим элементам присоединять по два, четыре, шесть, восемь атомов, ионов или молекул, что не соответствует числу обычных химических связей элементов. Например, двухвалентная медь образует комплексный катион с четырьмя молекулами аммиака:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (синего цвета), двухвалентный кобальт образует синий комплекс с четырьмя роданид-ионами  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , четырехвалентное олово образует неокрашенный комплекс с шестью хлорид-ионами  $[\text{Sn}^{\text{IV}} \text{Cl}_6]^{2-}$ , пентавалентный вольфрам образует комплекс с восемью цианид-ионами  $[\text{W}^{\text{V}} (\text{CN})_8]^{3-}$  и т. д. В таких комплексных соединениях можно выделить атомы-комплексобразователи, или центральные атомы (в нашем примере это медь, кобальт, олово, вольфрам), и атомы, ионы или молекулы, которые группируются вокруг них. Их называют лигандами (аддендами). В наших примерах это аммиак, цианид-ион, хлорид-ион, нитрит-ион, роданид-ион.

Комплексным ионом или комплексной молекулой называют сложную частицу, состоящую из центрального атома элемента в определенном валентном состоянии, связанного с одной или несколькими молекулами или ионами, способными к самостоятельному существованию. Комплексные частицы существуют в растворах или узлах кристаллической решетки. Их строение можно изобразить так:  $[\text{Me}(\text{A})_n]^0$  или  $[\text{Me}(\text{A})_n]^{p\pm} (\text{B})_m^{a\mp}$ , где Me — комплексобразующий атом, A — адденд (лиганд), B — ион во внешней сфере, 0 — нулевой заряд,  $p$  и  $a$  — число зарядов плюс или минус,  $n$  — число лигандов,  $m$  — число противоионов. Число присоединенных лигандов определяется координационным числом  $K$ , равным в наших примерах 2, 4, 6, 8.

Простейшими комплексными ионами являются: аммоний  $[\text{NH}_4]^+$ , фосфоний  $[\text{PH}_4]^+$ , гидроксоний  $[\text{OH}_3]^+$ , сульфоний  $[\text{SH}_3]^+$ , фтороний  $[\text{FH}_2]^+$ , где лигандами служат протон (ион водорода) и атомы водорода. У этих соединений координационные числа 4, 3, 2. Возможны комплексы с координационными числами 5, 7, 10, 12. Но таких соединений очень мало.

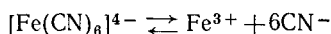
Координационное число можно также определить как общее число химических связей между центральным атомом и лигандами. Прочность комплексных соединений может быть очень различной.

Комплексное соединение может диссоциировать и по внешней и по внутренней сфере. В первом случае происходит диссоциация по схеме сильного электролита и образуются комплексные ионы, например:





Во втором случае происходит диссоциация по схеме слабого электролита и разрушается комплексная частица:



Количественно прочность комплекса характеризует константа нестойкости  $K_{\text{нест}}$ :

$$\text{Me} + n\text{A} \rightleftharpoons [\text{MeA}_n], \quad K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Me}][\text{A}]^n}{[\text{MeA}_n]}.$$

Определение константы нестойкости относится только к разрушению комплексного иона как слабого электролита. По величине константы нестойкости определяют концентрации катионов металла и лигандов в растворе. Зная константу нестойкости и произведение растворимости малорастворимой соли, можно предсказать поведение комплекса в растворе, содержащем данный реагент. Например, величины  $K_{\text{нест}}$  и  $L_p$  сульфида серебра позволяют утверждать, что из аммиаката серебра можно осадить сульфид серебра. Для комплексных цианидов кадмия и меди можно вычислить, что концентрация кадмия в комплексе достаточна для осаждения сульфида, но недостаточна для осаждения меди (маскировка меди в комплексном цианиде).

Двойные соли в растворе полностью распадаются на составляющие их ионы.

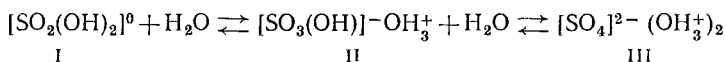
Прочные комплексные ионы, например, ферроцианид — ионы, этилендиаминовые комплексы металлов, соединения металлов с комплексонами, не дают реакций на входящие в их состав катионы металлов и лиганды, но дают реакции на весь комплекс в целом, так как полученные комплексные ионы в растворе практически не распадаются; константы нестойкости у них очень малы. Железистосинеродистый калий не дает реакций на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$ , но дает только реакции на  $\text{K}^+$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Получение  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  можно подтвердить реакцией образования берлинской лазури (§ 78) при взаимодействии с  $\text{Fe}^{3+}$ .

Комплексные соединения обладают ценными химико-аналитическими свойствами, так как многие из них: 1) ярко окрашены; 2) плохо растворимы; 3) хорошо растворимы. Поэтому образование комплексных соединений позволяет значительно повысить чувствительность химико-аналитических реакций. Все эти особенности комплексных соединений широко используются в качественном и количественном анализе для разделения, идентификации и маскировки разных катионов металлов, а также в анализе анионов.

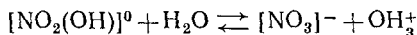
Наиболее общим признаком прочных комплексных соединений можно считать образование недиссоциирующих частиц, являющихся или молекулами, или катионами, или анионами. Им присущи специфические химико-аналитические реакции, качественно отличные от реакций образующих их катионов, анионов или нейтральных молекул.

Наибольшее применение в анализе имеют ацидокомплексы. Например, двойные соли можно считать ацидокомплексами, способными существовать в концентрированных растворах или в кристаллической решетке в твердом виде. В разбавленных растворах они распадаются

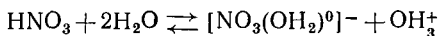
на составляющие их гидратированные катионы и соответствующие анионы простых солей, из которых они образовались. Анионы ацидокомплексов образуются из безводных кислот при их взаимодействии с водой, например:



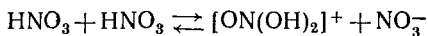
Формула I отвечает безводной кислоте (пл. 1,84). Соединения, выражаемые формулами II и III,— ее гидроксониевые соли. Они отвечают моногидрату и дигидрату серной кислоты соответственно при содержании 84,5 и 73,2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (т. пл. +8,48° и —39,47 °C).



65%-ная азотная кислота, обычно применяемая в лаборатории под названием концентрированной азотной кислоты (пл. 1,4), приблизительно отвечает формуле  $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует реакции

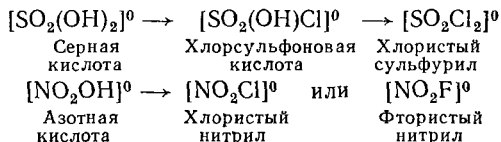


Две молекулы азотной кислоты реагируют так:



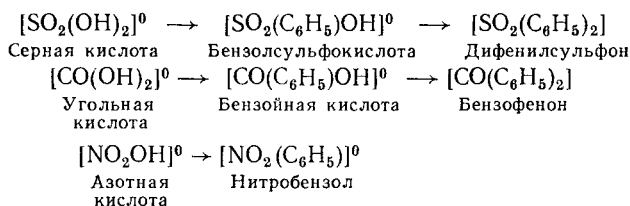
Комплексообразование обычно идет последовательно: атом-комплексообразователь присоединяет один адденд, затем второй, далее третий и т. д. Например:  $[\text{FeCl}]^{2+}$ ,  $[\text{FeCl}_2]^+$ ,  $[\text{FeCl}_3]^0$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{FeCl}_5]^{2-}$ ,  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ . Каждый из этих комплексов характеризуется своей константой нестойкости. Устойчивость комплексных соединений обычно зависит от pH раствора.

Для аналитической химии большое значение имеют комплексообразующие реактивы: кислоты галогеноводородные, цианистоводородная и роданистоводородная, аммиак, органические реактивы (§ 28, 29). При реакциях с органическими соединениями серная и азотная кислоты ведут себя как комплексы нулевой валентности:  $[\text{SO}_2(\text{OH})_2]^0$  и  $[\text{NO}_2(\text{OH})]^0$ . Гидроксил можно заместить, например, на хлор:

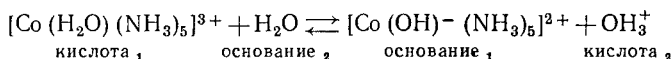


Органические кислоты, например, сульфоновые, карбоновые, и соединения, содержащие  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{PO}$ , нужно рассматривать как комплексные продукты замещения гидроксила на соответствующие органические радикалы в молекулах серной, угольной,

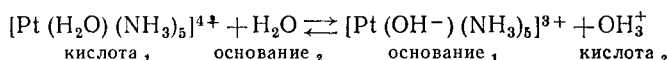
азотной, фосфорной кислот:



Некоторые катионные комплексы проявляют свойства катионных кислот. Например, катион пентаммин-аква-кобальт (III), как кислота по силе отвечает уксусной кислоте:



Еще более сильная кислота — катион пентаммин-аква-платина (IV):



Это объясняется высоким зарядом катиона металла, что повышает интенсивность электростатического поля комплексообразователя и усиливает диссоциацию молекул воды как лиганда.

Гидраты превращаются в кислоты — доноры протонов.

Влияние степени окисления и радиуса комплексообразователя на диссоциацию кислот видно на примере кремниевой, фосфорной, серной и хлорной кислот (табл. 21).

Т а б л и ц а 21

	Кремниевая	Фосфорная	Серная	Хлорная
Степень окисления атома — комплексообразователя . .	IV <sup>+</sup>	V <sup>+</sup>	VI <sup>+</sup>	VII <sup>+</sup>
Первая константа диссоциации . . . . .	2,2 · 10 <sup>-10</sup>	7,5 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>+3</sup>	Полная диссоциация
Вторая константа диссоциации . . . . .	1,6 · 10 <sup>-12</sup>	6,3 · 10 <sup>-8</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	—
Радиус иона комплексообразователя, Å . . . . .	0,39	0,35	0,29	0,26

Радиус иона-комплексообразователя уменьшается, заряд увеличивается. Это вызывает рост интенсивности электростатического поля и усиление кислотных свойств кислородсодержащих кислот. Действительно, как видно из приведенной таблицы, хлорная кислота самая сильная из всех кислородсодержащих кислот.

Растворы щелочных сульфидов растворяют элементарную серу, образуя полисульфиды, так же как растворы иодида калия растворяют элементарный иод, образуя KI<sub>3</sub> и KI<sub>5</sub>. Дисульфид аммония анало-

гичен перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и имеет сходную электронную структуру (рис. 10), чем объясняется окисляющее действие дисульфид-ионов  $\text{S}_2^{2-}$  на олово (II) (§ 70). Аналогия  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}_2$  подтверждается спектрами комбинационного рассеяния. Полисульфиды водорода образуются при разложении водных растворов тиосульфат-ионов соляной кислотой (§ 100). Полисульфид формулы  $(\text{NH}_4)_2[\text{S}^{\text{VI}}(\text{S}_2^{2-})_4]$  (красного цвета) имеет, вероятно, строение  $(\text{NH}_4)_2[\text{S}^{\text{VI}}(\text{S}_2^{2-})_4]$ . Здесь комплексообразователь  $\text{S}^{\text{VI}}$ , лиганды — четыре группы  $\text{S}_2^{2-}$ , аналогичные пероксидной группе  $\text{O}_2^{2-}$ .

В образовании некоторых комплексных соединений принимает участие протон  $\text{H}^+$ . Координационное число его 2. Например,  $[\text{:}\ddot{\text{F}}:\text{H}:\ddot{\text{F}}:]^-$ . Эту связь через протон называют водородной связью. Водородная связь образуется, когда хотя бы один электроотрицательный

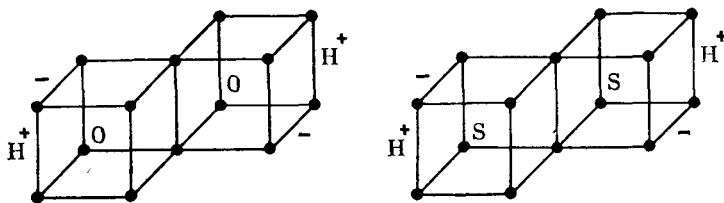
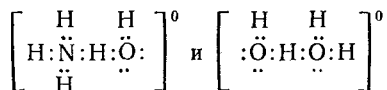


Рис. 10. Электронная структура перекиси водорода и дисульфида водорода

атом имеет свободную электронную пару. Атом водорода может образовать связь между двумя электроотрицательными атомами (N, O, F, Cl, S). Водородная связь образуется вследствие притяжения ковалентно-связанного протона свободными электронами (электронной парой) атома другой молекулы, поэтому она электростатическая. Прочность водородной связи соответствует 5—10 ккал/г-атом. Водородные связи возникают между ионами аммония и гидроксила, молекулами воды, аммиака, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, цианистого водорода, этанола, метанола и других соединений. Образование водородных связей объясняет плохую диссоциацию воды на ионы и плохую диссоциацию молекул гидроксила аммония:



Доказательством влияния водородной связи между атомами азота и кислорода в молекуле гидроксила аммония на ее слабую диссоциацию служит возможность получения хорошо диссоциирующей гидроксила тетраметиламмония путем последовательного замещения водорода на метильные группы. Например, ион аммония путем замещения атомов водорода на соответствующие радикалы можно перевести последовательно в метиламмоний, диметиламмоний, триметиламмоний, тетраметиламмоний и соответствующие гидроксила (образование которых объясняется по теории Бренстеда и теории Вернера).

При замене водорода на соответствующие органические радикалы уменьшаются возможности образования водородных связей, что заметно по увеличению степени диссоциации соответствующих замещенных гидроокисей (табл. 22).

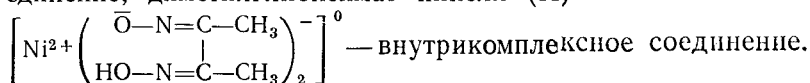
Таблица 22

Свойства замещённых гидроокисей

	$\text{NH}_4\text{OH}$	$[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{OH}$	$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{OH}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$
$K$ . . . .	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	Сильное основание
$pK$ иона .	9,2	9,9	10,7	11,0	—
$pK$ основания . . . .	4,74	—	4,29	4,26	—

## § 28. Образование хелатов и внутрикомплексных соединений с органическими реагентами. Их значение для аналитической химии

Хелатами называют комплексные соединения с циклическими группировками, включающими комплексообразователь, например ион металла  $\text{Me}^{2+}$ . Внутрикомплексными соединениями называют хелаты, в которых один и тот же адденд связан с комплексообразователем одновременно обычными и координативными связями. Например, триэтилендиаминкобальт (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$  — хелатное соединение, диметилглиоксимат никеля (II)



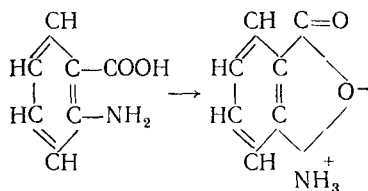
Большое значение для аналитической химии имеют внутрикомплексные и хелатные (клетчатые) соединения, которые образуются с полидентатными лигандами. Внутрикомплексные соединения образуются при взаимодействии органических реагентов с типичными атомами-комплексообразователями, главным образом с катионами 3-й и 4-й аналитических групп \*. Внутрикомплексные соединения не имеют внешней сферы и их частицы не несут зарядов, например, комплексы кобальта (III) с 1-нитрозо-2-нафтолом, свинца (II) с дитизоном, катионов различных металлов с комплексоном ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислотой). Последние диссоциируют, образуя комплексные анионы (§ 156). Незаряженные внутрикомплексные соединения ярко окрашены и плохо растворимы в воде.

Внутрикомплексные соединения и хелаты хорошо растворимы в органических растворителях, например в хлороформе, четыреххлористом углероде, эфире, бензоле. Это используют при разделении, экстракции и систематическом экстракционном анализе катионов.

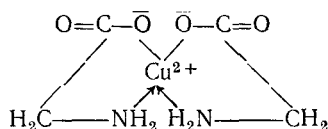
\* По сероводородному методу.

Молекулы некоторых органических соединений представляют собой сочетание в одной частице двух групп — одной кислотной, другой основного характера. Например, аминокусусная кислота  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  содержит аминогруппу и карбоксильную группу. Это соединение, называемое гликоколом, амфотерно и обладает одновременно функциями основания и кислоты. Поэтому его молекула легко замыкается в кольцо, образуя внутреннюю аммониевую соль путем перехода протона от  $-\text{COOH}$  к  $-\text{NH}_2$  (к свободной электронной паре азота)

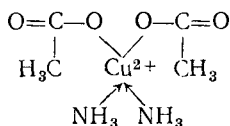
$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$   
 $+\text{NH}_3-\text{O}^-$ . Аналогично реагирует антраниловая кислота, также содержащая amino-и карбоксильную группы. Так же образуется внутрикомплексная аммонийная соль:



Карбоксильная группа в этих соединениях является донором протона  $\text{H}^+$ , а атом азота — донором электронной пары. Подобные соли можно рассматривать как внутренне ионизированные. Образующуюся связь между карбоксильной и аммонийной группами можно рассматривать как электростатическую или как донорно-акцепторную. Карбоксильная группа входит одновременно как во внутреннюю, так и во внешнюю сферы центрального комплексообразующего атома азота. Подобные соединения можно получить, если действовать аминокусусной кислотой на соли меди (Лей, 1904). Тогда с катионом меди сочетаются два аниона гликолята (аминокусусной кислоты) и образуется внутрикомплексное соединение:  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]^0$ , имеющее строение



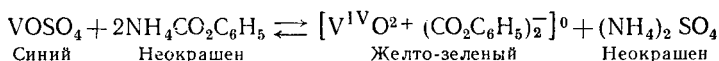
Здесь место третьих атомов водорода в группах  $-\text{NH}_2$  занимает  $\text{Cu}^{2+}$ , координирующий два иона гликокола. Полученная соль гликокола в противоположность ацетату меди не может присоединять аммиак, так как все координационные места заняты [для меди (II)  $K=4$ ]. Наоборот, ацетат меди образует с аммиаком комплексное соединение  $[\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^0$ , строение которого аналогично гликоляту меди. Но это соединение не внутрикомплексное, оно значительно менее прочное:



## § 29. Специфичность органических реагентов

Вопрос о специфичности органических реагентов весьма сложен и во многом еще не выяснен. Реагенты, которые взаимодействуют только с ограниченным числом ионов, называют селективными. Органические реагенты, взаимодействующие только с одним видом ионов, называют специфическими. Таким, например, для иода является крахмал. Избирательной реакцией на  $Mn(VII)$  служит образование фиолетового перманганат-иона. Диметилглиоксим — селективный органический реагент. Его нельзя назвать реагентом, специфическим на катион никеля ( $II$ ), так как он реагирует еще с  $Fe^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  и другими ионами. Селективным для  $Hg^{2+}$  является фенилзамещенный дитиолтион. Открытию  $Hg^{2+}$  мешают только палладий и платина (А. И. Бусев, В. В. Евсиков, 1969).

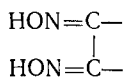
Число селективных органических реактивов ограничено. Ф. М. Шемякин в 1933 г. показал, что ванадий ( $IV$ ) (ярко-синий) дает с бесцветным бензоатом аммония канареечно-желтый осадок плохо растворимого бензоата ванадила  $[V^{IV}O_2^+ (CO_2C_6H_5)_2]^-$  по уравнению



Эта реакция характерна для четырехвалентного ванадия.

Элементы, образующие осадки или реакции с 8-оксихинолином, расположены закономерно в периодической системе. 8-Оксихинолин реагирует в основном с элементами побочных подгрупп, а также с магнием, алюминием, кальцием, свинцом и висмутом (Р. Берг, 1927). Тионалид тоже реагирует с элементами, закономерно расположенными в системе Д. И. Менделеева. Кроме того, часть из них осаждается в растворах  $HCl$ ,  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ , часть только в щелочном винно-кислом растворе, а часть в присутствии цианид-ионов (П. Я. Яковлев и Р. Д. Малинина, 1969).

В молекулах органических реагентов должны присутствовать группировки атомов, характерные для продуктов его реакции с данным химическим элементом. Например, реагенты, селективные для никеля, должны содержать группировку атомов



которая присутствует в диметилглиоксime, а для обнаружения катионов серебра необходимо наличие в реактиве группировки

$S=C-NH-C=$ . Те реагенты, которые содержат соответствующие группировки атомов, дают реакции на данные катионы. Установлены также основные комплексообразующие группировки атомов, которые должны присутствовать в органических реактивах, чтобы могли образоваться прочные комплексы с ценными для аналитической химии свойствами (табл. 23).



## Функциональные группы в молекулах органических реактивов

Основные	Кислотные	Координационные
Амино, первичные $-\text{NH}_2$	Фенольная $-\text{OH}$ (енольная)	Амино $-\text{NH}_2$
Амино, вторичные $=\text{NH}$	Карбоксильная $-\text{COOH}$	Циклоамино $=\text{N}-$
Третичные $=\text{N}-$	Оксимная $=\text{NOH}$ ( $-\text{HNO}-$ )	Карбонильная $=\text{C}=\text{O}$
Карбоксильные анионы $-\text{COO}^-$	Гидразо $-\text{NH}-\text{NH}-$	Оксимная $=\text{NOH}$ ( $-\text{HNO}-$ )
Нитрозо $-\text{N}=\text{O}$	Сульфоновая $-\text{SO}_3\text{H}$	
Диазо $-\text{N}=\text{N}-$	Арсоновая $-\text{AsO}_3\text{H}_2$	
	Сульфгидрильная $-\text{SH}$	

Третичный азот необходим при открытии элементов, образующих аммиакаты, арсоногруппа  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  для тория и урана,  $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{HO} \quad \text{NO} \end{array}$  для кобальта,  $-\text{C}-\text{SH}$  для ртути,  $\equiv\text{C}-\text{COOH}$  для железа,  $-\text{N}=\text{N}-$  и  $-\text{COOH}$  для циркония и гафния и т. д. Имеют значение и комбинации этих групп, например, для олова, висмута, молибдена, вольфрама, группировка  $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{HS} \quad \text{SH} \end{array}$  и др. Молекулы или ионы некоторых аналитических реагентов способны занимать по два координационных места во внутренней сфере комплекса, например, ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3^-$ , молекулы этилендиамина  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\alpha\alpha'$ -дипиридила  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ . Такие кислоты, как уксусная и бензойная, способны занять одно координационное место, например в соединениях состава  $[\text{Me}^{3+}(\text{COOCH}_3)_6]^{3-}$ ,  $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2]^{0-}$ . Цитрат-ионы занимают три координационных места, образуя, например, комплексы  $[\text{Me}^{3+}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$ .

Ацетатные комплексы металлов не осаждаются ферроцианидом калия.

Изменение структуры молекул данного органического реагента, введение различных заместителей в его молекулу позволяют модифицировать и улучшать его реакции с ионами различных элементов. Например, флуоресцеин (§ 153) путем бромирования превращается в тетрабромфлуоресцеин (эозин) с другими свойствами, чем флуоресцеин. Так же 8-оксихинолин можно превратить в бромоксихинолин, хлороксихинолин с отличными от оксина свойствами. Дифенилкарбазид превращается в дифенилкарбазон (§ 30). При этом изменяется окраска получаемых комплексных соединений, их растворимость, устойчивость во времени и к действию других реагентов.

Изучая реакции органических реактивов с различными ионами методом физико-химического анализа (треугольная диаграмма «состав — свойство»), Ф. М. Шемякин установил, что наибольшее значение имеет

специфичность условий реакции, а не специфичность реагентов, которую очень трудно достигнуть. Меняя условия проведения реакций, находя оптимальные концентрации, pH раствора, меняя концентрации реагирующих веществ, концентрации присутствующих посторонних веществ, температуру, применяя сорбцию, ионный обмен, меняя условия осаждения или растворения, можно подобрать для каждого элемента специфические условия его определения. Например, катионы меди (II) дитизоном лучше всего обнаруживать в слабокислой среде в присутствии цианида и роданида калия, серебро — дитизоном в щелочной среде, кадмий — также в щелочной, но в присутствии гидроксилamina. Чем реакция более специфична, тем меньше посторонних ионов мешают обнаружению данного иона. Например, в слабокислой среде обнаружению меди (II) мешают пять различных ионов, в присутствии роданида калия — только три, а в присутствии цианида и роданида калия — только два иона.

Специфичность реакции можно повысить путем маскировки сопутствующих ионов. Маскировка заключается в связывании мешающих ионов в достаточно прочные комплексы добавлением в раствор соответствующих веществ. Например, медь и свинец можно маскировать, переведя их в тартраты; в таком растворе можно обнаружить те ионы, которые не образуют тартратные комплексы. Маскировка мешающих ионов часто используется и имеет большое практическое значение. Например, если в ходе анализа катионов 4-й группы к раствору, содержащему медь, кадмий, висмут, свинец, прибавить глицерин, с которым все катионы, кроме кадмия, образуют прочные комплексы, не осаждаемые щелочами, а затем подействовать гидроокисью натрия, то кадмий оседает в виде гидроокиси, а остальные катионы останутся в растворе и могут быть затем обнаружены. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  мешает обнаружению  $\text{Co}^{2+}$  в виде синего роданидного комплекса, так как образует темно-красный комплекс (§ 81, 82), что мешает определению кобальта. Если же железо предварительно перевести во фторидный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  или  $[\text{FeF}_5]^{2-}$ , добавляя фторид натрия, то оно не помешает определению кобальта, так как комплекс железа с фторид-ионами значительно устойчивее, чем железороданидный комплекс. Кадмий можно осадить в виде желтого сульфида в присутствии меди (II), связывая медь в цианидный комплекс  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^-$ , более прочный, чем цианидный комплекс кадмия.  $K_{\text{нест}}$  для комплекса кадмия  $1,4 \cdot 10^{-17}$ , а для комплекса меди (I)  $5 \cdot 10^{-28}$ , т. е. значительно меньше.

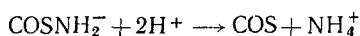
### § 30. Применение органических реагентов в аналитической химии

Растворимость внутрикомплексных соединений связана с присутствием различных функциональных групп. Хорошая растворимость зависит от способности вещества разрушать часть структуры воды (§ 11) и переходить в гидратированное состояние. Она зависит от образования водородных связей (спирты, альдегиды, амины, карбоновые кислоты, кетоны). Присутствие серы в комплексе понижает растворимость; например, сероводород не так легко образует водородные связи, как вода; аммиак аналогичен воде по способности образовыв-

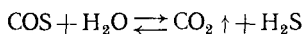
вать прочные водородные связи. Введение в молекулу алифатических и ароматических цепей углеводов понижает растворимость и тем больше, чем длиннее цепь. Однако такие соединения легче растворяются в щелочах и кислотах, образуя анионы или катионы, способные давать водородные связи с молекулами воды. Растворимы в воде и высокополярные соединения, частицы которых ориентируют вокруг себя молекулы воды (диполи) (см. рис. 2 и 3). Плохая растворимость карбонатов и фосфатов связана с образованием решетчатых структур, включающих катионы металла и анионы, например пирогаллола с сурьмой и висмутом. То же имеем в соединениях пирогаллола и галловой кислоты с церием (Ф. М. Шемякин, 1934) и при образовании плохо растворимых ионообменных фенолформальдегидных смол (формальдегидные мостики) (§ 45). Комплексы пирокатехина, содержащего только две оксигруппы, более растворимы. Плохо растворим  $[\text{VO}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^\circ$  (Ф. М. Шемякин, 1933), бензоат ванадила, содержащий карбоксильные группы.

Приведем осадители, содержащие серу (аналоги сероводорода).

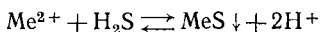
1. Тиокарбаминат аммония  $\text{NH}_4\text{COSNH}_2$ . Свободен от недостатков сероводорода — ядовитости, неприятного запаха, соосаждения катионов, замедленного осаждения. Предложен в 1952 г. Вибером, Бауэром. В кислом растворе реагирует по уравнению



Сероокись углерода, реагируя с водой, образует двуокись углерода и сероводород:

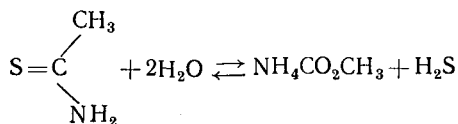


$\text{H}_2\text{S}$  немедленно осаждает катионы металлов:



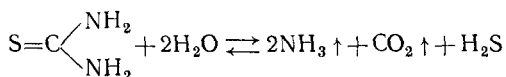
Раствор должен быть 0,2—0,5 н. по  $\text{HCl}$ .

2. Тиоацетамид  $\text{CS}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ . Предложен в 1934 г. М. Д. Швайковой при анализе металлических ядов в токсикологическом анализе, в 1935 г. Ф. В. Ивановым — для фармацевтических препаратов, содержащих тяжелые и цветные металлы, реагирует по уравнению



Происходит, как и в случае тиокарбамината натрия, гидролиз.

3) Тиомочевина  $\text{S}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  также гидролизуется с образованием сероводорода:



Во всех случаях можно регулировать скорость и полноту выделения сульфидов металлов. Наиболее удобен тиацетамид как групповой реагент и для разделения катионов металлов внутри группы сероводорода. Он нетоксичен, реагирует почти стехиометрически, осадки сульфидов крупнозернистые, мало загрязнены посторонними катионами, легко фильтруются и центрифугируются, мало пептизируются. Осаждение быстрее и проще, чем сероводородом.

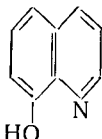
В 1894 г. Шифф, Таруги предложили тиацетат аммония  $\text{NH}_4-\text{O}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ . В 1887 г. Клайн предложил дитиокарбаминат аммония  $\text{NH}_4-\text{S}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ . Н. С. Курнаков в 1894 г. показал, что тиацетамид образует комплексы с медью, серебром, ртутью, цинком, кадмием, железом. Применение тиацетамида подробно рассмотрено П. Я. Яковлевым, Г. П. Разумовой в 1963 г. (тиацетамид — заместитель сероводорода).

4. Тиогликолевая кислота  $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ . Бесцветная жидкость, восстановитель, окисляется кислородом воздуха. Образует комплексы с металлами. Применяются некоторые производные тиогликолевой кислоты. Из них наиболее известен тионалид или 2-аминонафталид тиогликолевой кислоты  $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{SH}$ .

Используется для обнаружения меди, серебра, ртути, олова, мышьяка, сурьмы, висмута. Осаждает элементы от Fe до As (исключая Zn, Ga, Ge), от рутения до сурьмы, от осмия до висмута.

Кроме серусодержащих органических осадителей, применяются и другие органические осадители, из которых отметим следующие.

8-Оксихинолин (оксин)  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ , его структурная формула:



Т. пл. 75 °С. Светло-желтый кристаллический порошок, легко растворим в кислотах, разбавленных щелочах, спирте, бензоле, хлороформе, ацетоне. Почти не растворим в воде и трудно растворим в эфире. Общая формула 8-оксихинолинов:  $[\text{Me}^m+ (\text{O хун})_m^-]^0$ .

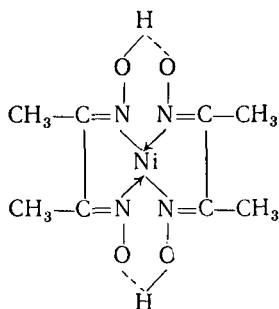
Оксин предложен для осаждения  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb (III)}$ ,  $\text{Bi (III)}$  и др. При этом атом водорода оксигруппы вытесняется одним эквивалентом металла, а азот соединяется с металлом координационной связью (свободная элект-

тронная пара \*). Различные катионы осаждаются оксином при разных рН, что позволяет их разделять:  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  при рН 2,7,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  при рН 4,2,  $\text{Cd}^{2+}$  при рН 5,7,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  при рН 9,3. Таким образом, одни катионы осаждают в кислой среде, другие в щелочной, подобно осаждению сероводородом.

Плохая растворимость 8-оксихинолина и его комплексов с металлами объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи и меньшей их гидратацией. Лиганд — анион слабой кислоты, поэтому комплексообразование сильно зависит от рН раствора. Применение маскирующих реагентов увеличивает избирательность. Комплексы можно определять гравиметрически и титриметрически.

Диметилглиоксим (диацетилдиоксим)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  или  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \end{array}$ .

Т. пл. 240 °С. Белый кристаллический порошок. Не растворим в воде. Натриевая соль хорошо растворима в воде. Легко растворим в спирте, эфире, хлороформе. Внутриклеточное соединение с никелем (II) содержит два пятичленных и два шестичленных цикла:

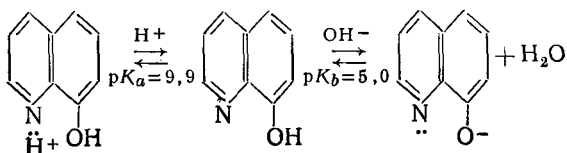


1-Нитрозо-2-нафтол  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , или

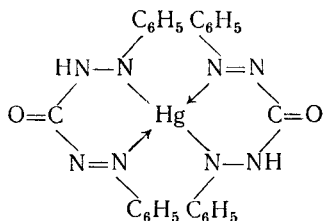
Т. пл. 109°С. Коричневый кристаллический порошок, легко растворимый в горячем спирте, эфире, уксусной кислоте, бензоле, сероуглероде, мало растворимый в воде. Неспецифичный, осаждает  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zr}$  (IV),  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{VO}_2^{2+}$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$ ,  $\text{WO}_2^{2+}$  и другие ионы.

2-Нитрозо-1-нафтол аналогичен по свойствам. Предложен М.А. Ильинским в 1884 г.

Дифенилкарбазид  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_4$  или  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ .



Т. пл. 173 °С. Бесцветное кристаллическое вещество, розовеющее на воздухе. Растворим в щелочах, мало — в воде. Дает чувствительные реакции с  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Образует внутрикомплексные соединения — неэлектролиты, например:



Дифенилкарбазид легко окисляется кислородом воздуха в дифенилкарбазон  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_4$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH—CO—N=N—C}_6\text{H}_5$ . Соединение магния с дифенилкарбазидом имеет формулу  $[\text{Mg}^{2+}(\text{—NC}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—NH—NHC}_6\text{H}_5)_2]^-$ .

Дифенилтиокарбазон (дитизон)  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH—C(=S)—N=N—C}_6\text{H}_5$ . Аналогичен по строению дифенилкарбазон, но O заменен на S. Реагент на  $\text{Pb}^{2+}$ . Мешают  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Их маскируют цианидом калия. Дитизон хорошо растворим в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ .

Купферон (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина)  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ , или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{N=O})(\text{O—NH}_4^+)$ .

Образует осадки комплексов с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (отсюда название «купферон»), также с  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ , представляющие собой внутрикомплексные соединения.

Комплексообразование позволяет использовать кислотно-основные свойства соединений, их окислительно-восстановительные свойства, растворимость соединений.

Образование внутрикомплексных соединений может вызвать значительное изменение концентрации водородных ионов в растворе. Винная, лимонная и яблочная кислоты образуют с  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  комплексные анионы. Образующиеся таким образом комплексные кислоты более сильные, чем сами винная, лимонная и яблочная. Вследствие комплексообразования кислотность раствора увеличивается.

Кислоты карбоновые (винная, бензойная), сульфоновые (сульфосалициловая), фосфорсодержащие, арсоновые (фениларсоновая), фенолы применяются также в реакциях солеобразования с катионами элементов. При этом сильно влияет pH среды.

Органические основания — этилендиамин, пиридин, фенолгидразин — применяются как реагенты. Например, пиридин и фенолгидразин применяют для отделения алюминия от железа, уротропин — для отделения бериллия от алюминия.

Применяются реакции, основанные на образовании комплексных малорастворимых солей металлов. Например,  $\text{Cu}^{2+}$  осаждают в виде

гексацианоферроата меди  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или цинк в виде  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Применяются реакции, основанные на окислении — восстановлении при взаимодействии катионов металла с органическими реагентами, например, взаимодействие церия (IV) с антраниловой кислотой в кислой или щелочной среде. Ф. М. Шемякин предложил цветные реакции на церий (IV), основанные на его окисляющем действии на бруцин, морфий, пирогаллол, галловую кислоту, антраниловую кислоту (1934). Это позволило разработать ряд колориметрических методов определения церия и качественные реакции на церий (§ 68). Многие органические реагенты (формальдегид, винная кислота и др.) легко окисляются катионом серебра, которое восстанавливается до  $\text{Ag}^0$  (реакция серебряного зеркала).

Органические реагенты, например 8-оксихинолин, кверцитин, применяются в люминесцентном анализе. Морин  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  дает желто-зеленую флуоресценцию с алюминием. Можно обнаруживать до  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/мл алюминия на бумаге, пропитанной раствором морина с последующей обработкой 2—3 каплями 2 н.  $\text{HCl}$ . Флуоресценцию наблюдают при облучении кварцевой лампой. Магний дает с куркумовой бумагой красно-коричневую флуоресценцию.



### § 31. Значение окислительно-восстановительных процессов в химическом анализе

В химическом анализе широко применяются окислительно-восстановительные процессы как для разделения ионов, так и для их обнаружения и количественного определения.

Окислительно-восстановительными реакциями в аналитической химии пользуются часто. Один из примеров — перевод элемента в веществе из низшей степени окисления в высшую и обратно. Это делают с целью маскировки ионов, чтобы устранить их вредное влияние на ход анализа. Так,  $\text{Fe}^{3+}$  переводят в  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  — в  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  — в  $\text{Cr}^{3+}$  по ходу анализа сероводородом. Для обнаружения  $\text{Ni}^{2+}$  переводят  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , так как  $\text{Fe}^{2+}$  реагирует с диметилглиоксимом аналогично  $\text{Ni}^{2+}$ .

Другой пример — получение ионов яркой характерной окраски. Так, мало заметный бледно-розовый ион  $\text{Mn}^{2+}$  переводят в ярко-фиолетовый  $\text{MnO}_4^-$ , серо-зеленый  $\text{Cr}^{3+}$  — сначала в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , затем в ярко-синий анион надхромовой кислоты, устойчивый в смеси эфира с амиловым спиртом.

Третий пример — разделение ионов, если при их окислении или восстановлении образуются малорастворимые соединения. Так  $\text{Mn}^{2+}$  переводят в черно-бурый осадок  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  по ходу анализа в смеси с  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  переводят в  $\text{CrO}_4^{2-}$ , а  $\text{Fe}^{2+}$  — в  $\text{Fe}^{3+}$ , так как  $\text{CrO}_4^{2-}$  имеет другие химико-аналитические свойства и более резко отличается от  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , чем  $\text{Cr}^{3+}$ .

Появление устойчивой окраски перманганат-ионов служит чувствительным индикатором окончания титрования в перманганометрии (§ 142). Изменение окраски органических соединений в процессах окисления-восстановления позволяет использовать их как редоксиндикаторы (§ 141).

Применяют следующие окислители: галогены, азотную кислоту, перманганат калия, бихромат калия, двуокись свинца, перекись водорода, персульфат аммония, хлорную кислоту, азотистую кислоту, окись серебра, периодаты. Применяют и восстановители: свободные металлы (цинк, алюминий, железо, ртуть), сернистую кислоту, сероводород, соли двухвалентного олова, перекись водорода, соли двухвалентного хрома, гидразин, гидроксилламин, аскорбиновую кислоту, борогидрид натрия, амальгамы металлов.

### § 32. Электронно-ионная теория окислительно-восстановительных процессов

Л. В. Писаржевский в 1913 г. впервые сформулировал основы электронной теории окислительно-восстановительных процессов. В развитии и пропаганде электронных представлений большая заслуга принадлежит А. М. Беркенгейму и Я. И. Михайленко.

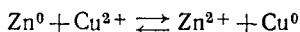
Окислением называют потерю электронов, восстановлением — присоединение электронов. Вещество, которое теряет электроны, называют восстановителем, вещество, которое приобретает электроны, — окислителем.

Применяемые в аналитической химии окислительно-восстановительные процессы — пример электродинамических процессов, сопровождающихся переходом электронов от одних частиц к другим. При окислительно-восстановительных реакциях вся система в целом остается электронейтральной, не теряя и не приобретая заряды, так как электроны только переходят от одних частиц к другим.

В отношении электронов соблюдается правило сохранения числа электронов: число электронов, отданных восстановителем, должно всегда быть равно числу электронов, полученных окислителем. Это правило — частный случай закона сохранения материи. Правило сохранения общего числа электронов имеет важное значение для установления коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных процессов. О числе отданных или приобретенных электронов можно судить по изменению валентности атомов в процессе реакции.

### **§ 33. Электродные потенциалы. Окислительно-восстановительные потенциалы**

Количество электрической работы, приходящейся на единицу заряда, затраченное на передвижение бесконечно малого положительного заряда из одной точки в другую, определяется разностью электрических потенциалов между этими двумя точками. Если заряд выразить в кулонах, электрическую работу в джоулях, то разность потенциалов выразится в вольтах. Знак э. д. с. гальванического элемента положителен, если правый электрод его — положительный полюс, например в гальваническом элементе, соответствующем схеме:  $Zn^0 | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu^0$ . Э. д. с. по величине и знаку равна электродному потенциалу правого электрода. Реакция, происходящая в элементе, записывается по направлению перехода положительных зарядов слева направо внутри элемента, например:



Электродный потенциал — это электрическое напряжение (в *в* или *мв*), возникающее на границе раздела между электродами гальванического элемента и раствором электролита, в который они погружены.

Пользуясь потенциалом пар, измеренным по отношению к нормальному водородному электроду (потенциал его условно принят за нуль), можно судить об окислительной и восстановительной активности входящих в состав этих пар окислителя и восстановителя. Чем больше потенциал пары, тем более сильным окислителем является соответствующая окисленная форма и тем более слабым восстановителем будет восстановленная форма. Электродный потенциал можно вычислить на основании положения данного металла в ряде напряжений.

Знак электрического потенциала по отношению к водородному электроду должен сохраняться в обозначениях электродных потенциалов. Например, потенциалы металлов, более активных, чем водород, обозначают знаком минус. Если активность катионов металла в растворе его соли не равна единице, то электродный потенциал имеет другое значение, чем при стандартных условиях. Зная нормальные потенциалы, можно вычислить э. д. с. любой гальванической пары двух металлов по алгебраической разности их нормальных потенциалов. Э. д. с. гальванической пары позволяет судить о направлении данной окислительно-восстановительной реакции в каждом отдельном случае.

В сопряженной системе  $\text{Ок}_1 + \text{Вс}_2 = \text{Вс}_1 + \text{Ок}_2$  сильному окислителю соответствует слабый восстановитель (например,  $\text{Cl}_2^0$  превращается в  $\text{Cl}^-$ ), а сильному восстановителю соответствует слабый окислитель (например,  $\text{Zn}^0$  переходит в  $\text{Zn}^{2+}$ ).

Относительная сила окислителя и восстановителя оценивается окислительно-восстановительным потенциалом. В таблицах обычно помещают нормальные потенциалы  $E_{\text{Ок}}$  и  $E_{\text{Вс}}$  для элементов и ионов, соответствующих им. Алгебраическая сумма ( $E_{\text{Ок}} + E_{\text{Вс}}$ ) рассматриваемых процессов может быть величиной положительной, и тогда данная реакция возможна при условии, что активности окислителя и восстановителя равны единице при определенном значении pH; если же эта сумма отрицательная, то реакция при данных условиях не идет.

Мерой окислительной способности атомов или ионов служит сродство к электрону, выраженное в электрон-вольтах. Мерой восстановительной способности служит потенциал ионизации, выраженный также в электрон-вольтах. Чем больше окислительно-восстановительный потенциал данной пары частицы (например,  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  или  $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$ ), тем более сильный окислитель — окисленная форма и тем более слабый восстановитель — восстановленная форма.

В растворе каждый окислитель находится в равновесии с его восстановленной формой, а каждый восстановитель с его окисленной формой.

Положительный электродный потенциал означает, что данный окислитель имеет более сильные окислительные свойства, чем ионы водорода. Отрицательный потенциал показывает, что восстановитель имеет более сильные восстановительные свойства, чем водород. Для обратимой полуреакции ( $\text{Ок} + ne = \text{Вс}$ ) электродный потенциал окислительно-восстановительной пары изменяется в зависимости от отношения активностей  $a_{\text{Ок}}/a_{\text{Вс}}$ .

Движущую силу окислительно-восстановительной реакции можно вычислить по уравнению В. Нернста:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Вс}}}.$$

Это уравнение можно получить, решая совместно уравнение, выражающее изменение потенциала Гиббса в зависимости от числа электронов и э. д. с. электролитической ячейки, и уравнение, выражающее изменение этого потенциала в зависимости от активностей исходных веществ и продуктов реакции.

В уравнении В. Нернста:  $E$  — окислительно-восстановительный потенциал,  $v$ ;  $E_0$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы при условии, что электрод из данного металла погружен в однонормальный раствор его соли,  $v$ . Подставляя значения  $R$ ,  $T$ ,  $F$  и переводной коэффициент от натуральных логарифмов к десятичным, получим (при 25 °C):

$$E = E_0 + \frac{8,313 (273 + 25) 2,3026}{n \cdot 96\,500} \lg \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Вс}}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Вс}}}.$$

В разбавленных растворах активности окислителя и восстановителя можно заменить на концентрации окисленной (Ок) и восстановленной форм (Вс).

Если  $a_{\text{Ок}} = a_{\text{Вс}}$ , то  $\lg \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Вс}}} = 0$ , и тогда  $E = E_0$ . Потенциал по этой формуле можно вычислить для любой пары окислитель — восстановитель.

Реальный потенциал зависит от ионной силы раствора и от потенциала жидкостного соединения между электродом сравнения и исследуемым полуэлементом (§ 169). Ионная сила раствора влияет на величину коэффициентов активности. Чтобы охарактеризовать надежно данную полуреакцию, нужно знать реальные потенциалы, отвечающие действительному составу электролита. Например, в случае полуреакции  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$  нужно знать реальные потенциалы различных концентраций серной и соляной кислот и другие, измеряемые с насыщенным каломельным электродом сравнения (§ 169).

Для аналитической химии реальные потенциалы более важны, чем стандартные, так как их можно установить экспериментально. Например, для расчета кривых титрования надежнее использовать уравнение, отвечающее реальным потенциалам электродов, а не стандартным.

Если коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции не равны единице, то они входят в выражение в виде соответствующих степеней концентрации, как это следует из закона действия масс. Например, для пары  $2\text{Br}^-/\text{Br}_2$  имеем:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}.$$

Окислительная способность вещества тем сильнее, чем выше абсолютная величина потенциала. Каждая пара с большим потенциалом может быть окислителем для пары с меньшим потенциалом. Алгебраическая разность потенциалов между этими парами характеризует процесс окисления — восстановления. Например, хлор способен окислять бромид- и иодид-ионы:

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ в}; \quad E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,07 \text{ в}; \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ в}.$$

Из сравнения этих величин следует, что иодиды будут окисляться сильнее бромидов, так как разность потенциалов

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 1,36 - 0,54 = 0,82 \text{ в}$$

Нормальные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  
 $E_0$  при 25° С (знаки по Льюису) в вольтах

$+2,25$ $H^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$						
$+2,10$ $H^+ \rightarrow \frac{1}{2}H_2$						
$3,0$ $Li \rightarrow Li^+$	$+1,85$ $Be \rightarrow Be^{2+}$	$+0,9$ $B \rightarrow H_3BO_3$	$-0,13$ $CH_4 \rightarrow C$	$-0,06$ $N \rightarrow N^{3-}$	$-1,23$ $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$-2,87$ $\frac{1}{2}F_2 \rightarrow F^-$
$+2,71$ $Na \rightarrow Na^+$	$+2,37$ $Mg \rightarrow Mg^{2+}$	$+1,7$ $Al \rightarrow Al^{3+}$	$-0,1$ $SiH_4 \rightarrow Si$	$-0,06$ $P \rightarrow P^{3-}$	$-0,14$ $S \rightarrow H_2S$	$-1,39$ $\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow Cl^-$
$+2,92$ $K \rightarrow K^+$	$+2,87$ $Ca \rightarrow Ca^{2+}$	$+2,08$ $Sc \rightarrow Sc^{3+}$	$0$ $Ge \rightarrow Ge^{2+}$	$-0,6$ $As \rightarrow As^{3+}$	$-0,4$ $Se \rightarrow Se^{2-}$	$-1,09$ $\frac{1}{2}Br_2 \rightarrow Br^-$
$+2,93$ $Rb \rightarrow Rb^+$	$+2,89$ $Sr \rightarrow Sr^{2+}$	$+2,37$ $Y \rightarrow Y^{3+}$	$+0,14$ $Sn \rightarrow Sn^{2+}$	$-0,5$ $Sb \rightarrow Sb^{3+}$	$+0,72$ $Te \rightarrow Te^{2-}$	$-0,54$ $\frac{1}{2}I_2 \rightarrow I^-$
$+2,92$ $Cs \rightarrow Cs^+$	$+2,9$ $Ba \rightarrow Ba^{2+}$	$+2,52$ $La \rightarrow La^{3+}$	$-1,8$ $Pb \rightarrow Pb^{2+}$	$+0,32$ $Bi \rightarrow BiO$	—	—
$+3,09$ $Fr \rightarrow Fr^-$	$+2,92$ $Ra \rightarrow Ra^{2+}$	$+2,6$ $Ac \rightarrow Ac^{3+}$	$+1,9$ $Th \rightarrow Th^{4+}$	$+1,0$ $Pa \rightarrow PaO_2$	$+1,8$ $U \rightarrow U^{3+}$	—
$-0,34$ $Cu \rightarrow Cu^{2+}$	$+0,76$ $Zn \rightarrow Zn^{2+}$	$+0,56$ $Ga \rightarrow Ga^{3+}$	$+0,37$ $Ti \rightarrow Ti^{3+}$	$+1,2$ $V \rightarrow V^{3+}$	$+0,74$ $Cr \rightarrow Cr^{3+}$	$+1,19$ $Mn \rightarrow Mn^{2+}$
$-0,52$ $Cu \rightarrow Cu^+$						
$-0,8$ $Ag \rightarrow Ag^+$	$+0,4$ $Cd \rightarrow Cd^{2+}$	$+0,33$ $In \rightarrow In^{3+}$	$+1,53$ $Zr \rightarrow Zr^{4+}$	$+1,1$ $Nb \rightarrow Nb^{3+}$	$-0,11$ $Mo \rightarrow Mo^{3+}$	—
$-1,7$ $Au \rightarrow Au^+$	$-0,8$ $Hg \rightarrow Hg^+$	$+0,34$ $Tl \rightarrow Tl^+$	$+1,7$ $Hf \rightarrow Hf^{4+}$	$+0,75$ $Ta \rightarrow Ta_2O_5$	$+0,09$ $W \rightarrow WO_3$	$-0,3$ $Re \rightarrow Re^{3+}$
$-1,5$ $Au \rightarrow Au^{3+}$						
$+0,44$ $Fe \rightarrow Fe^{2+}$	$+0,28$ $Co \rightarrow Co^{2+}$	$+0,23$ $Ni \rightarrow Ni^{2+}$				
$-0,68$ $Ru \rightarrow Ru^{3+}$	$-0,8$ $Rh \rightarrow Rh^{3+}$	$-0,99$ $Pd \rightarrow Pd^{2+}$				
$-0,85$ $Os \rightarrow Os$ (VIII)	$-1,15$ $Ir \rightarrow Ir^{3+}$	$-1,19$ $Pt \rightarrow Pt^{2+}$				

больше, чем разность потенциалов

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}} - E_{\text{Br}_2/2\text{Br}} = 1,36 - 1,07 = 0,29 \text{ в.}$$

Одна и та же пара может служить и окислителем и восстановителем в зависимости от того, с какой другой парой она реагирует. Например, бром является окислителем по отношению к иодид-иону, а бромид-ион — восстановителем по отношению к хлору. Окислительный потенциал различен в зависимости от получаемых продуктов восстановления.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы закономерно изменяются в зависимости от положения в периодической системе Д. И. Менделеева, образующих данные ионы или молекулы атомов (табл. 24).

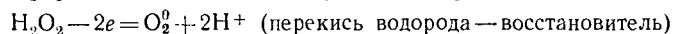
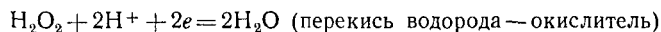
Как видно в таблице, сопоставление нормальных стандартных потенциалов четко выявляет их зависимость от положения элементов в периодической таблице Д. И. Менделеева. Потенциалы закономерно изменяются как по группам, так и по рядам.

#### **§ 34. Зависимость потенциала от концентрации реагирующих веществ, от pH раствора и от комплексообразования. Константа равновесия**

На редокспроцессы влияют: 1) концентрация ионов водорода (гидроксония  $\text{OH}_3^+$ ); 2) комплексообразование; 3) ионная среда раствора; 4) образование осадка; 5) экстракция некоторых компонентов реакции. Если в редокспроцессе участвуют ионы водорода, то их концентрация входит в уравнение В. Нернста:

$$m \text{ Ок} + n \text{ H}^+ = p \text{ Вс}, \quad E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]^m [\text{H}^+]^n}{[\text{Вс}]^p}.$$

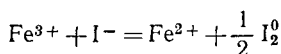
Примером служит реакция разложения перекиси водорода по уравнениям:



При образовании комплексных соединений окисленная и восстановленная формы ведут себя неодинаково. Повышение степени окисления элемента увеличивает его электроотрицательность и усиливает различия в способности к комплексообразованию неодинаково для окисленной и восстановленной форм. Например, электроотрицательность марганца (VII) 2,5, а марганца (II) 1,4, хрома (VI) 2,4, а хрома (III) 1,6. Поэтому комплексообразование понижает активность окисленной формы  $a_{\text{Ок}}$  в большей степени, чем активность восстановленной формы  $a_{\text{Вс}}$ . Так как окислительный потенциал определяется отношением активностей этих двух форм  $a_{\text{Ок}}/a_{\text{Вс}}$ , то окислительно-восстановительный потенциал всей системы понижается. Например,  $E_0 = +0,8 \text{ в}$  для пары ионов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Если ввести в раствор цианид калия, то образуются два комплексных соединения: гексациано-

ферриат-ион и гексацианоферроат-ион, для которых  $E_0 = +0,4$  в, т. е. уменьшается нормальный потенциал системы.

Если же восстановленная форма связывается в более прочный комплекс, то окислительно-восстановительный потенциал системы увеличивается. Например, для пары ванадий (V) — ванадий (IV)  $E_0 = +1,0$  в. После комплексообразования с дигидропирофосфат-ионом  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$   $E_0 = +1,1$  в, так как комплекс ванадия (IV) более прочный, чем ванадия (V), и нормальный потенциал возрастает. Комплексообразование железа (III) с фосфорной кислотой препятствует сдвигу равновесия реакции



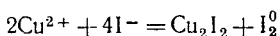
слева направо.

Активность ионов зависит от ионной силы раствора, т. е. от суммы концентраций всех ионов, находящихся в растворе; чем больше ионная сила раствора, тем меньше коэффициент активности и, следовательно, меньше активность ионов. При увеличении ионной силы раствора активность ионов с большими зарядами уменьшается больше, чем для ионов с меньшими зарядами, так как электростатические силы между ионами действуют сильнее. Поэтому редокспотенциал изменяется, если к раствору добавляют какие-либо электролиты.

В этом случае увеличение или уменьшение потенциала зависит от того, какой ион (окисленной или восстановленной формы) имеет больший заряд. Например, в системе гексацианоферриат-ион — гексацианоферроат-ион  $E_0 = +0,4$  в; после добавления 2 молей хлорида калия он увеличивается до  $+0,6$  в.

Направление редокспроцесса можно изменять, используя образование малорастворимых осадков. Например, для реакции  $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$   $E_0 = +0,17$  в, а для реакции  $\text{I}_2^0 + 2e^- = 2\text{I}^-$   $E_0 = +0,53$  в.

Из сравнения нормальных потенциалов видно, что иод должен окислять медь (I) до меди (II). Однако при этой реакции образуется малорастворимый иодид меди (I), и реакция в действительности протекает по уравнению



т. е. ионы меди (II) восстанавливаются иодид-ионами с выделением осадка иодида меди (I) и свободного иода.

Направление окислительно-восстановительной реакции можно также изменить, нарушая редокссистему путем экстрагирования одного из компонентов реакции. Например, устойчивость яркоокрашенной надхромовой кислоты можно увеличить, извлекая ее из водного раствора смесью эфира и изоамилового спирта, так как разрушение этого соединения быстро происходит в водной фазе.

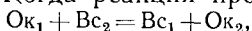
Окислительно-восстановительный потенциал редокссистемы:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вс}]}$$

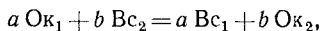
Если раствор содержит окислитель и восстановитель в близких концентрациях, то его редокспотенциал мало изменяется от добавле-



ния небольших количеств окислителя или восстановителя и от разбавления раствора. В смеси двух редокссистем наиболее важен случай, когда раствор содержит эти системы в эквивалентных количествах. Это наблюдается, например, при титровании после достижения точки эквивалентности. Когда реакция происходит по схеме



в конце титрования будет:  $E = \frac{E_1 + E_2}{2}$ , где  $E_1$  — нормальный потенциал одной редокспары,  $E_2$  — то же, другой пары. Если же реакция идет по схеме



$$\text{то } E = \frac{bE_1 + aE_2}{a+b}.$$

При изменении рН раствора может изменяться диссоциация окислителей и восстановителей, изменяющая состав ионов или молекул. Например, ион  $\text{S}^{2-}$  в кислой среде переходит в ион  $\text{HS}^-$  и в молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ . С увеличением кислотности раствора уменьшается поэтому концентрация сульфид-иона, уменьшается восстановительная способность раствора и потенциал системы увеличивается. При этом общая концентрация серосодержащих веществ равна сумме концентраций  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  и  $\text{H}_2\text{S}$ :

$$C_S = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 k_2} \right),$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ .

Тогда уравнение потенциала системы примет вид:

$$E = E_0 - 0,03 \lg \frac{C_S}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 k_2}} = E'_0 - 0,03 \lg C_S.$$

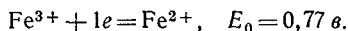
Величина  $E'_0 = E_0 + 0,03 \lg \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_1} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 k_2} \right)$  называется

кажущимся нормальным потенциалом. Кажущийся нормальный потенциал зависит от рН раствора. Его экспериментальную кривую можно построить как функцию рН раствора:  $E'_0 = f(\text{pH})$ , хотя можно и не знать, какие химические соединения появляются или исчезают с изменением рН.

На основании окислительно-восстановительных потенциалов вычисляют константу равновесия любой окислительно-восстановительной системы.

Пример. Вычислить константу равновесия реакции взаимодействия  $\text{I}^-$  с  $\text{Fe}^{3+}$ , ведущей к образованию  $\text{I}_2$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

В таблице редокспотенциалов \* находим:



\* См. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. «Химия», М., 1971.

Разность составит:  $E = 0,77 - 0,54 = 0,23$  в. В состоянии равновесия  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2^0$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{2\text{I}^-/\text{I}_2^0} = E'_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2} = E''_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{I}_2}}{a_{\text{I}^-}^2}.$$

Это равенство можно преобразовать, перенеся нормальные потенциалы в левую сторону, а члены, содержащие активные концентрации, — в правую. Тогда

$$0,77 - 0,57 = \frac{0,059}{2} \left( \lg \frac{a_{\text{I}_2}}{a_{\text{I}^-}^2} - \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2} \right) = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{I}_2} a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{I}^-}^2 a_{\text{Fe}^{3+}}^2}.$$

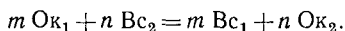
Полученное под знаком логарифма выражение есть константа равновесия:

$$K = \frac{a_{\text{I}_2} a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{I}^-}^2 a_{\text{Fe}^{3+}}^2}.$$

На этом основании можно написать:  $0,77 - 0,54 = \frac{0,059}{2} \lg K$ . Решая это выражение относительно  $\lg K$ , находим:

$$\lg K = \frac{2(0,77 - 0,54)}{0,059} = \frac{0,46}{0,059} \approx 8; K = 10^8.$$

Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции вычисляется на основании уравнения



$$K = \frac{a_{\text{Вс}_1}^m \cdot a_{\text{Ок}_2}^n}{a_{\text{Ок}_1}^m \cdot a_{\text{Вс}_2}^n} = \left[ \frac{a_{\text{Вс}_1}}{a_{\text{Ок}_1}} \right]^m \left[ \frac{a_{\text{Ок}_2}}{a_{\text{Вс}_2}} \right]^n.$$

Получаемая константа равновесия позволяет предсказать возможное направление окислительно-восстановительного процесса между выбранными окислителем и восстановителем при заданных условиях. Чем больше  $K$ , тем больше сдвиг равновесия реакции слева направо. Если  $K$  небольшая, то реакция слева направо практически не происходит.

Константа равновесия реакции может быть вычислена также по формуле

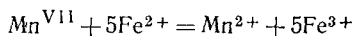
$$\lg K = \frac{n(E_{\text{Ок}}^0 - E_{\text{Вс}}^0)}{0,059}, \quad \text{или} \quad K = 10^{\frac{n(E_{\text{Ок}}^0 - E_{\text{Вс}}^0)}{0,059}},$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $E_{\text{Ок}}^0$  — нормальный потенциал окислителя;  $E_{\text{Вс}}^0$  — нормальный потенциал восстановителя; 0,059 — константа из уравнения Нернста.

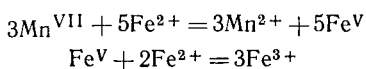
Константа равновесия характеризует состояние равновесия в данной редокссистеме, но не позволяет установить скорость окислительно-восстановительной реакции.

Это объясняется тем, что скорость окислительно-восстановительной реакции не связана с состоянием ее равновесия и зависит от температуры, присутствия катализатора, рН среды, присутствия посторонних веществ и от других факторов.

Если в растворе присутствует несколько восстановителей разной силы, то действие окислителя направляется прежде всего на наиболее сильный восстановитель. В случае присутствия в растворе смеси окислителей добавляемый восстановитель действует на более сильный окислитель. Прежде всего протекает процесс, соответствующий наибольшей разности окислительно-восстановительных потенциалов взаимодействующих окислительно-восстановительных пар веществ. Многие окислительно-восстановительные процессы проходят через промежуточные стадии, которые не всегда известны и не отражаются конечным суммарным уравнением реакции. Например, реакция



на самом деле проходит по стадиям:

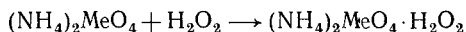


Скорость суммарной реакции определяется скоростью ее наиболее медленной стадии.

### § 35. Каталитические реакции окисления. Сопряженные реакции. Теория промежуточных реакций

Катализатор изменяет скорость реакции, но не сдвигает равновесия. Катализатор может и участвовать в реакции, образуя промежуточные соединения, но в конце реакции он выделяется в неизменном виде. Для аналитической химии имеет значение главным образом гомогенный катализ окислительно-восстановительных реакций. Скорость окислительно-восстановительной реакции может увеличиваться в сотни, тысячи и миллионы раз под влиянием катализаторов, например ионов водорода (каталитическое влияние кислот). Ионы водорода разлагают анионы кислородсодержащих кислот, например,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , с образованием молекул воды, что усиливает окислительное действие кислородсодержащих анионов.

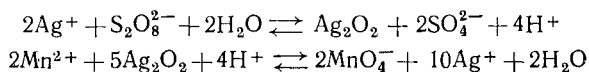
Действие ряда катализаторов можно объяснить образованием комплексных соединений, например, с ванадатами, молибдатами, вольфраматами:



Полученный комплекс затем реагирует соответственно с окислителем или восстановителем, принадлежащим к другой окислительно-восстановительной паре:  $\text{Ox}_1 + \text{Vs}_2 \rightleftharpoons \text{Vs}_1 + \text{Ox}_2$ . При этом частица катализатора вновь освобождается. Например, вольфрамовая кислота в виде комплекса с перекисью водорода легко окисляет иодид-ион до свободного иода в кислой среде и сама выделяется в неизменном виде.

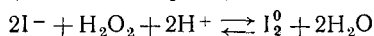
Многие окислительно-восстановительные реакции протекают очень медленно. Это бывает обычно тогда, когда в двух полуреакциях участвует неравное число электронов. Быстрее всего протекают реакции простого обмена электронов, например, восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ .

Если же одновременно разрушаются кислородсодержащие анионы, то реакция протекает медленно, например окисление хлорат-, перхлорат-, перманганат-, хромат-ионами. То же наблюдается в случае кислородсодержащих восстановителей. Потенциал таких окислительно-восстановительных систем непостоянен и зависит от pH, температуры, катализаторов. Пероксодисульфат-ион очень слабый окислитель в кислой среде. Катализатор ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) значительно повышает потенциал этой реакции (до +1,98 в) и делает пероксодисульфат-ион сильнейшим окислителем. В отсутствие катионов серебра ион  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  не окисляет  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$ , в присутствии же  $\text{Ag}^+$  реакция намного ускоряется. Каталитическое действие  $\text{Ag}^+$  обеспечивает окисление  $\text{Mn}^{2+}$  ионами  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  до  $\text{MnO}_4^-$ . При этом образуется черная перекись серебра  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . При разложении ее образуется  $\text{AgO}$  (И. А. Казарновский, 1951). Перекись серебра быстро окисляет  $\text{Mn}^{2+}$  и вновь выделяется  $\text{Ag}^+$  в исходном количестве:



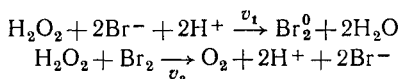
Согласно уравнению В. Нернста с ростом температуры увеличивается потенциал редокссистемы. Коэффициент 0,059 в уравнении Нернста соответствует температуре  $273^\circ + 25^\circ = 298^\circ \text{K}$ ; при  $303^\circ \text{K}$  он равен 0,06, при  $291^\circ \text{K}$  — 0,058.

Окислительно-восстановительные процессы сложнее ионных реакций. Они протекают через ряд промежуточных стадий, поэтому суммарное уравнение не отвечает их действительному протеканию, а характеризует только конечный результат. Поясним это на примере следующей реакции (в кислой среде):



По закону действия масс, скорость прямой реакции должна быть пропорциональна  $\text{C}^5$  при условии  $[\text{I}^-] = [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}^+] = \text{C}$ , т. е.  
 $v = k [\text{I}^-]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+]^2 = k\text{C}^5$ .

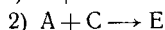
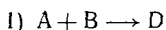
На самом же деле, как показывает опыт,  $v = k\text{C}^2$ . Отступление от закона действия масс объясняется большой сложностью процесса. Такие реакции нельзя изобразить как бимолекулярные. Они могут протекать только через несколько последовательных стадий. Суммарная же реакция не осуществима, так как в ней должно участвовать пять, десять и более различных частиц, что не отвечает основным требованиям кинетической теории материи. По этой теории наиболее вероятны только столкновения двух, реже трех частиц. Пример реакции гомогенного катализа — взаимодействие перекиси водорода с бромид-ионом в кислой среде, где перекись водорода действует и как окислитель, и как восстановитель:



Если добавить  $\text{Br}_2$  или  $\text{Br}^-$ , то реакционная смесь через некоторое время достигнет стационарного состояния. Тогда скорости обеих реакций становятся равными:  $v_1 = v_2$ . Если вначале скорости не были равны, то

бром или бромид-ион будут накапливаться до уравнивания скоростей. Тогда может идти только одна реакция:  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Большинство каталитических реакций неизбирательны, что налагает известные ограничения на кинетические методы анализа.

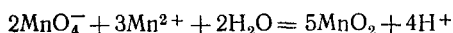
Н. А. Шилов показал (1904), что в одной и той же среде могут идти две реакции окисления — восстановления, зависящие одна от другой. Он назвал такие реакции сопряженными. Таким образом, сопряженными реакциями окисления следует называть две протекающие в гомогенной среде реакции, из которых первая не зависит от второй, а вторая не может протекать в отсутствие первой. Две такие реакции можно выразить схемой



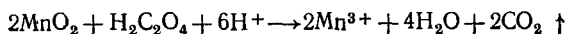
Вещество А, участвующее в первой и второй реакциях, называют *актором*, т. е. действующим веществом. Вещество В, реагирующее с актором А, называют *индуктором*, т. е. веществом индуцирующим реакцию. Вещество С — акцептор, так как реагирует с актором А только в присутствии индуктора В. Сопряженные реакции были изучены Шиловым на примерах окисления мышьяковистого ангидрида  $\text{As}_2\text{O}_3$  бромноватой кислотой  $\text{HBrO}_3$  в присутствии сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Сернистая кислота способна окисляться бромноватой кислотой в отсутствие  $\text{As}_2\text{O}_3$ , но  $\text{As}_2\text{O}_3$  может быть окислена бромноватой кислотой только в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Здесь  $\text{HBrO}_3$  — актор,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  — индуктор, а  $\text{As}_2\text{O}_3$  — акцептор. Другой пример: одновременное окисление смеси винной и мышьяковистой кислот хромовой кислотой. Одна винная кислота не может быть окислена хромовой кислотой, хотя одна мышьяковистая кислота хромовой кислотой окисляется. Присутствие мышьяковистой кислоты в растворе винной кислоты обеспечивает окисление последней хромовой кислотой. Ниже приведены примеры сопряженных реакций:

Акторы	Индукторы	Акцепторы
Перманганат калия	Железо (II)	Хлорид-ион
Перманганат калия	Марганец (II)	Арсенит-ион
Кислород	Элементарный иод	Сульфит-ион
Бромноватая кислота	Сернистая кислота	Арсенит-ион
Азотная кислота	Металлический цинк	Иодид-ион
Перманганат калия	Марганец (II)	Оксалат-ион

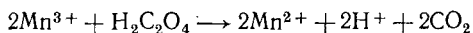
Особый вид сопряженной реакции представляет собой взаимодействие щавелевой кислоты с перманганатом калия, идущее только в присутствии  $\text{Mn}^{2+}$ . Вначале протекает реакция



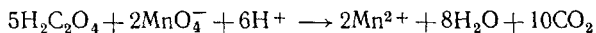
Эту реакцию можно также рассматривать как процесс автокатализа, при котором катализатор (в данном случае  $\text{Mn}^{2+}$ ) образуется во время самой реакции. Образовавшаяся двуокись марганца окисляет щавелевую кислоту:



Электроны освобождаются вследствие разрыва ковалентной связи C — C в молекуле щавелевой кислоты:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2e^- + 2\text{CO}_2$ . Образующийся катион  $\text{Mn}^{3+}$  вновь реагирует с оксалат-ионом, восстанавливаясь до  $\text{Mn}^{2+}$ :



Суммарное уравнение реакции:



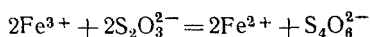
Индуктор, вызывающий сопряженный процесс окисления, принимает участие в реакции, параллельной той, в которой расходуется акцептор. Этим сопряженные реакции отличаются от каталитических, в которых катализатор после окончания процесса получается в первоначальном виде.

Кинетические методы анализа основаны на определении концентраций реагирующих веществ по измерению скорости реакции. Определяемое вещество или расходуется в процессе реакции, или катализирует реакцию. По закону действия масс, скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$v = \frac{dx}{dt} = k C_A^m C_B^n.$$

В случае мономолекулярной реакции  $v = dx/dt = kC$ . В случае бимолекулярной  $v = dx/dt = kC_1C_2$ .

Индикаторной реакцией называют реакцию, по скорости которой определяют концентрацию анализируемого вещества (по аналогии с индикаторным электродом в потенциометрии). Например, скорость реакции зависит от концентрации иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Эта реакция применяется



как индикаторная реакция для  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Данная реакция служит индикаторной при определении меди (II), ионы которой катализируют эту реакцию.

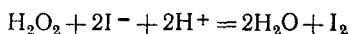
Индикаторным веществом называют вещество, по изменению концентрации которого можно определить скорость реакции. Например, в реакции между железом (III) и тиосульфат-ионом (см. выше) индикатором служит железо (III). Индикация железа осуществляется роданидом калия. Кинетическое уравнение некаталитической реакции

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k [\text{Fe}^{3+}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}];$$

каталитической

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k_1 [\text{Cu}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}].$$

В реакции перекиси водорода с иодид-ионом в кислой среде



индикаторным веществом служит иод. Индикаторное вещество должно иметь достаточно яркую окраску, чтобы по изменению ее интенсивности судить о протекании реакции.

Индикаторная реакция должна удовлетворять следующим требованиям: 1) оптимальное время протекания реакции 10—15 мин; 2) концентрация индикаторного вещества должна быстро и просто измеряться; 3) во время опыта концентрация определяемого вещества не должна сильно изменяться; это последнее условие выполняется, когда определяемое вещество — катализатор. Если определяемое вещество — не катализатор, то его нужно брать в большом избытке по сравнению с индикаторным веществом.

Скорость реакции находят опытным путем или из калибровочного графика, выражающего зависимость концентрации от скорости реакции. Скорость реакции измеряют титриметрическим, фотометрическим, полярографическим, потенциометрическим методами. Для определения веществ используют каталитические процессы. Кинетические методы анализа обладают высокой чувствительностью. Например, можно определить 0,0001 мкг железа, 0,00001 мкг марганца, 0,01 мкг ртути, 0,01 мкг свинца.



# Часть вторая

## КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОЛУМИКРОАНАЛИЗ

### Глава VI

#### МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

#### § 36. Особенности полумикроанализа

В полумикроанализе реакции проводят с малыми количествами вещества, что сокращает продолжительность анализа, уменьшает расход реактивов, электроэнергии. При этом используется специальная лабораторная посуда. Реакции выполняют в пробирках диаметром 10 мм, емкостью 2—4 мл (рис. 11), на часовых стеклах, фарфоровых пластинках. Соответственно уменьшенные размеры имеют тигли, выпарительные чашки, промывалки. Пипетки имеют форму и размеры, ука-

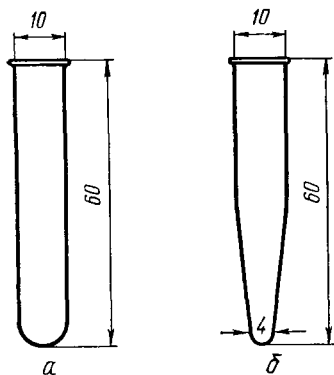


Рис. 11. Пробирки:  
а — полумикро-; б — коническая  
центрифужная

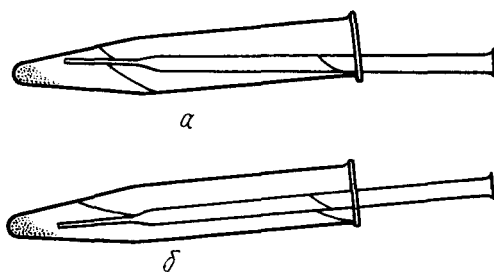


Рис. 12. Отделение центрифугата от осадка:  
а — правильно, б — неправильно

занные на рис. 12. Все реагенты хранят в специальных пробирках емкостью 10—15 мл, снабженных пипеткой (рис. 13). Осадки отделяют от раствора центрифугированием в конических пробирках (рис. 11); применяют также приборы для микрофилтрования (рис. 14). Все необходимое оборудование легко разместить на рабочем месте. Качественный полумикроанализ применяют наряду с микрокристаллическим, капельным, дробным и хроматографическим анализами.

Методика и приемы микроанализа и полумикроанализа требуют более точной дозировки реактивов, например по числу капель, большую специфичность реакций и приучают студента к более тщатель-



Рис. 13. Пробирка для хранения реактивов

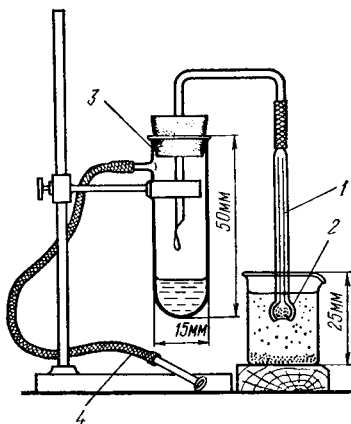


Рис. 14. Прибор для микрофилтрования:

1 — трубка для фильтрования; 2 — расширение в трубке для помещения ватного тампона; 3 — приемник для фильтрата; 4 — каучуковая трубка для отсасывания воздуха

ному выполнению всех операций, сокращают время для осаждения, фильтрования, упаривания (работа с малыми объемами). Это, например, важно для осадков сульфидов металлов, легко окисляющихся на воздухе.

### § 37. Приемы качественного полумикроанализа

Исследуемое вещество может быть твердым или жидким \*. Раствор сразу можно подвергнуть исследованию; твердое вещество необходимо растворить. Процесс растворения описан в § 110.

3—5 капель анализируемого раствора помещают в полумикропробирку и прибавляют пипеткой необходимое число капель реактива-осадителя. Смесь тщательно перемешивают стеклянной микропалочкой. Для лучшей коагуляции осадка содержимое пробирки нагревают на водяной бане (рис. 15) или на бане с постоянным уровнем

\* Качественный анализ газов в программу курса не входит.

воды (рис. 16). Осаждают также в микростакане, микроколбе (рис. 17), на часовом или предметном стекле. Полнота осаждения наблюдается, если прибавление новой капли реактива не вызывает помутнения прозрачного раствора над осадком. Небольшой избыток раствора-осадителя желателен, что уменьшает растворимость осадка в маточном растворе. Избыток осадителя вреден, если возможно комплексообразование (§ 27).

Разделяемая смесь может быть истинным раствором, золем, суспензией или эмульсией. Суспензии и эмульсии разделяют длительным от-

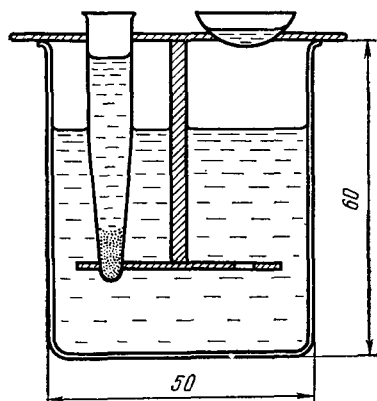


Рис. 15. Водяная микробаня

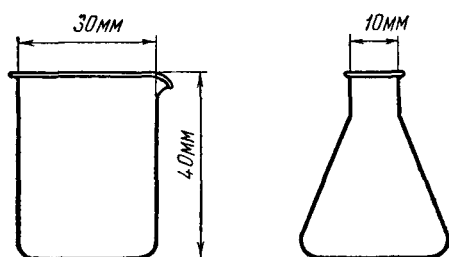


Рис. 17. Микростакан и коническая микроколба

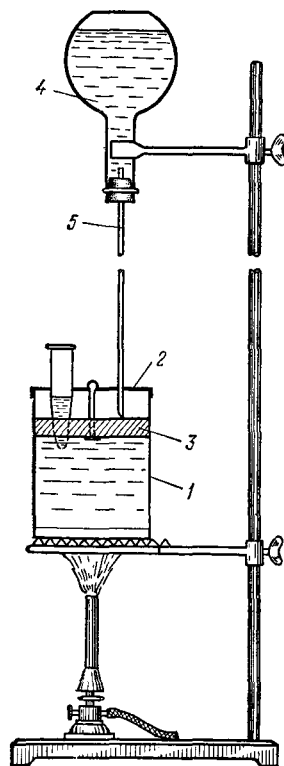


Рис. 16. Водяная микробаня с постоянным уровнем воды:

1 — алюминиевый сосуд;  
2 — крышка; 3 — вкладка с отверстиями для пробирок;  
4 — колба с водой; 5 — стеклянная трубка

стаиванием или центрифугированием. Центрифуга (рис. 18) — прибор, основанный на использовании центробежной силы. Центрифугирование ускоряет разделение. Можно пользоваться ручной или электрической центрифугой (рис. 18 и 19). В гнезда на оси центрифуги помещают две или четыре металлические гильзы, в которые вкладывают центрифужные пробирки. Центробежная сила отбрасывает частицы

осадка ко дну пробирки, где осадок собирается в виде компактного слоя. Чем меньше частицы, тем медленнее они оседают. Хорошо и быстро можно отделить более крупные частицы. Коллоидный раствор пептизированного осадка практически не оседает или оседает очень медленно. Сначала нужно вызвать коагуляцию нагреванием или добавлением электролита. Плотные и кристаллические осадки быстро оседают при 1000 об/мин, студнеобразные уплотняются медленно, для них применяют 2000 об/мин.

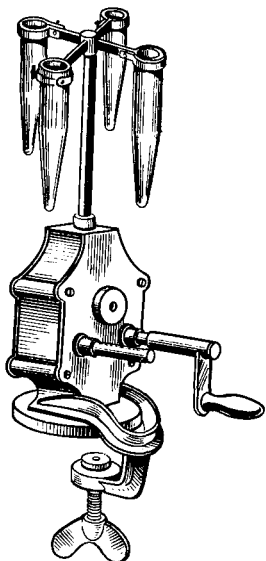


Рис. 18. Ручная центрифуга

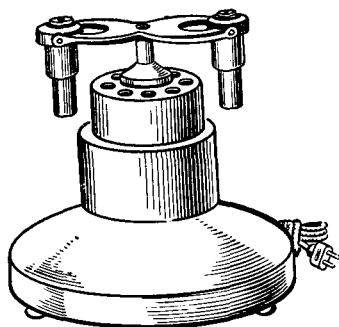


Рис. 19. Электрическая центрифуга

Для правильной работы и предотвращения поломок необходимо, чтобы гильзы при вращении были нагружены равномерно. Поэтому рекомендуется в одну металлическую гильзу помещать коническую пробирку с центрифугируемой жидкостью, а в противоположную гильзу — такую же пробирку, содержащую равный объем воды или раствора.

Электрический ток можно включать (или вращать ручную центрифугу) только после надевания предохранительного кожуха. Ток включают, медленно передвигая ручку реостата. Через 30—60 сек ручку также медленно возвращают в первоначальное положение. Выждав 30 сек (до полной остановки центрифуги), снимают кожух и вынимают пробирки из гильз. Если пробирка раздавливается от действия центробежной силы, то немедленно выключают мотор, вынимают осколки стекла, тщательно промывают водой гильзу и вытирают ее внутренность насухо. После окончания центрифугирования, дождавшись остановки центрифуги (останавливать рукой нельзя), нужно извлечь пробирку из гильзы. Если центрифужная пробирка чистая, то осадок

отлагается на дне плотным слоем. Если осадок находится на стенках пробирки, то она загрязнена. Все пробирки тщательно моют перед началом работы.

Центрифуга имеет специальный кожух, предохраняющий работающего от несчастных случаев. Все части центрифуги должны быть хорошо смазаны, вращаться без стука и дребезжания. Необходим постоянный уход. Если наблюдаются сильный звук, вибрация частей, разогревание центрифуги, ее немедленно выключают и сообщают преподавателю. Пробирки с растворами до вставления в гильзы уравновешивают на технических весах. Для отделения маточного раствора от осадка и для прибавления реактивов применяют микропипетки, которые можно класть только на специальный стеклянный штатив

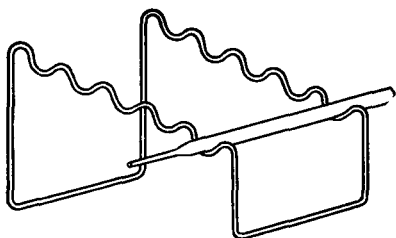


Рис. 20. Штатив для капилляров

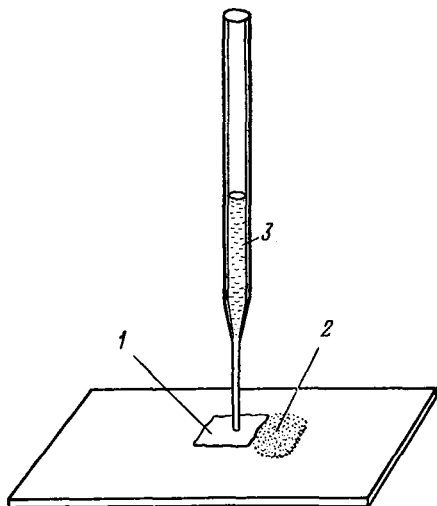


Рис. 21. Микрофильтрация с помощью капилляра:

1 — фильтровальная бумага; 2 — осадок с раствором; 3 — фильтрат в капилляре

(рис. 20). На него кладут и стеклянные палочки для перемешивания растворов. Для каждого раствора и реактива применяют отдельные пипетку и палочку. Их нельзя класть на поверхность стола во избежание загрязнения. Пипетки после употребления сразу помещают в стакан с водой, так как после высыхания их трудно отмыть. Перед употреблением капилляры и пипетки тщательно промывают водой, затем соответствующим реагентом.

Для отделения раствора от осадка погружают капилляр пипетки в центрифужную пробирку и медленно наклоняют пробирку. Капилляр должен опираться на край пробирки (рис. 12). Скорость натекания жидкости в капилляр регулируют наклоном пробирки. Объем жидкости, заполняющей пипетку, зависит от угла наклона капиллярной трубки к поверхности жидкости. Пробирку держат левой рукой и указательным пальцем правой руки медленно приближают капилляр к поверхности осадка, но не ближе, чем на 1 мм. Когда подъем жидкости по капилляру закончится, закрывают верхнее отверстие пипетки пальцем, вынимают ее из пробирки и переносят раствор в другую полумикропробирку. Повторяют это несколько раз, все время

следя, чтобы осадок не попал в пипетку. Так можно отделить практически полностью осадок от раствора. Если осадок частично взмучивается, то повторяют центрифугирование и вновь отделяют раствор от осадка.

Для микрофильтрации, если оно необходимо, применяют специальный прибор (см. рис. 14). В расширение 2 помещают бумажную массу, вату или асбест. Воздух из пробирки 3 отсасывают ртом через каучуковую трубку 4. В пробирку 3 собирают фильтрат. Такой способ применяют, если осадок плохо центрифугируется. Чтобы промыть осадок после отделения маточника, к нему приливают промывную жидкость и снова отсасывают. Так повторяют несколько раз.

Для микрофильтрации 2—3 капли жидкости, содержащей осадок, помещают на стеклянную пластинку, прикладывают к ней кусок фильтровальной бумаги, сложенный вчетверо и смоченный водой. Касаются бумаги концом капиллярной пипетки, и жидкость медленно поднимается по капилляру (см. рис. 21). Процесс можно ускорить, всасывая жидкость в пипетку. Собранный фильтрат переносят пипеткой на другое предметное стекло.

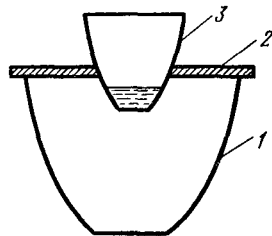


Рис. 22. Воздушная баня:  
1 — тигель; 2 — круглая пластинка с отверстиями; 3 — микротигель с выпариваемым раствором

В полумикроанализе всегда промывают осадок после центрифугирования (или фильтрации) и отделения маточника (центрифугата). В пробирку приливают промывную жидкость, взмучивая осадок. Его перемешивают стеклянной палочкой. Промывную жидкость вновь центрифугируют от осадка. Пипеткой удаляют центрифугат. Эту операцию повторяют несколько раз. Промывая осадок на фильтре, его несколько раз обрабатывают промывной жидкостью, давая каждой порции стечь полностью.

Чтобы избежать разбрызгивания раствора, в конце выпаривания используют воздушную микробаню (рис. 22), составленную из двух тиглей разного размера. Растворы выпаривают на водяной бане в микротигле 3, микрочашке или на часовом стекле. Очень малые количества жидкости выпаривают на предметном стекле, прикасаясь снизу горячей медной проволокой.

### § 38. Чувствительность реакций в качественном анализе

Чувствительность качественной реакции характеризуется величиной обнаруживаемого минимума  $m$ . Обнаруживаемым минимумом называют наименьшее количество вещества, открываемое однозначно. Выражают его в микрограммах.

Чувствительность реакции характеризуется открываемой концентрацией соответствующего вещества или иона в растворе, т. е. степенью разбавления. Тогда наиболее чувствительной будет та реакция, которая позволяет открыть наименьшее количество вещества при наибольшем разбавлении.

Оценить предельное разбавление можно, учтя объем раствора, в котором находится определяемое количество вещества. Например, установлено, что в одной микрокапле (0,001 мл) можно под микроскопом обнаружить 0,35 мкг катионов алюминия по образованию кристаллов алюмоцезиевых квасцов. Предельное разбавление 1 : 2860. Это значит, что можно обнаружить алюминий в микрокапле только в том случае, если она содержит не менее 0,03% катионов алюминия. Однако преимущество этой реакции в том, что ее можно провести под микроскопом в очень малой капле. Такая характеристика реакций в зависимости от объема исследуемого вещества позволяет сравнивать чувствительность микрокристаллоскопических, капельных, пробирочных и других реакций. Предельная концентрация и предельное разбавление характеризуют чувствительность данной реакции. Если предельная концентрация наименьшая, при которой определенный объем раствора еще дает положительную реакцию, то предельное разбавление показывает число миллилитров раствора, содержащего 1 г определяемого вещества и все еще дающего положительную реакцию с применяемым реагентом. *Предельное разбавление* выражается отношением 1 : G, где G — весовое количество растворителя, приходящееся на 1 весовую часть определяемого вещества или иона \* :

$$\frac{1}{G} = \frac{\text{обнаруживаемый минимум (мкг)}}{\text{объем раствора (мл)} \times 10^6} = \frac{m}{V \cdot 10^6}.$$

Здесь V — объем растворителя, который практически можно считать равным объему раствора.

Подставляя соответствующие численные значения из приведенного выше примера микрокристаллоскопического обнаружения алюминия, получаем:

$$\frac{1}{G} = \frac{0,35}{0,001 \cdot 10^6} \approx 1:2860.$$

При микрокристаллоскопических реакциях в формулу нужно подставлять объем раствора, равный 0,001 мл, при капельных реакциях — 0,03 мл и при реакциях в микропробирке — 1 мл. Тогда чувствительность капельной реакции обнаружения алюминия при  $V = 0,03$  мл и  $m = 0,03$  мкг будет равна:

$$\frac{1}{G} = \frac{0,03}{0,03 \cdot 10^6} = 1:10^6.$$

Чувствительность той же реакции, но проводимой в микропробирке (когда  $V = 1,0$  мл и  $m = 0,03$  мкг), равна:

$$\frac{1}{G} = \frac{0,03}{1,0 \cdot 10^6} = 1:3 \cdot 10^7.$$

При концентрациях, близких к предельному разбавлению, реакция может давать как положительный, так и отрицательный результат.

---

\* Если  $1/G$  обозначает предельное разбавление, то  $G = 10^{-pG}$ , и показатель чувствительности можно обозначить:

$$pG = -\lg G = \lg \frac{1}{G}.$$



Это так называемая область ненадежной реакции, когда получаемый результат свидетельствует о пределе возможностей данной реакции.

Уверенно обнаруживаемым минимумом называется такое наименьшее количество искомого иона, при котором реакция, безусловно, удаётся.

Желательно, чтобы чувствительность реакции была возможно выше. Обычно в качественном анализе применяют реакции, обеспечивающие обнаружение иона в пределах разбавления от 1000 до 50 000 000 при обнаруживаемом минимуме от 50 до 0,001 *мкг*. Однако применение в обычном качественном анализе реагентов очень высокой чувствительности, позволяющих обнаруживать, например, 0,01 *мкг* вещества, не всегда целесообразно, так как это может привести к ошибкам в оценке содержания обнаруживаемого вещества в сторону его завышения. Такие высокочувствительные реагенты целесообразно применять только при необходимости обнаруживать следы какого-либо вещества и при условии высокой специфичности реагента.

Чувствительность аналитических реакций в значительной степени зависит от условий их протекания: температуры, кислотности среды, концентрации реагента, времени наблюдения от начала опыта, присутствия посторонних веществ.

Необходимо следить, чтобы при анализе концентрация искомых ионов не уменьшилась вследствие разбавления растворов при фильтровании, промывании и т. д. Обогащения раствора обнаруживаемым ионом можно достичь, извлекая его (в виде какого-либо соединения) подходящим органическим растворителем. Посторонние вещества, находящиеся в растворе, иногда значительно снижают чувствительность реакции.

Обычно указывают допустимые предельные соотношения обнаруживаемого и посторонних ионов, когда достаточная чувствительность реакции еще сохраняется. Например, при реакции на никель с диметилглиоксимом в аммиачной среде предельное разбавление 1 : 3·10<sup>5</sup>. Осадок гидроокисей других катионов снижает предельное разбавление до 1 : 10<sup>4</sup>. Чтобы не мешал ион Fe<sup>2+</sup>, также дающий реакцию с диметилглиоксимом, его окисляют в Fe<sup>3+</sup>.

Чувствительность реакции на никель не изменяется в присутствии Fe<sup>3+</sup>, даже если 2000 весовых частей его приходится на 1 весовую часть Ni<sup>2+</sup>. Катион Cu<sup>2+</sup> при соотношении 10 частей его на 1 часть Ni<sup>2+</sup> всегда мешает обнаружению никеля и заметно снижает чувствительность до 1 : 10<sup>3</sup>. Все остальные катионы не мешают при соотношении 100 частей на 1 часть никеля.

Любая аналитическая реакция требует создания вполне определенных условий, обеспечивающих надежное обнаружение данного иона.

### § 39. Микрористаллоскопический анализ

Микрористаллоскопический анализ предложен Т. Е. Ловицем в 1804 г. Анализ основан на наблюдении под микроскопом характерной формы, цвета и размеров кристаллов химически индивидуального вещества, образующихся на предметном стекле. Кристаллы характер-

ной формы можно получить только при медленном выделении их из маточного раствора и последующем их росте. При быстром выпадении кристаллы достигают малых размеров, поэтому их форму трудно различить. Крупные кристаллы правильной формы выпадают только из разбавленных растворов (рис. 23, а). Это объясняется тем, что в разбавленных растворах образуется мало центров кристаллизации и они сравнительно удалены друг от друга.

Величина частиц осадка зависит от соотношения скорости образования зародышей кристаллизации и скорости ориентации ионов в кристаллической решетке, определяющей образование кристалла. Если скорость образования зародышей кристаллизации велика, то

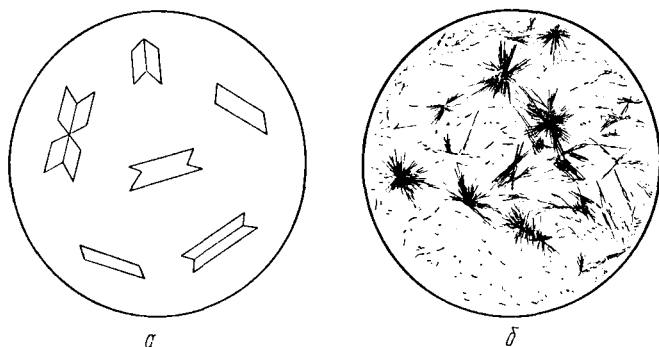


Рис. 23. Кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

а — из разбавленных растворов; б — из концентрированных растворов

образуются мелкие частицы осадка, если же велика скорость ориентации ионов в кристаллической решетке, то образуются крупные кристаллы. Соотношение этих двух скоростей зависит от химического состава ионов и от относительного пересыщения раствора. В очень разбавленных растворах скорость ориентации и рост кристаллов очень малы. В концентрированных растворах скорость образования зародышей кристаллизации очень большая, что обуславливает выделение мелких кристаллов (рис. 23, б). На форму образующихся кристаллов влияют также посторонние вещества, которые присутствуют в растворе и сорбируются на свежих гранях кристаллов. Это задерживает рост отдельных граней и изменяет форму кристалла. Дендриты и кристаллы неправильной формы образуются из сильно пересыщенных растворов и при быстром осаждении. Перекристаллизация позволяет улучшить форму кристаллов и их ограничение.

Растворимость кристаллов обычно увеличивается при нагревании и подкислении растворов, что используют для замедления выделения кристаллов и улучшения их формы. При этом также уменьшается степень пересыщения раствора. Химический состав осадителя может влиять на форму кристаллов. Например, осаждая кальций в виде его оксалата раствором щавелевой кислоты, получают кристаллы, отличающиеся по форме от кристаллов, получаемых при осаждении оксалатом аммония. Получение характерных кристаллов имеет значение для об-

наружения ионов  $\text{Na}^+$  (§ 52),  $\text{K}^+$  (§ 53),  $\text{Mg}^{2+}$  (§ 56),  $\text{Ca}^{2+}$  (§ 58),  $\text{Ba}^{2+}$  (§ 60),  $\text{Ag}^+$  (§ 63),  $\text{Pb}^{2+}$  (§ 65),  $\text{PO}_4^{3-}$  (§ 100),  $\text{As (V)}$  (§ 72),  $\text{ClO}_4^-$  (§ 107).

В микрокристаллоскопии для увеличения растворимости осадка используют комплексообразование. Например, осаждая ионы  $\text{CN}^-$  раствором  $\text{AgNO}_3$ , получают аморфный осадок  $\text{AgCN}$ . Если осаждают раствором нитрата серебра в концентрированной азотной кислоте, то образуются правильной формы кристаллы цианида серебра, так как растворимость  $\text{AgCN}$  в  $\text{HNO}_3$  больше, чем в  $\text{H}_2\text{O}$ ; в результате уменьшается степень пересыщения раствора. Аналогично азотная кислота влияет на образование крупных кристаллов сульфата свинца и бихромата серебра, так же как и уксусная кислота. Вследствие комплексообразования вместо кристаллов хлорида свинца могут образоваться в солянокислой среде кристаллы  $\text{KPbCl}_3$  в присутствии  $\text{KCl}$ .

О составе вещества делают заключения по форме, окраске и величине кристаллов осадка. Например, о присутствии калия, меди и свинца можно судить по образованию характерных черно-коричневых кубических кристаллов  $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_3)_6$ . Чувствительность реакции 0,2 мкг в 1 мл. Для надежного обнаружения того или иного иона необходимо получить осадок, способный хорошо кристаллизироваться, образуя кристаллы характерных формы и цвета.

Микрокристаллоскопическая реакция должна быть специфичной, чтобы можно было уверенно при оптимальных условиях по форме и цвету кристаллов отличить одно вещество от всех других. Найдены групповые реактивы, которые, давая осадки с рядом ионов и соединений, с данным конкретным веществом образуют кристаллический осадок, характерный только для него. Например, 0,5%-ный раствор пикриновой кислоты дает характерные кристаллические осадки более чем с 20 различными алкалоидами. В каждом конкретном случае характерные признаки такого осадка позволяют отличить данный алкалоид от всех других. Кристаллы, образуемые атропином с пикриновой кислотой, не похожи на кристаллы морфина с ней. Всегда нужно стараться применять такой реагент, который позволяет получить наиболее характерные кристаллы с определяемым веществом.

#### § 40. Техника микрокристаллоскопического анализа

Микрокристаллоскопический анализ проводят на предметном стекле, помещаемом на столике микроскопа. Можно использовать биологический микроскоп с увеличением в 50—200 раз. Работа с микроскопом требует аккуратности и внимания. Все реакции проводят на предметных стеклах  $25 \times 75$  мм. Для нагревания лучше применять стекла  $10 \times 75$  мм. Предельная толщина предметного стекла 0,6—0,8 мм; более толстые стекла трескаются при нагревании. Предметные стекла моют мягкой губкой, пропитанной мыльной пеной, затем водопроводной и дистиллированной водой. Сушат стекла в вертикальном положении, защищая от пыли, или вытирают чистой тряпкой. Реактив и испытуемый раствор наносят капиллярными пипетками. Диаметр капли 2 мм, объем 1—2 мм<sup>3</sup>. В маленьких каплях растворитель более быстро испа-

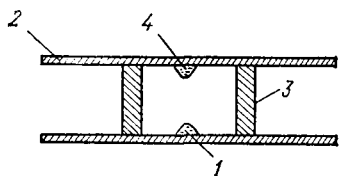


Рис. 24. Газовая микрокамера:  
1 и 2 — предметные стекла; 3 — стек-  
лянное кольцо; 4 — капля исследуе-  
мого раствора, выделяющего газ

руется, что повышает концентрацию. Для замедления кристаллообразования капли реагента и анализируемого раствора помещают рядом на предметное стекло и соединяют их стеклянной нитью или волокном ваты. Хорошо образованные кристаллы обычно выпадают по краям капли. При заполнении капилляров раствор сам всасывается под действием капиллярных сил. Из капилляра раствор в виде капли должен наноситься на поверхность предметного стек-

ла под действием ее веса и при соприкосновении с поверхностью стекла. Перемешивают содержимое капель, наносят мелкие крупинки и кристаллики реактивов стеклянными палочками длиной 100 мм и диаметром 0,3—0,5 мм (с оттянутым концом).

Для обнаружения газов и работы с легко испаряющимися и газообразными реагентами применяют газовую микрокамеру (рис. 24). Она состоит из стеклянного кольца, пришлифованного к двум стеклянным пластинкам или двум предметным стеклам. Края кольца можно смазать вазелином. Эту камеру применяют в работе с аммиаком, мышьяковистым водородом, сероводородом, двуокисью углерода, окислами азота. В качестве газовой камеры используют микротигель, закрытый предметным стеклом, или коническую пробирку с пробкой (рис. 25). На предметных стеклах можно также нагревать, выпаривать, прокалывать, пользуясь газовой или спиртовой микроргорелкой. В обычной спиртовой горелке высоту пламени уменьшают до 10 мм.



Рис. 25. При-  
бор для об-  
наружения  
газов, вы-  
деляющихся  
при реакции

## § 41. Систематический и дробный анализы

*Систематический химический анализ* исследуемого образца состоит в последовательном разделении сложной смеси веществ на отдельные группы веществ, осаждаемых определенными групповыми реактивами. В свою очередь вещества в пределах каждой группы вновь разделяют на меньшие группы (подгруппы), в которых затем обнаруживают в известной последовательности отдельные вещества (ионы) по характерным для них реакциям. Чтобы доказать присутствие данного вещества (иона), нужно удалить все другие ионы, мешающие реакции. Для подразделения ионов на группы применяют или осаждение в виде малорастворимых соединений, или восстановление ионов металлами, или избирательную адсорбцию.

В противоположность систематическому анализу *дробный анализ* Н. А. Тананаева позволяет с помощью характерной реакции обнаружить какой-либо ион в присутствии других ионов. Дробное обнаружение ионов без разделения на аналитические группы возможно вследствие маскировки мешающих ионов соответствующими реактивами.

Это повышает специфичность применяемых реакций. Для маскировки мешающие вещества переводят в прочные комплексные соединения с маскирующим реагентом, мало растворимые или недиссоциирующие соединения или изменяют рН раствора, или применяют сложную смесь реагентов. Дробный метод исключает применение сероводорода и значительно ускоряет анализ. Особенно удобен дробный анализ в том случае, когда нужно обнаружить несколько (не более пяти) различных ионов в их смеси. Дробные реакции позволяют оценить на глаз количество присутствующего иона (очень много, много, мало, следы). Количество присутствующего иона находят по объему выделившегося осадка или по интенсивности окраски раствора после действия на испытуемый раствор соответствующим реагентом.

Обнаружение каждого иона проводят в два приема: сначала специальными реакциями осаждают все мешающие ионы, после чего исследуют фильтрат на присутствие искомого иона, применяя специфическую реакцию.

В условиях аптеки или заводской лаборатории часто требуется обнаружить только один или несколько элементов из большого числа присутствующих в исследуемом образце. Например, обнаружить только кальций или только свинец можно за 10 мин при наличии 10 мл испытуемого раствора.

Так как дробные реакции выполняются очень быстро, то целесообразно искомым элемент обнаруживать последовательно разными реакциями, чтобы иметь полную уверенность в его присутствии. Чтобы выполнить дробные реакции на ионы, необходимо приготовить дополнительные растворы, не содержащие обнаруживаемого иона — для проверки правильности полученных результатов.

Деление всех катионов на пять аналитических групп и групповые подразделения на нерастворимые хлориды и сульфаты, а также на амфотерные и неамфотерные гидроксиды сохраняет свое значение и в дробном анализе.

Ф. М. Шемякиным было показано, что бессероводородный анализ катионов по С. Д. Бескову и дробный анализ по Н. А. Тананаеву закономерно укладываются в периодическую систему.

Преимущество дробного метода — возможность более широкого применения наиболее современных реакций катионов и анионов с органическими реагентами и методов экстракционного анализа.

Н. А. Тананаев в 1943 г. теоретически обосновал дробный метод анализа для рядов малорастворимых соединений — гидроксидов, сульфидов, оксалатов, хроматов, солей серебра и свинца и других рядов, в которых соединения расположены в порядке уменьшения их растворимости в воде (при одной и той же температуре). Согласно правилу рядов выделение ионов из раствора в осадок производится действием другого аналогичного по составу осадка, который обладает большим приведенным произведением растворимости (см. ниже).

На основании этого правила можно селективно осаждают заданные ионы в присутствии ряда других ионов и выделять для дробного открытия тот или иной ион. Кроме того, Тананаев указал, что существует обширный класс реакций, в которых твердой фазой является

погруженный в раствор металл. Металл  $Me_1$ , действуя на раствор соответствующей соли металла  $Me_2$ , переходит в раствор и вытесняет металл  $Me_2$ , например железо вытесняет медь из растворов ее солей.

По Тананаеву, во всех реакциях, где участвует твердая фаза, процесс регулируется величиной  $L_p$ . В случае металлов нужно принимать во внимание их нормальные потенциалы. Ряд напряжений можно сопоставить с рядом  $L_p$ . Однако в ряду напряжений взаимодействие объясняется окислительно-восстановительными процессами, а в ряду  $L_p$  — ионообменными реакциями. Каждый предыдущий член ряда напряжений, действуя на следующий за ним член ряда, взятый в виде соли, восстанавливает его до металла, который выделяется в осадок, а металл-восстановитель переходит в раствор.

Так как кислоты представляют соли гидроксония, то растворение металлов в кислотах представляет частный случай этого правила рядов: вытесняется водород. Однако кислоты переводят осадок в раствор целиком (вследствие необратимости реакции), а соли металлов переводят в раствор или катион, или анион. Это позволяет проводить селективное растворение. Например, сульфат свинца растворяется в растворе карбоната натрия, вытесняя сульфат-ион в раствор. При взаимодействии осадка сульфата свинца с цинком выделяется свободный свинец и сульфат-ион переходит в раствор. Карбонат свинца легко растворим в кислотах. При этом  $Pb^{2+}$  и сульфат-ион переходят в раствор. Если же растворять осадок сульфида свинца (II) действием раствора нитрата серебра, то сульфид-ион осаждается ионом серебра, а катион свинца переходит в раствор. Применяя реакции комплексообразования, можно растворять соли, не растворимые в кислотах; например, сульфид мышьяка (III) растворяется в растворе сульфида натрия, образуя тиоарсенит натрия. Осадок хлорида серебра при взаимодействии с раствором сульфида натрия превращается в менее растворимый сульфид серебра.

Используя правило рядов Н. А. Тананаева, можно соли различных металлов с одним и тем же анионом или соли одного металла с различными анионами расположить в определенные ряды растворимости. Приводим пример таких рядов:

Гидроокиси	Сульфиды	Соли свинца (II)
Гидроокись кадмия	Сульфид марганца (II)	Хлорид
» магния	» железа (II)	Фторид
» никеля (II)	» цинка	Иодид
» кобальта (II)	» никеля (II)	Сульфат
» серебра	» кобальта (II)	Оксалат
» свинца (II)	» свинца (II)	Иодат
» меди (II)	» кадмия	Карбонат
» железа (II)	» висмута	Хромат
	» меди (II)	Фосфат
	» серебра	Гидроокись
	» ртути (II)	Сульфид

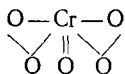
Растворимость по этим рядам уменьшается сверху вниз. При взаимодействии гидроокиси магния с растворимыми солями различных металлов осаждаются их гидроокиси, а ионы магния переходят в раствор. Этим пользуются для дробного обнаружения катионов магния.



Правило рядов Тананаева позволяет предсказать ряд химических реакций, разработать селективные, дробные методы идентификации различных катионов и анионов, во многих случаях разделить и количественно определить ионы химических элементов. Этим путем можно легко выделить различные примеси из анализируемых растворов; например, ионы меди можно отделить от ионов кадмия действием сульфида свинца (II) в присутствии серной кислоты. Правило рядов было применено также к 8-оксихинолинатам, карбаминатам, дитизонатам металлов.

А. Х. Баталин в 1949 г. систематизировал возможности маскировки ионов для дробного анализа. Он подразделил маскирующие вещества на следующие группы: 1) образующие комплексы, например тарtrat-ионы. Они образуют комплексы со свинцом или медью; 2) мало диссоциированные соединения; 3) отрицательные катализаторы; 4) резко изменяющие pH; 5) окислители или восстановители; например, железо (II) мешает обнаружению никеля; его окисляют до железа (III).

Экстракция повышает чувствительность и избирательность дробного анализа. Например, катионы свинца (II) можно экстрагировать хлороформом или четыреххлористым углеродом в виде дитизоната карминово-красного цвета; хром экстрагируют этилацетатом в виде синего перекисного соединения хрома (VI)



Приведем пример дробного обнаружения катионов кальция. Лучше всего его обнаружить в виде оксалата. В этом случае алюминий, хром, марганец, железо и другие катионы маскируются в виде комплексных оксалатов, легко растворимых в воде. Некоторые катионы тяжелых металлов — серебро, сурьма, ртуть, свинец, висмут не дают растворимых оксалатных комплексов, но осаждаются металлическим цинком. В раствор переходит ион цинка, не мешающий реакции на кальций и образующий комплексный оксалат. Стронций и барий не мешают реакции, так как осаждаются в виде сульфатов; растворимость сульфата кальция 2,5 г/л, что позволяет уверенно обнаружить кальций в фильтрате в виде оксалата кальция после осаждения мешающих катионов.

## § 42. Капельный метод анализа

Капельный анализ — метод качественного анализа неорганических или органических веществ, в котором взаимодействуют капли анализируемого раствора и капли реагента. Реакции выполняют на фильтровальной бумаге или капельной пластинке. Капельный метод относится к микроанализу, так как позволяет исследовать малые количества вещества (капли объемом 0,01, 0,001 мл); это предел объема, видимого невооруженным глазом. Малые объемы растворов требуют особой техники работы и специальной аппаратуры. Капельные реакции характерны, отчетливы, чувствительны, легко выполнимы. Часто капельным анализом называют совокупность микрохимических методов ана-



лиза, выполняемых без микроскопа. Он позволяет анализировать малое, но хорошо видимое глазом количество вещества, соответствующее объему капли средних размеров. Метод такого анализа разработан в 1920 г. Н. А. Тананаевым и независимо от него Ф. Файглем. При капельном анализе каплю реагента приводят в соприкосновение с каплей испытуемого раствора для получения окрашенного пятна, указывающего на присутствие ионов искомого элемента. Метод применяют для идентификации веществ, контроля их чистоты, в клинических и биохимических исследованиях.

Капельные реакции выполняют на фильтровальной бумаге или на пористой фарфоровой пластинке, что обеспечивает удобство и простоту работы. Широко применяются бумаги, которые пропитаны различными реактивами, дающими цветные реакции с анализируемыми веществами.

В капиллярных порах бумаги или фарфора анализируемая смесь разделяется как и в хроматографии, однако не столь полно. Поэтому различные ионы с одним реагентом дают иногда последовательно расположенные различно окрашенные кольца, по цвету и положению которых на бумаге можно судить о присутствии тех или иных ионов в анализируемом образце. Таким образом, на одном куске бумаги или пористой пластинке можно обнаружить несколько ионов одним реагентом, например 8-оксихинолином.

Специфичность реакций можно повысить, маскируя мешающие ионы соответствующими реагентами. Для маскировки применяют комплексообразующие вещества или изменяют рН раствора. Важное значение имеет предельное отношение количества обнаруживаемого иона к предельным количествам мешающих ионов. Предельные отношения для ионов различного состава, например  $Mg^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , различны по отношению, например, к иону  $K^+$ . Иногда менее чувствительный реагент, но обладающий большим предельным отношением, на практике более удобен. Например, щелочноземельные металлы не мешают обнаружению ионов серебра метил-*n*-аминофенолсульфатом (метолом) при предельном отношении 3000 : 1.

Ф. Файгл широко использовал в капельном анализе органические реагенты. Разработан капельный анализ органических веществ. В капельном анализе не применяют сероводорода. Его проводят четырьмя способами: 1) наложение одна на другую капль реагента и исследуемого раствора; 2) нанесение капль образца на реактивную бумагу; 3) нанесение реактива на поверхность образца (бесстружковый метод); 4) выделение газов с их последующим воздействием на реактивную бумагу или на каплю реагента. В этом анализе пользуются специальными приемами осаждения, фильтрования и промывания осадков в толще фильтровальной бумаги.

Многие капельные реакции протекают на поверхности или в ограниченном объеме реагирующих веществ, в то время как обычные реакции протекают во всем объеме реакционной смеси, что снижает их чувствительность.

При капельном методе удачно используются капиллярные и поверхностные явления в пористых телах. Еще в 1860 г. Шёнбейн и Гоппель-средер использовали капиллярные свойства бумаги для капиллярного

анализа смесей красителей и лекарств. Влажная зона продвигается по бумаге впереди растворенных зон анализируемых веществ, которые отстают на разные расстояния от фронта влажной зоны. Так получается *зона отставания* (Ф. М. Шемякин, 1928).

Если нанести на поверхность бумаги каплю раствора окрашенного вещества, то центр получающегося пятна окрашивается, а периферия остается бесцветной. Это объясняется сорбцией растворенного вещества на стенках капилляров в толще бумаги. Чем сильнее удерживается вещество, тем меньше диаметр окрашенного участка (рис. 26) по сравнению с диаметром всего пятна. Это свидетельствует об отставании фронта растворенного вещества от фронта растворителя. То же наблюдается при нанесении на поверхность бумаги каплю коллоиднорастворенных веществ \* или каплю, содержащих взвесь осадка. Малорастворимые осадки, частично впитываясь в поверхность бумаги, сразу же задерживаются в центре пятна, а раствор диффундирует к периферии.

Существенное преимущество капельных реакций на фильтровальной бумаге — возможность обогащения центра пятна продуктами реакции вследствие избирательного их поглощения бумагой. Поэтому капельные реакции более чувствительны, чем пробирочные. Например, в пробирочном опыте ион  $\text{Fe}^{3+}$  можно обнаружить железистосинеродистым калием  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при предельном разбавлении 1 : 400 000, а в капельном анализе — при разбавлении 1 : 700 000. Образование диметилглиоксимата никеля (II) в пробирочном опыте заметно при предельной концентрации 1 : 700 000, а в капельном — 1 : 3 000 000.

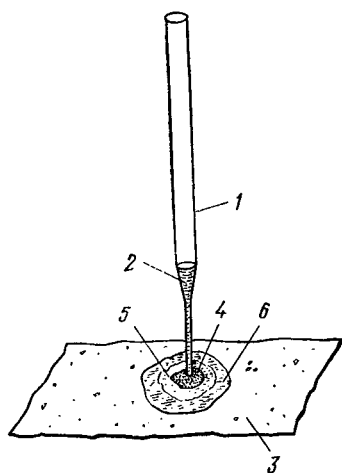


Рис. 26. Капельные реакции на фильтровальной бумаге:

1 — капилляр; 2 — реагент; 3 — фильтровальная бумага; 4 — цветное пятно или осадок; 5 — раствор (фильтрат); 6 — вода

#### § 43. Выполнение капельного анализа

На фильтровальную бумагу наносят каплю испытуемого раствора или действуют испытуемым газом. Если поместить рядом капли кислоты и щелочи, то при растекании можно в месте их соприкосновения создать любой pH раствора. В месте с оптимальным значением pH произойдет нужная реакция на обнаруживаемый ион. Если приготовить фильтровальную бумагу  $4 \times 4$  см с нанесенными кольцеобразными парафиновыми зонами, пропитывающими бумагу, то это ограничивает

\* Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михалев. Физико-химические периодические процессы. Изд. АН СССР, 1938.

распространение капли по бумаге (ограничивает площадь растекания капли), что удобно в капельной колориметрии.

Ионы в капельном анализе обнаруживают по образованию характерных окрашенных пятен на фильтровальной бумаге. Предварительно на бумагу наносят микропипеткой каплю реагента объемом 0,01 мл, дают ей впитаться, и в центр влажного пятна помещают каплю анализируемого раствора (0,002—0,005 мл). Присутствие искомого иона доказывается образованием окрашенного в характерный цвет пятна или кольца. Например, KI с ионом  $\text{Hg}^{2+}$  образует красно-оранжевое пятно или кольцо  $\text{HgI}_2$ . Железистосинеродистый калий с  $\text{Fe}^{3+}$  образует синее пятно берлинской лазури.

При действии на бумагу, пропитанную определенным реактивом, обнаруживаемые ионы в испытуемом растворе взаимодействуют с реактивом и осаждаются, а не взаимодействующие с ним передвигаются к периферии пятна, где могут быть также обнаружены соответствующими реактивами. Например, если бумага пропитана железистосинеродистым калием и на нее нанесен раствор, содержащий смесь ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , то железо останется в центре пятна в виде берлинской лазури, а катионы алюминия перемещаются на периферию пятна, где могут быть обнаружены ализарином С или алюминоном. На бумаге, пропитанной реактивами, взаимодействующими с несколькими ионами, возможно обнаружить каждый из них по образованию отдельных характерно окрашенных концентрических колец. Наименее растворимые осадки находятся в центре пятна.

Для повышения отчетливости капельных реакций на фильтровальной бумаге необходимо, чтобы пятно образовалось при свободном истечении жидкости из капилляра, а не при падении капли на бумагу. Для этого концом капилляра слегка прикасаются к бумаге. Пятно не должно превышать 2—3 мм в диаметре. Размер пятна зависит от времени соприкосновения капилляра с бумагой и от его диаметра. Если бумага не впитывает всей нанесенной на нее жидкости, то отчетливость реакции уменьшается. Важна округлая форма пятна.

Нанося пятно, бумагу держат на весу горизонтально. Если пятна с испытуемым раствором коснутся капилляром, то испытуемый раствор может попасть в реагент. Поэтому перед повторным погружением капилляра в капельницу с реактивом кончик капилляра очищают, прикасаясь к чистой фильтровальной бумаге. Капли можно наносить на бумагу также стеклянными палочками с закругленным концом. Объем капли зависит от диаметра палочки. Для повышения чувствительности реакций капли испытуемого раствора последовательно наносят друг на друга. Для этого на фильтровальную бумагу помещают каплю реактива; после того как она впитается, на то же место наносят 0,01 мл испытуемого раствора, затем вновь каплю реактива, вновь каплю испытуемого раствора и так до пяти раз. Полученные осадки наслаиваются друг на друга, что обеспечивает более интенсивную окраску осадка.

Если анализируют сложную смесь, то действием соответствующих реактивов, наносимых в центре пятна, можно обнаруживаемые ионы передвинуть к периферии пятна, а в центре задержать мешающие ионы.

Тогда обнаруживаемые ионы образуют с соответствующими реагентами окрашенные кольца, окаймляющие центральное пятно, бесцветное или окрашенное.

Если полоску бумаги для проведения реакции нужно подогреть, то делают это в сушильном шкафу или держат над пламенем микроргорелки (избегать соприкосновения с пламенем!).

#### **§ 44. Реакции между твердыми веществами в качественном анализе**

Метод предложен Д. И. Менделеевым (1907) и Ф. М. Флавицким. Для ускорения реакций между твердыми веществами их тщательно измельчают. Например, растирая порошки металлического серебра и серы, получают черный порошок сульфида серебра. Если же растереть в ступке основной карбонат меди, он разложится на воду, газообразную двуокись углерода и черную окись меди (сине-зеленый порошок становится черным). Твердый нитрат свинца при растирании с сульфидом натрия чернеет, так как образуется черный сульфид свинца и нитрат натрия. Можно получить синий комплексный роданид кобальта и калия, красный роданид железа, растирая твердые соли кобальта или железа с роданидом калия.

В этих случаях происходят обменные реакции. Некоторое небольшое количество воды всегда присутствует, поглощаясь из воздуха, что благоприятствует протеканию обменных реакций. Получению интенсивно окрашенных соединений способствует предельно концентрированное состояние реагирующих твердых веществ в порошкообразном виде. Растирание твердых веществ исключает приемы систематического анализа (осаждение, фильтрование, промывание). Однако маскирование сопутствующих элементов применяется. Например, для обнаружения кобальта в присутствии железа (III) роданидом калия можно образующийся роданид железа разрушить тиосульфатом натрия, переводя  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ , после чего вместо красно-бурой появляется синяя окраска комплекса кобальта (II).

Между твердыми веществами протекают реакции, которые в растворах не наблюдаются. Например, в смеси твердых солей железа (III) и железа (II) можно обнаружить первое железистосинеродистым калием и второе — железосинеродистым калием, растирая отдельные порции анализируемой смеси с указанными реагентами.

Реакции между твердыми веществами относятся к дробному методу анализа. Никель в его силикате можно обнаружить растиранием с порошком диметилглиоксима; олово, сурьму и висмут обнаруживают, растирая их соединения с диметилглиоксимом; в растворах же такие реакции не наблюдаются.

Реакциям в твердой фазе благоприятствуют ионные решетки взаимодействующих веществ, механическое растирание, сцепление на поверхностях соприкосновения, присутствие паров воды. Ряд реакций, например между окисью кальция и двуокисью кремния, карбонатом бария и двуокисью кремния, карбонатом кальция и молибденовым ангидридом, значительно ускоряется в присутствии паров воды.

Установлено образование на зернах порошков тонкой гидратной пленки насыщенного раствора реагирующих веществ. Реакции между твердыми веществами очень чувствительны. Например, железо (II) можно обнаруживать железосинеродистым калием при предельной концентрации 1 : 150 000, медь (II) — смесью хлорида аммония и окиси кальция при 1 : 80 000, олово (II) — диметилглиоксимом при 1 : 400 000.

Практическое применение находят реакции взаимного обмена, редоксреакции, реакции комплексообразования, нейтрализации (например, сульфида свинца с гидросульфидом калия). Интересно взаимодействие порошка магния с кристаллогидратами солей, сопровождающееся выделением водорода, например реакция  $\text{Mg}$  с  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Реакциям между твердыми веществами благоприятствуют нагревание, тесный контакт порошков, максимальная степень измельчения веществ, сдавливание. Для качественного анализа можно применять только те реакции, в которых образуются ярко окрашенные продукты.

Для реакций между порошками П. И. Воскресенский рекомендует пользоваться фарфоровым тиглем или крышкой от тигля. Растирают смесь оплавленной стеклянной палочкой длиной 6—7 см, диаметром 0,6—0,7 см. Нагревают при необходимости на водяной или воздушной бане. Можно растирать на куске бумаги деревянной лопаточкой (Ф. М. Флавицкий).

Методом растирания можно обнаруживать и анионы. Например, бромид-ион при растирании с сульфатом меди дает красно-бурую окраску; роданид-ион в тех же условиях дает фиолетово-черную окраску.

Рекомендуется помещать один-два кристаллика анализируемого вещества и реактива рядом на дно тигля, затем осторожно растирать и перемешивать их стеклянной палочкой. Растирают несколько секунд до получения требуемого окрашивания. Длительное растирание может помешать наблюдению четкой окраски. Появлению окраски в ряде случаев способствует влага из воздуха, дополнительное увлажнение дыханием или микрочапелей воды (0,005 мл).

## § 45. Хроматографический анализ

Хроматографический анализ, предложенный в 1903 г. М. С. Цветом, — физико-химический метод разделения компонентов сложной смеси, основанный на использовании сорбции молекул и ионов из растворов и газов твердыми сорбентами или жидкостями (на носителе) в динамических условиях. Вместе с гравиметрическим анализом и экстракцией хроматография принадлежит к методам фазового анализа.

Чаще всего хроматографически разделяют сложную смесь на компоненты, пропуская поток газов и паров или смесь жидкостей и растворов через хроматографическую колонку, наполненную зерненым сорбентом в виде слоя определенной толщины.

Хроматографическое разделение смеси состоит в пространственно различном распределении каждого ее компонента между двумя фазами и последующем полном разделении компонентов путем промывания колонки (Ф. М. Шемякин, 1953). Причина разделения — различие во взаимодействии каждого компонента смеси с сорбентом или жид-

костью на носителе, или раствором осадителя, или комплексообразующего вещества на носителе.

Различают четыре основных вида хроматографического метода анализа:

1. Адсорбционная хроматография, подразделяемая на газо-адсорбционную и адсорбционную из растворов. Взаимодействие адсорбента с адсорбатом \* осуществляется молекулярными силами. Разделение компонентов смеси объясняется различием во взаимодействии их молекул (в зависимости от состава и строения) с поверхностью зерен адсорбента, например активированного угля или силикагеля (рис. 27).

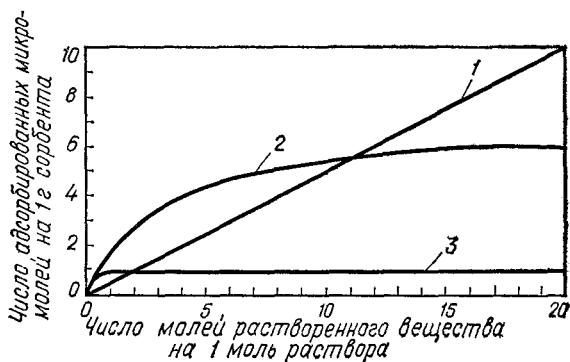


Рис. 27. Изотермы адсорбции:

1 — линейная; 2 — Лэнгмюра; 3 — ионного обмена

Адсорбционная хроматография по методу М. С. Цвета позволяет разделять смеси органических веществ (природные или синтетические красители, витамины, антибиотики, алкалоиды), растворенных в органических растворителях (петролейный эфир, углеводороды), но неприменима для разделения смесей электролитов (рис. 28).

2. Распределительная хроматография, подразделяемая на газожидкостную и хроматографию из растворов. Взаимодействие осуществляется молекулярными силами. Разделение происходит вследствие различия коэффициентов распределения отдельных компонентов между подвижной и неподвижной фазами. Неподвижная фаза — жидкость или вода на носителе.

3. Ионообменная хроматография, использующая ионообменные реакции между сорбентом-ионитом и раствором. Разделение происходит вследствие различия констант ионного обмена для разделяемых веществ по отношению к синтетическим или природным ионитам (неорганическим или органическим, твердым или жидким).

В 1937 г. Г. М. Шваб получил проявленные хроматограммы из водных растворов солей  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  на колонках из порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 29). В 1947 г. Е. Н. Гапон, Ф. М. Шемякин, Т. Б. Гапон получили хроматограммы катионов на колонках из порошка перму-

\* Адсорбат — поглощаемое вещество.



тита, связали хроматографическое разделение ионов с ионным обменом. Ими был разработан новый метод качественного анализа смесей электролитов, названный ионообменной хроматографией. Частичное разделение смесей ионов в толще фильтровальной бумаги было использовано Н. А. Тананаевым и Ф. Файглем в методе капельного анализа.

4. **Осадочная хроматография**, использующая ионные реакции осаждения веществ с различной растворимостью. Первым выпадает наименее растворимое вещество, за ним последовательно осаждаются другие вещества в порядке возрастания их растворимости. Осадитель в колонке помещается на носителе, например на окиси алюминия, пермутите (Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, 1948).

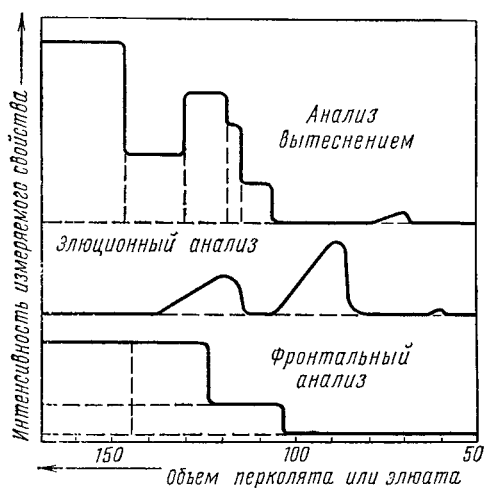


Рис. 28. Кривые хроматографического разделения

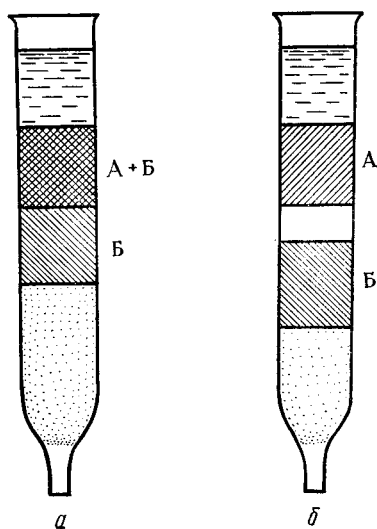


Рис. 29. Хроматограммы:  
а — первичная; б — промытая

Осадочная хроматография вместе с комплексообразовательной и редоксхроматографией принадлежат к методам хемихроматографии.

По оформлению хроматографию можно подразделить на колоночную и тонкослойную. Колонки сорбента могут состоять из активированного угля, хроматографической окиси алюминия, пермутита, силикагеля, целлюлозы, ионообменных смол (катиониты и аниониты). Разделяемая смесь перемещается в колонке или сверху вниз, или снизу вверх (нисходящая хроматография, восходящая хроматография). В качестве сорбента или носителя используют бумагу, тонкие слои окиси алюминия, силикагеля, геля желатина. Тонкослойная хроматография, впервые предложенная Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер (1937).

При хроматографировании на бумаге и в тонких слоях порошков и геля разделяемые вещества распространяются от центра нанесенной



капли к периферии. Такой способ можно назвать радиальной, или круговой, хроматографией. Хроматографию на бумаге и тонкослойную можно также проводить по способам нисходящей или восходящей хроматографии.

Основная задача хроматографического анализа — получить хроматограмму, состоящую из серии полос, каждая из которых содержит индивидуальное вещество-компонент разделяемой смеси (рис. 30). При неполном разделении получается не полоса, а зона, которая мо-

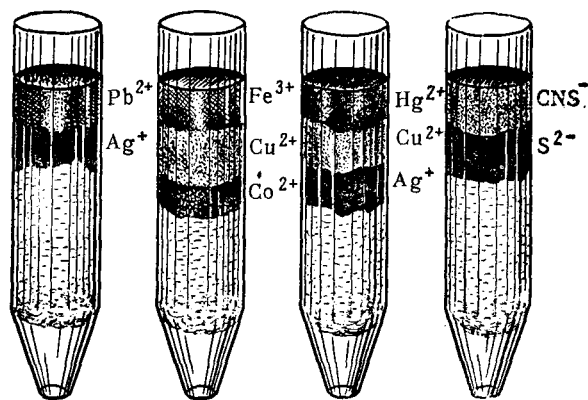


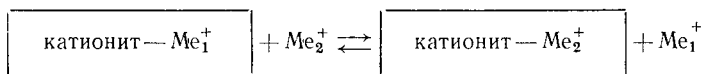
Рис. 30. Осаждение катионов и анионов на окиси алюминия

жет содержать два или несколько компонентов. Полосы и зоны расположены в толще слоя адсорбента, ионита, бумаги, геля по направлению движения потока разделяемой смеси.

Как показал М. С. Цвет, первичная (фронтальная) хроматограмма обычно содержит зоны и получается фильтрацией анализируемой смеси через колонку или слой сорбента, ионита или носителя. В первичной хроматограмме не достигается полное разделение веществ. Чтобы обеспечить полное разделение компонентов смеси, нужно первичную хроматограмму промыть, или проявить (термин М. С. Цвета), чистым растворителем, например водой, петролевым эфиром или смесью растворителей с заданным рН, например бутиловым спиртом в смеси с уксусной кислотой и насыщенным водой. Как видно на рис. 29, верхняя зона в первичной хроматограмме содержит неразделенные компоненты А и Б, нижняя — только компонент Б, в промытой же хроматограмме — две полосы чистых веществ А и Б.

В ионообменной хроматографии применяют особые сорбенты — природные и синтетические иониты. Различают два вида ионитов: катиониты и аниониты. Катиониты — нерастворимые поликислоты. В их состав входят функциональные группы кислотного характера (сульфогруппа, карбоксильная группа, оксигруппа). Эти группы заряжены отрицательно и способны удерживать катионы гидроксония

и металлов. Катиониты — высокополимерные соединения. Ионный обмен происходит по схеме (рис. 31)



или по более сложной схеме для многовалентных катионов. Катиониты способны обменивать содержащиеся в них катионы на катионы из раствора электролита, приводимого в соприкосновение с зернами катионита в колонке (рис. 32).

Аниониты — нерастворимые полиоснования. В их состав входят функциональные группы, содержащие азот (аминогруппа  $-\text{NH}_2$ , иминогруппа  $=\text{NH}$ , третичный азот  $\equiv\text{N}$  и замещенные сильнооснов-

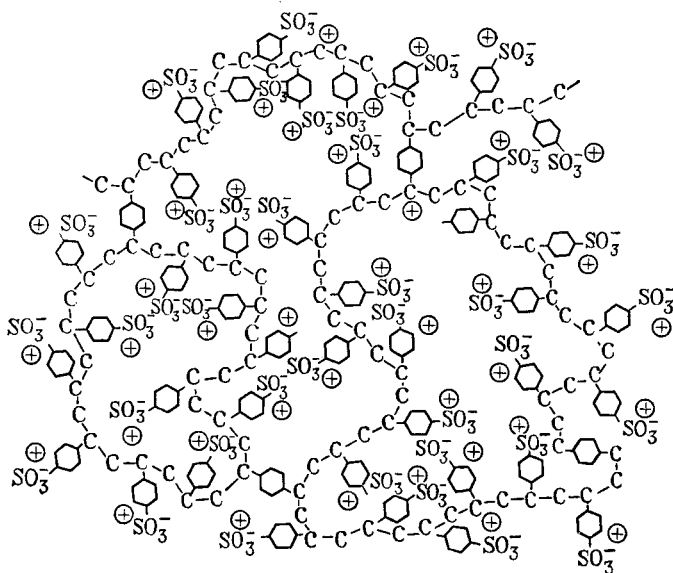
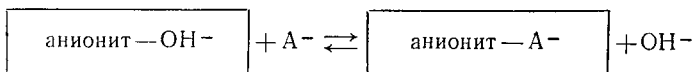


Рис. 31. Структура набухшего катионита

ные аминогруппы, например  $[-\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ . Функциональная группа, присоединяя протон, например, от соляной кислоты, переходит в ионогенную группу, например  $-\text{NH}_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$ , способную удерживать электростатически анионы, например хлорид-, нитрат-, ацетат- и гидроксил-ионы. Эти анионы способны к обмену по схеме



если зерна анионита в колонке омываются раствором электролита. Аниониты — высокополимерные соединения.

Катиониты бывают сильнокислотными и слабокислотными, аниониты — сильноосновными и слабоосновными.

Для качественного анализа наиболее важна осадочная хроматография. В ней используется образование осадков различной растворимости и комплексных соединений различной прочности для разделения смесей ионов, которые по другим свойствам мало различаются друг от друга. Это позволяет избирательно воздействовать на каждый ион в смеси.

К. М. Олышанова установила, что на катионитной окиси алюминия вначале располагаются элементы, имеющие предпоследний 18-электронный слой, затем элементы с предпоследним 8-электронным слоем.

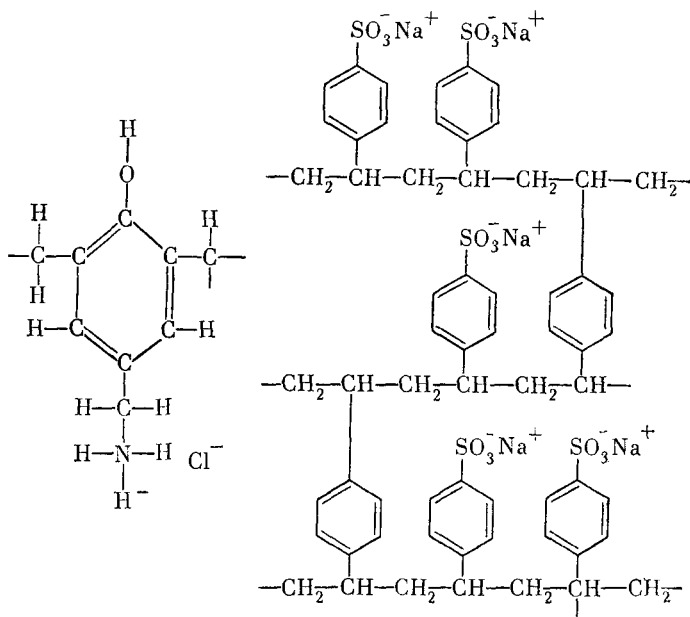


Рис. 32. Строение двух ионообменных смол

Хром, железо, алюминий, сурьма, олово, висмут выделяются в виде гидроокисей и основных солей. Чем больше потенциал ионизации атома, тем больше сорбируемость иона, например, для гидроксония  $>$  мышьяка (III)  $>$  сурьмы (III)  $>$  олова (II)  $>$  железа (III)  $>$  меди (II)  $>$  серебра  $>$  марганца (II)  $>$  кальция  $>$  натрия. Наблюдается периодичность в сорбируемости, связанная с положением элементов в системе Д. И. Менделеева. На этом основании можно установить зависимость сорбируемости ионов от их ионного и атомного веса, ионного радиуса, строения электронной оболочки, валентности, гидратации ионов, потенциала ионизации. Сильнее всего сорбируются гидроксоний и гидроксил. Трехвалентные анионы сорбируются сильнее двухвалентных, а двухвалентные сильнее одновалентных.

Связь сорбируемости с положением элементов в периодической системе изучена Ф. М. Шемякиным и И. П. Харламовым, М. М. Селявиным, К. Краусом, Ф. Нельсоном (см. рис. 95).

Хроматографическим анализом идентифицируют вещества и устанавливают различие между ними, разделяют смеси, испытывают на однородность и чистоту, очищают вещества от примесей, концентрируют их и выделяют из разбавленных растворов и смесей.

Изменение концентрации веществ на хроматограммах и в вытекающих растворах изображают хроматографическими выходными кривыми, откладывая по оси абсцисс высоту колонки, объем раствора или время вытекания, а по оси ординат — концентрацию вещества.

## § 46. Техника хроматографического анализа

Для качественного химического анализа предложены следующие хроматографические методики.

1. Ф. М. Шемякин и Д. В. Романов \*(1949) разработали хроматографический метод анализа водных растворов смесей катионов металлов на колонках из пермутита. Предложены пермутиты оптимального состава по треугольнику Гиббса. Для этой же цели можно применять окись алюминия и анализировать металлы и сплавы \*\* (Ф. М. Шемякин). Хроматограмму получают в стеклянной колонке диаметром 6 мм и длиной 110 мм. Окись алюминия (сорбент) предварительно прокалывают при 800—850 °С три часа. После охлаждения просеиванием отбирают фракцию от 0,08 до 0,04 мм<sup>2</sup>. Колонку заполняют сухим адсорбентом и промывают 0,1 н. раствором щелочи. Затем исследуемый раствор металла или сплава пропускают через колонку и проявляют полосы соответствующими реагентами. Например, железо (III) обнаруживают железистосинеродистым калием, алюминий — ализарином С или алюминоном, никель (II) — диметилглиоксимом, свинец (II) — хроматом калия, пропуская их растворы через колонку. Таким образом, можно маркировать металлы или сплавы, сравнивая полученные хроматограммы с хроматограммами стандартных сплавов.

В 1955 г. К. М. Олышанова предложила хроматографический метод для анализа катионов 3, 4 и 5-й групп на хроматографирующей окиси алюминия с обменной емкостью 0,1—0,2 мг экв натрия на 1 г сорбента. В смеси катионов 3, 4, 5-й групп можно хроматографически обнаружить следы одного катиона в присутствии больших количеств других ионов.

2. Ф. М. Шемякин и И. П. Харламов \*\*\* (1950) предложили новый способ приготовления бумаги для хроматографического анализа ионов.

Для этой цели золь  $Al(OH)_3$  получают, растворяя 50 г нитрата алюминия в 500 мл воды. Добавляют 5 г хлорида аммония. Осаждают  $Al(OH)_3$  аммиаком по метиловому красному. Осадок тщательно отмыывают на фильтре кипящей водой от хлорид- и нитрат-ионов, переносят в 1600 мл воды и кипятят. Добавляют по 3—5 капель 0,1 н. уксусной кислоты через каждые 30 мин — до полной пептизации осадка. Полу-

\* Бюлл. изобр. № 2 (1950), стр. 77.

\*\* Бюлл. изобр. № 6 (1950), стр. 66.

\*\*\* Бюлл. изобр. № 11 (1950), стр. 103.

ченный раствор опалесцирует. Золь содержит 4—5 г окиси алюминия на литр. До пропитки фильтровальную бумагу просушивают при 80 °С до постоянной массы, после чего погружают на несколько минут в полученный золь  $Al(OH)_3$  и промывают 1 ч дистиллированной водой. Бумагу подвешивают за угол куска и сушат для «дозревания» на воздухе 48—72 ч. Хранят в стеклянном сосуде с притертой крышкой. В бумаге после промывки остается 0,2—0,3% равномерно распределенной окиси алюминия.

Эту бумагу употребляют для качественного анализа смесей катионов. Ее можно еще пропитать 5%-ным раствором 8-оксихинолина в 10%-ной уксусной кислоте. Для разделения катионов, например железа (III) и меди (II), при pH 2 на бумагу наносят последовательно три капли анализируемого раствора и 10 капель воды. После этого бумагу погружают в 2%-ный раствор 8-оксихинолина в 5%-ной уксусной кислоте. На хроматографической бумаге наблюдается разделение катионов: внутри — темно-серая полоса железа (III), снаружи — желто-зеленая полоса меди (II). Можно также бумагу пропитывать золями гидроокиси кремния, гидроокиси хрома.

В 1955 г. Ф. Н. Кулаев разработал метод капельной осадочной хроматографии на бумаге для дробного обнаружения катионов и анионов. Обычную фильтровальную бумагу предварительно пропитывают растворами различных осадителей (3,5—5%). Рекомендуется бумага ОСТ 6717—58. Ее нарезают кусками 60×300 мм и погружают в растворы различных солей, применяемых как осадители: галогениды щелочных металлов, сульфат, хромат, карбонат, арсенит, тетраборат, гидрофосфат, силикат, роданид, оксалат, ферроцианид, феррицианид натрия или калия, мочевины, тиомочевина, 8-оксихинолин, диметилглиоксим, дитизон, ализарин и др. Полоски должны полностью пропитаться раствором. Затем их доводят до воздушно-сухого состояния, развешивая на воздухе. Хранят в широкогорлой склянке с притертой пробкой.

Метод осадочной хроматографии по Н. Ф. Кулаеву дробный и позволяет обнаруживать каждый ион в присутствии любых других ионов всех пяти аналитических групп катионов, а также анионов.

На сухую реактивную бумагу, пропитанную раствором осадителя, наносят капиллярной пипеткой каплю анализируемой смеси катионов. После впитывания содержимое капли должно занимать площадь не более 1 см<sup>2</sup>. На бумаге получается первичная осадочная хроматограмма, содержащая смесь осадков различной растворимости. Хроматограмму промывают несколькими каплями дистиллированной воды. Получаются различно окрашенные полосы, расположенные концентрически вокруг капли. Каждая последующая полоса содержит осадок, более растворимый, чем в предыдущей полосе (проявленная хроматограмма). Если полоса белого цвета (соединение не окрашено), то ее детектируют \*, опрыскивая раствором подходящего реагента из специального пульверизатора. Можно также смочить полосу этим

---

\* Детектируют различными реагентами. Проявляют только чистым раствором.

реагентом. Для детектирования применяют растворы различных органических реагентов, например родизоната натрия для стронция, бария и свинца.

3. К. М. Ольшанова и К. В. Чмутов разработали систематический хроматографический анализ катионов 3, 4 и 5-й аналитических групп. Хроматографическую колонку готовят следующим образом. Стеклообразную трубку длиной 10 см и диаметром 0,5 см, оттянутую с нижнего конца, укрепляют вертикально в лапке штатива. На дно трубки около оттянутого конца помещают ватный тампон толщиной 0,5 см. После этого взвесь алюминатной окиси алюминия вливают через специальную воронку с оттянутым концом в хроматографическую трубку. Можно в эту трубку поместить сухую алюминатную окись алюминия, каждый раз уплотняя ее осторожными ударами нижнего конца трубки о поверхность стола. Трубку наполняют окисью алюминия на высоту 7 см. Слой адсорбента должен быть сверху все время покрыт слоем жидкости не менее чем на 0,5 см высотой, чтобы предупредить попадание в колонку между зернами сорбента пузырьков воздуха.

Каждый студент готовит 10 хроматографических трубок. Снаряженную трубку помещают в специальный деревянный штатив в вертикальном положении. В случае наполнения колонки сухой окисью алюминия для разделения 3 аналитической группы катионов К. В. Ольшанова рекомендует смешивать 1 г окиси алюминия с 0,5 мг экв твердой гидроокиси натрия.

В колонку градуированной микропипеткой помещают 0,2—0,5 мл раствора смеси катионов. После впитывания раствора в колонку хроматограмму промывают (проявляют) 0,5 мл дистиллированной воды для более четкого разделения катионов. Наблюдают, чтобы колонка окиси алюминия была смочена водой на всем ее протяжении. Для идентификации отдельные катионы детектируют различными реагентами: например, для калия — гексанитрокобальтатом натрия, железо — ферроцианидом и феррицианидом калия, кобальт (II) — роданидом аммония, никель (II) — диметилглиоксимом в аммиачной среде, медь — ферроцианидом калия или иодидом калия. Каждое детектирование полезно проводить в отдельной колонке. Хроматографически можно обнаружить катионы при различном их сочетании в растворе.

4. Милон и Цетиньи (1953) предложили осадочную хроматографию в гелях желатина или агара. Этот метод можно назвать диффузионной хроматографией, так как разделение происходит при диффузии ионов в геле, выпадающих затем в осадок. Можно различать диффузионно-осадочную хроматографию, диффузионно-окислительно-восстановительную и диффузионно-комплексобразовательную хроматографию в гелях. Ф. М. Шемякин, В. В. Кулебякина, Н. К. Медведева (1962) разработали тонкослойную диффузионную осадочную хроматографию в гелях (на пластинках) и капиллярную осадочную хроматографию в отсутствие геля (без носителя). Метод обладает рядом преимуществ: колонка геля полупрозрачна, на ней хорошо видны полосы хроматографируемых веществ, облегчено оптическое наблюдение за процессом разделения ионов, нет необходимости набивать колонку. Она имеет равномерную плотность. Осадитель равномерно распределяется в



желатине еще до его застывания в гель: реакция осаждения протекает в гомогенной среде.

К расплавленному на водяной бане гелю 1—2%-ного агара или 3—5%-ного желатина добавляют различные осадители в концентрации от 0,5 до 2%. После застывания геля поверх колонки, приготовленной в обычной пробирке или полумикропробирке, наливают раствор разделяемой смеси солей (1 мл). Например, при разделении смеси 0,1 н. раствора  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с 0,1 н. раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  на колонках желатина, содержащего 1,5%-ный раствор гидрофосфата калия, получаются две полосы: верхняя, светло-желтая, содержит фосфат железа (III), нижняя, голубая, содержит гидрофосфат меди (II). Полосы разделены большим промежутком прозрачного геля.

То же разделение можно проводить по методу тонкослойной хроматографии в гелях, наливая на горизонтально установленную стеклянную пластинку  $9 \times 12$  см слой расплавленного геля желатина, содержащего смесь оксалата и хромата калия. После застывания в центр пластинки наносят каплю разделяемой смеси нитратов кальция и бария. Получаются две концентрические полосы: одна — оксалата кальция, другая — хромата бария, разделенные прозрачным кольцом желатина, не содержащего осадка. Внешний компонент — смесь 1 н. растворов солей кальция и бария, внутренний — смесь 0,5 н. растворов оксалата и хромата калия в 2,5%-ном растворе желатина. Внутренняя полоса содержит хромат бария, наружная — оксалат кальция.

Те же опыты можно проводить в тонких слоях окиси алюминия, двуокиси кремния, порошка стекла и других носителей, заранее перемешанных с осадителем или смоченных им. В центр тонкого слоя порошка носителя помещают каплю разделяемой смеси. Этот метод называют тонкослойной осадочной хроматографией (Ф. М. Шемякин). Существует также метод капиллярной осадочной хроматографии в отсутствие геля. В капиллярные стеклянные трубки диаметром 0,5—0,3 мм насыщают раствор осадителя, например гидрофосфата калия в концентрации 0,15—0,45 г·экв/л. Затем пучок подготовленных капиллярных трубок, запаянных с одного конца, погружают открытым концом в раствор разделяемой смеси катионов, например  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , в концентрации 0,2—1,0 г·экв/л. Всю систему помещают в эксикатор, на дно которого налита вода (влажная камера). Через 24 ч можно наблюдать количественное разделение фосфатов железа (III) и меди (II).

5. Ф. М. Шемякин (1940) предложил \* метод предельного разбавления в хроматографии. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский (1950) применили метод предельного разбавления в капельно-осадочной хроматографии. По этому методу в ряд колонок вносят калиброванной пипеткой точно по 0,2 мл стандартных растворов, последовательно разбавляемых в два раза. В колонке образуется полоса соответствующего осадка определяемого вещества. Разбавление продолжают до прекращения образования осадка (отрицательная реакция). Проводят па-

\* Изв. АН СССР, серия физическая, т. 4, № 1, 120 (1940); Бюлл. изобр. № 11, (1950), стр. 83.



раллельные определения. Зная исходную концентрацию  $C$  раствора и степень разбавления  $n$ , вычисляют предельную концентрацию  $B$  стандартного раствора по формуле  $B=C/n$ . После этого находят содержание анализируемого вещества в растворе. Раствор этого вещества последовательно разбавляют и исследуют, как указано выше, до получения отрицательного результата. Концентрацию  $C_1$  вещества в анализируемом растворе вычисляют по формуле  $C_1=Bn_1$ , где  $B$  — предельно обнаруживаемая концентрация, установленная как указано выше;  $n_1$  — степень разбавления раствора вещества неизвестной концентрации. В колонках содержится осадитель. Концентрация анализируемого вещества выражается в тех же единицах, в которых выражена предельная концентрация.

#### **§ 47. Достоинства и недостатки систематического и дробного анализ**

К дробному анализу относятся микрокристаллоскопический, капельный, хроматографический методы и реакции между твердыми веществами. Систематический анализ делится на сероводородный и бессероводородные методы. На практике систематический полный анализ никогда не применяется, так как обычно в анализируемых образцах нужно обнаруживать только ограниченное число катионов и анионов.

Классический сероводородный метод систематического анализа имеет много недостатков. Среди них неполное осаждение и неполное разделение сульфидов, так как различные металлы образуют сульфиды с очень различной растворимостью. Растворимость их сильно зависит от условий осаждения. Получаются коллоидальные осадки. Они легко окисляются, сорбируют посторонние ионы и, пептизируясь, переходят в коллоидный раствор. Многие сульфиды взаимодействуют между собой, образуя, например,  $\text{Sn}[\text{HgS}_2]$ ,  $\text{Co}[\text{AsS}_3]_2$ ,  $\text{K}_2\text{Mn}_2[\text{MnS}_4]$ . Оптимальные условия осаждения различных сульфидов зависят от кислотности и температуры.

Все это может вызвать большие потери отдельных элементов, попадание их не в те группы, где они ожидаются. Медь в виде сульфида может частично или полностью раствориться в полисульфиде аммония, как и ртуть (II). Хром и марганец обычно соосаждаются вместе с гидроокисью железа. Цинк соосаждается с ртутью, цинк и хром образуют малорастворимый хромит цинка  $\text{Zn}[\text{CrO}_2]_2$ . Осадки сульфидов обычно загрязнены серой и посторонними ионами. В зависимости от условий осаждения осадки сульфидов могут иметь различную окраску.

Бессероводородные методы анализа предполагают замену сероводорода на другие групповые реагенты: тиосульфат аммония, сульфид натрия, сульфид аммония, образующие, как и  $\text{H}_2\text{S}$ , с катионами металлов сульфиды. Они не имеют существенных преимуществ перед  $\text{H}_2\text{S}$ . Предложены органические соединения, осаждающие катионы в виде сульфидов в момент своего разложения, например, тиоацетат аммония, тиоацетамид, тритиокарбонат аммония, тиомочевина, диэтилдитиокарбаминат и другие (§ 30). Все они осаждают ионы металлов в виде сульфидов. Поэтому им свойственны все недостатки сероводоро-

да. Однако применение их избавляет от запаха сероводорода, не нужны аппараты Киппа, нет загрязнения мышьяком (как примеси к сероводороду в виде  $\text{AsH}_3$ ), улучшено разделение и выделение катионов.

Вообще серусодержащие органические соединения, как показал А. И. Бусев, перспективны для качественного и количественного анализов. Тиосемикарбазид можно использовать в систематическом анализе, так как он одновременно представляет и комплексообразующее вещество, восстановитель и способен осаждать сульфиды металлов. Многие катионы дают ярко окрашенные осадки с дитизоном, с диэтилдитиокарбамином. Однако выделение их в виде однородной группы затруднительно, так как растворимость этих соединений сильно зависит от природы катиона металла.

Более радикальна замена сероводорода на вещества, не содержащие серы. Например, С. Д. Бесков и О. А. Слизковская предложили новый метод анализа, основанный на кислотно-щелочных особенностях поведения катионов различных металлов и их окислов. Кислотно-щелочная классификация использует в качестве групповых реактивов соляную и серную кислоты, гидроокиси натрия и аммония. Таким образом, здесь проявляется различное отношение катионов к важнейшим кислотам и основаниям. Эта классификация катионов непосредственно связана с положением соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева (см. таблицу «Кислотно-щелочная классификация» по Ф. М. Шемякину).

1А подгруппа. Литий образует плохорастворимые фосфат, карбонат, фторид. Эти реакции характерны только для лития. Литий, натрий, рубидий и цезий осаждаются уранилацетатом магния и цинка. Калий и аммоний этой реакции не дают. Плохо растворимы гидротартраты калия, аммония, рубидия и цезия. Натрий этой реакции не дает. Плохо растворимы нитрокобальтиаты лития, калия, аммония, рубидия и цезия. Натрий этой реакции не дает. Перхлораты калия, рубидия и цезия плохо растворимы. Перхлораты натрия, аммония и лития растворимы. Общегруппового реагента нет.

2А подгруппа. Щелочноземельные металлы образуют плохорастворимые сульфаты. Бериллий амфотерен. Магний по свойствам близок к литию.

3В подгруппа. Иттрий, скандий и лантан образуют плохорастворимые гидроокиси.

4В подгруппа. Титан, церий, цирконий, гафний образуют плохорастворимые гидроокиси.

5В, 6В, 7В подгруппы. Образуют анионы ванадат, ниобат, танталат, хромит, хромат, молибдат, вольфрамат, манганит, манганат, перманганат. Технеций и рений образуют анионы аналогично марганцу.

8 группа, подгруппы 1В и 2В. Образуют комплексы с аммиаком и пиридином кобальт, никель, медь, серебро, кадмий, железо, цинк, ртуть. Платиновые металлы дают гидроокиси и анионы, например гексагидроплатинаты.

3А подгруппа. Образует анионы — борат, алюминат, галлат, индат. Таллий (I) и (III) дает гидроокиси.

4А подгруппа. Образует анионы — карбонат, силикат, германат, станнат и стannит, плумбат, плумбит, сульфат свинца.

5А подгруппа. Образует анионы — нитрит, нитрат, фосфит, фосфат, арсенат, арсенит, антимонат, антимонит, висмутат, катионы — антимонил, висмутил.

6А подгруппа. Образует анионы — гидроксил, сульфат, сульфит, селенат, селенит, теллулат, теллурит, полонат, полонит.

7А подгруппа. Образует анионы — фторид, хлорид, бромид, иодид, перхлорат, хлорат, хлорит, гипохлорит, бромат, периодат, иодат, астатид, гипоастатит.

Кислотно-щелочной метод систематического анализа имеет и недостатки. Основные из них следующие. Катионы  $\text{Hg}^{2+}$  переходят в раствор только в избытке концентрированного раствора гидроокиси аммония. Состав образующегося соединения не вполне установлен. При меньшем количестве  $\text{NH}_4\text{OH}$  может выпасть белый осадок амидомеркурихлорида  $[\text{H}_2\text{NHg}] \text{Cl}$ . При избытке хлорида аммония может выпасть кристаллический белый осадок диаминомеркурихлорида  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}_2$ . Только в присутствии концентрированных растворов сульфата аммония или перхлората аммония образуется тетрааммиомеркури-ион  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . То же происходит в насыщенном растворе нитрата аммония.

Константа нестойкости  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   $K=5,3 \cdot 10^{-20}$ ,  $\text{p}K=19,3$ . Свойства образовывать растворимые аммиакаты наиболее слабо выражены у ртути (II). Ввиду пониженной способности к образованию растворимых аммиакатов ртуть (II) может неполностью попасть в группу растворимых аммиакатов.

При ссаждении магния, марганца, железа, сурьмы, висмута в виде гидроокисей они могут быть в дальнейшем недостаточно полно разделены вследствие сорбции осадком. Амфотерная гидроокись сурьмы (III) должна выпадать в 4-й аналитической группе. Однако этот осадок медленно растворяется, и сурьма может попасть в 5-ю группу, т. е. происходит неполное разделение. Сурьма распределяется между 4-й и 5-й группами, между нерастворимыми и растворимыми гидроокисями.

Довольно большая растворимость хлорида свинца вызывает его неполное осаждение в группе хлоридов и последующее осаждение в группе сульфидов. Слабая растворимость  $\text{PbCl}_2$  (0,97 г в 100 г воды) не позволяет полностью отделить его.

При сероводородном методе анализа можно наблюдать потерю до 70% марганца и хрома, потерять малые количества марганца, кадмия и ртути. Длительное время велись работы по замене систематического хода анализа другими методами. Наибольшего внимания заслуживает дробный метод, предложенный Н. А. Тананаевым. Дробные реакции позволяют обнаруживать достаточно надежно элементы в широком интервале концентраций. Предложено много высокоселективных реакций на отдельные элементы. Важное значение имеют соединения, которые дают различные химические элементы с органическими реагентами, например дитизоном, дифенилкарбазидом, диэтилдитиокарбаминатом. Эти соединения легко экстрагируются органическими

растворителями и затем реэкстрагируются в водный раствор, где и определяются соответствующими реакциями.

Все эти недостатки существующих методов систематического анализа заставили Н. А. Тананаева подробно разработать капельный метод на бумаге или на пористых пластинках и дробный метод в полумикропробирках. В дробном методе важную роль играет выделение катионов из раствора в виде металлов. Это осуществляется с помощью свободных металлов. Последние можно использовать соответственно порядку расположения их в электрохимическом ряду напряжений: магний, алюминий, цинк, железо, олово, медь. Магний и алюминий позволяют вытеснить большинство металлов из раствора. Однако удобнее применять цинк как менее активный металл, вытесняющий в солянокислой среде ртуть, серебро, медь, мышьяк, сурьму, висмут, олово. Выделив эти металлы, можно, например, дробным путем обнаруживать кальций в виде оксалата.

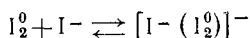
Металлы целесообразно выделять цинком после отделения серебра, ртути и свинца в виде хлоридов и щелочноземельных металлов и свинца в виде сульфатов. В растворе остается достаточно кальция для его обнаружения, особенно если раствор упарить, так как растворимость  $\text{CaSO}_4$  2,5 г/л. Его можно обнаруживать в виде оксалата кальция. При этом алюминий, хром, марганец, железо дают растворимые комплексы  $[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{n-}$ , не мешающие обнаружению кальция.

Для дробных реакций применяют часто экстракцию комплексов металлов с различными органическими реагентами — диметилглиоксимом, ализарином С, дитизоном, диэтилдитиокарбаминатом. Экстракция в оптимальных условиях избирательна.

## § 48. Важнейшие окислители

Важнейшие окислители в химическом анализе — галогены, перхлорат, хлорная кислота, бромат, иодат, азотная кислота и ее соли, перманганат калия, дихромат калия, перекись водорода, перекись натрия, двуокись свинца, пероксодисульфат аммония. Перекись водорода, азотистая кислота и ее соли могут быть и окислителями и восстановителями.

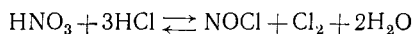
В ряду  $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$  окислительная активность и сила уменьшаются слева направо. Хлор и бром применяют в виде хлорной и бромной воды. Иод растворяют в растворе иодида калия:



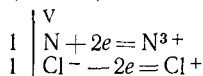
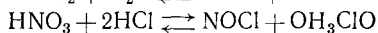
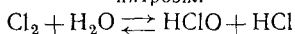
Хлорная и бромная вода легко окисляют катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в щелочной среде. Иод легко окисляет  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  в кислой среде.

Бромат калия и иодат калия — хорошие окислители. Азотная кислота часто применяется как окислитель. Безводная азотная кислота разлагается на  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Концентрированная  $\text{HNO}_3$  (65%, пл. 1,4) примерно соответствует формуле  $\text{OH}_3^+[\text{NO}_2(\text{OH}^-)_2]^- \rightleftharpoons \text{OH}_3^+[\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  (дигидрат азотной кислоты  $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Действуя как окислитель, азотная кислота дает  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ . Азотная кислота растворяет все металлы, кроме золота и платины. Концентрированная  $\text{HNO}_3$  разрушает органические вещества, окисляет уголь до  $\text{CO}_2$ , серу до  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (при кипячении). Если смешать концентрированные азотную и соляную кислоты в объемном соотношении 1 : 3, то получается царская водка, растворяющая золото и платину:



хлористый  
нитрозил



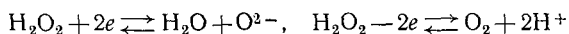
При растворении золота и платины образуются комплексные соединения: тетрахлораурат, гексахлорплатинат и их нитрозосоли:



Хлорная кислота  $\text{HClO}_4$  сильная. Все перхлораты, кроме  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{RbClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ , хорошо растворимы в воде. Перхлорат натрия и перхлорат серебра экстрагируются органическими растворителями. Разбавленная  $\text{HClO}_4$  практически не окисляет другие вещества. 60%-ная кислота — окислитель, взрывоопасна. Взрывоопасны сложные эфиры хлорной кислоты, сухие перхлораты.

Смесь перекиси водорода и 2 н. соляной кислоты (смесь Комаровского) — сильный окислитель. Вместо  $\text{HCl}$  можно брать уксусную кислоту. В этой смеси хорошо растворимы при нагревании сульфиды кобальта и никеля. В царской водке сульфиды кобальта и никеля растворяются с выделением окиси азота и серы. В смеси  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HCl}$  выделяется только сера. Растворяясь в царской водке, сера при нагревании окисляется до серной кислоты.

Перекись водорода в щелочной среде окисляет катионы хрома (III), марганца (II), железа (II), кобальта (II) и в кислой среде — катионы железа (II), олова (II). Перекись водорода может быть и окислителем и восстановителем:



В отсутствие катализаторов реакции проходят медленно. Применяют ее для перевода в раствор окислов, мало растворимых в кислотах, например,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  разрушают кипячением раствора в присутствии  $\text{MnO}_2$ .

## § 49. Важнейшие восстановители

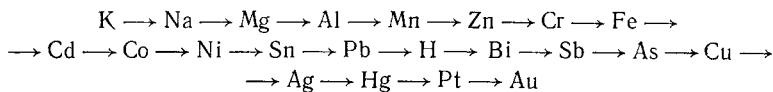
К важнейшим восстановителям относятся различные металлы — алюминий, железо, цинк, кадмий, олово, применяемые в виде палочек, стружек, опилок, зернистого порошка. Степень их измельчения влияет на скорость восстановления. Применяют также амальгамы натрия, кадмия, свинца, висмута и других металлов, сплавы, например сплав

Деварда, содержащий 45% Al, 5% Zn и 50% Cu. Наиболее часто применяют Al в виде стружки и Zn в виде цинковой пыли, зерненого цинка. Восстановительное действие основано на способности атомов металлов отдавать электроны. Металл при этом растворяется, превращаясь в ион:



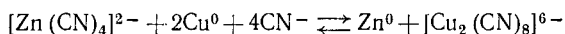
Восстановление металлами можно вести как в кислой, так и в щелочной среде. При восстановлении в кислой среде чаще всего применяют цинк, магний, алюминий, железо, в щелочной среде — алюминий (превращается в алюминат-ион  $\text{AlO}_2^-$ ), цинк (в цинкат-ион  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ), амальгаму натрия и сплав Деварда. Восстановление сплавом Деварда быстрее. В качественном анализе металлами восстанавливают сложные анионы, например  $\text{MnO}_4^-$ , с целью перевода их в катионы. Последние вытесняются из растворов другими металлами. Медь можно выделить из раствора встряхиванием со стружкой Al: на поверхности осаждается медь.

Ряд напряжений металлов:



Электрохимический ряд напряжений имеет большое значение в аналитической химии, так как по взаимному расположению металлов в ряду судят о возможности осуществления окислительно-восстановительного процесса с участием того или иного металла. Металлы вытесняют из растворов солей другие металлы, стоящие в ряду напряжений правее первых, например  $\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$ . Металлы, расположенные левее, не вытесняются металлами, расположенными правее. Металлы, стоящие слева от водорода, растворяются в разбавленных неокисляющих кислотах — таких, как соляная, серная, уксусная, вытесняя из них водород. Металлы, расположенные справа от водорода, в таких кислотах не растворяются. Их можно растворить в кислотах-окислителях — азотной, хлорной, горячей концентрированной серной и др.

Способность металла вытеснять другой металл из раствора может изменяться, если этот другой входит в состав комплексного иона. Например, цинк реагирует с катионом меди (II):  $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$ . Но если цинк входит в комплексный ион  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , то осуществим обратный процесс:



Если в раствор с этим комплексом погрузить медь, то на ней выделится металлический цинк.

Сернистую кислоту, двуокись серы и сероводород применяют как восстановители. Сероводород — сильный восстановитель. Им пользуются в виде газа или сероводородной воды. Сульфид-ион в зависи-

мости от условий (химический состав окислителя, его концентрация, температура) может отдавать два, шесть и восемь электронов, переходя в  $S^0$ ,  $S(IV)$ ,  $S(VI)$ . В силу этого при осаждении катионов 4-й и 5-й аналитических групп сероводородом наблюдается восстановление катионов различных окислителей в катионы низшей валентности. Сульфит-ионом восстанавливают ряд ионов, например  $Fe^{3+}$ ,  $AsO_4^{3-}$ , а сам он окисляется в сульфат-ион.

Окислительно-восстановительный потенциал зависит от pH раствора. Аскорбиновая кислота применяется как восстановитель во многих реакциях, превращаясь при этом в лактон 2,3-дикетогулоновой кислоты:  $C_6H_8O_6 - 2e \rightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+$ .



### § 50. Сопоставление методов

В этой главе катионы рассматриваются в порядке согласно табл. 10 (гл. 2, § 5). Таблица отражает общие свойства катионов, соответствующих как сероводородному, так и кислотнo-щелoчному методу.

В § 51 сопоставлены катионы щелочных металлов, для которых  $\lg I_p^2 \cdot r_i = 1,4$ ; по диагонали к ним примыкает магний. В § 57 сопоставлены катионы щелочноземельных металлов, для которых эта величина 2,2. В § 62 рассмотрены катионы группы HCl ( $\lg I_p^2 \cdot r_i = 1,7$ — $-2,0$ ). Они рассмотрены после щелочноземельных металлов, так как расположены не только вертикально (подгруппа IB), но и горизонтально: Hg, Tl, Pb в периодической системе (на ртути начинается вторая диагональ). В § 67 рассмотрены катионы, образующие малорастворимые гидроокиси:  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  (расположенные по диагональному направлению) и примыкающие к ним,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

Для подгруппы гидроокисей 3-й аналитической группы сероводородного метода  $\lg I_p^2 \cdot r_i = 2,7$ — $2,8$ .

В § 74 описаны катионы металлов, которые образуют сульфиды MeS, выделяемые в аммиачной среде (3-я группа катионов сероводородного метода — подгруппа сульфидов): MnS, FeS, CoS, NiS, ZnS. Для них  $\lg I_p^2 \cdot r_i = 2,3$ — $2,4$ . В § 83—86 элементы расположены в порядке следования по периодической системе. Медь и кадмий обнаруживают сходство с кобальтом и никелем, образуя устойчивые аммиакаты (6-я группа кислотнo-щелoчного метода). Хром обнаруживает сходство с алюминием и цинком (4-я группа кислотнo-щелoчного метода). Этому соответствует и сходство сульфидов цинка и меди, так как сульфид цинка может выпадать и в кислой среде. Однако цинк как осаждаемый в щелочной среде выделяется раньше меди, осаждаемой в виде сульфида меди, и меди, выделяемой в виде аммиаката.

При кислотнo-щелoчном методе используются свойства алюминия и цинка как расположенных параллельно второй диагонали. Так же расположены хром, мышьяк и олово, попадающие вместе с алюминием и цинком в 4-ю группу по кислотнo-щелoчному методу. Влияние второй диагонали заметно и в группе соляной кислоты, так как золото, ртуть, таллий и свинец входят в эту группу в низших валентных состояниях (Д. Купер, 1964). Марганец и сурьма (5-я группа кислотнo-щелoчного метода) расположены параллельно второй диагонали. Кроме того, гидроокиси марганца (II), железа (II) и (III), сурьмы (III) и висмута (III) имеют общую формулу  $\text{H}_n\text{MeO}_3$  (5-я группа кислотнo-щелoчного метода).

1, 2, 3-я группы кислотнo-щелoчного метода соответствуют 1, 1а, 2-й группам сероводородного метода (группы металлов щелочных, щелочноземельных и осаждаемых HCl).

В § 82 рассмотрены свойства катионов металлов, образующих сульфиды в кислой среде (HCl). Многие из них рассмотрены раньше

## Классификация катионов всех аналитических групп по кислотно-щелочному методу

Предварительно в отдельных пробах раствора (по 0,3 мл) открывают катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 

Хлориды малорастворимы в воде и разбавленной HCl	Центрифугат 1: хлориды, растворимые в воде и разбавленной HCl (хлориды катионов 1, 3, 4, 5, 6-й аналитических групп и частично PbCl <sub>2</sub> )				
Осадок: AgCl, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> (осаждается не полностью)	Осадок: сульфаты, малорастворимые в воде и разбавленной серной кислоте — CaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> частично PbSO <sub>4</sub>	Центрифугат 2: сульфаты, растворимые в воде и разбавленной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (катионы 1, 4, 5, 6-й аналитических групп и частично Ca <sup>2+</sup> )			Центрифугат 3: соли, растворимые в воде в присутствии NaOH и H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> — хроматы, цинкаты, алюминаты, стannаты, арсенаты
Катионы 2-й аналитической группы	Отдельную пробу нейтрализуют смешанным концентрированным раствором NH <sub>4</sub> OH и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Центрифугируют выпаривают досуха. Осадок прокалывают до полного удаления солей аммония. Остаток растворяют в дистиллированной воде. В отдельных пробах обнаруживают Na <sup>+</sup> и K <sup>+</sup>	Осадок: Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, малорастворимый в воде и разбавленной HNO <sub>3</sub>	Центрифугат 4: растворимые в воде и разбавленной HNO <sub>3</sub> (катионы 5-й и 6-й аналитических групп) (кроме сурьмы)	Центрифугат 5: катион Mg <sup>2+</sup> , аммиак, растворимые в воде, и смеси (NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> .	Осадок: гидроксиды Al(OH) <sub>3</sub> , (ZnOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Sn(OH) <sub>4</sub> . Обнаруживают Al <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> с помощью реакций
Катионы 3-й аналитической группы	Катионы 5-й аналитической группы	Катионы 1-й аналитической группы	Катионы 6-й аналитической группы	Катионы 4-й аналитической группы	Центрифугат 6: CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> . В отдельных пробах обнаруживают хромат- и арсенат-ионы

соответственно их основным, амфотерным и кислотным окислам и гидроксидам  $\text{Me}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Me}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Me}(\text{OH})_4$ , свойства которых сопоставлены в периодической таблице Д. И. Менделеева, на форзаце учебника.

Табл. 25 аналогична табл. 2, которая составлена для сероводородного метода.

По кислотно-щелочному методу сначала отделяют малорастворимые хлориды (2-я аналитическая группа), затем малорастворимые сульфаты (3-я группа). После этого в отдельной пробе определяют натрий и калий (1-я группа), далее малорастворимые гидроокиси (5-я группа), хорошо растворимые аммиакаты (6-я группа), соли, хорошо растворимые в воде в присутствии гидроокиси натрия и перекиси водорода (4-я группа).

По сероводородному методу сначала отделяют малорастворимые хлориды (4-я группа), затем сульфиды, не растворимые в  $\text{HCl}$  (4-я и 5-я группы), сульфиды, растворимые в сульфиде аммония или натрия (5-я группа), сульфиды, в них не растворимые (4-я группа), сульфиды, осаждаемые в аммиачной среде (3-я группа), карбонаты, осаждаемые в аммиачной среде (2-я группа), не осаждаемые катионы (1-я группа).

В помещенных далее таблицах рассмотрен ход анализа смесей катионов: в табл. 30—1-й и 2-й групп по сероводородному методу, в табл. 31—1-й и 3-й групп по кислотно-щелочному методу (табл. 30 и 31), которые полезно сопоставить. В табл. 33—1, 2 и 3-й групп по кислотно-щелочному методу. В табл. 34 приведено исследование осадка, содержащего смесь хлоридов и сульфатов 2-й и 3-й групп по кислотно-щелочному методу. В табл. 35 изложен ход анализа смеси катионов 4-й группы по кислотно-щелочному методу, в табл. 39—5-й и 6-й групп по кислотно-щелочному методу, в табл. 40—3-й группы по сероводородному методу (щелочно-пероксидный вариант), в табл. 41—3-й группы по сероводородному методу, в табл. 42—1, 2 и 3-й групп по сероводородному методу, в табл. 44—4-й и 5-й групп по сероводородному методу, в табл. 45—всех шести групп по кислотно-щелочному методу, в табл. 46—пяти групп по сероводородному методу, в табл. 47—групп с последовательным осаждением хлоридов, сульфатов, фосфатов по фосфатно-аммиачному методу (А. П. Крешков).

## **§ 51. Общая характеристика катионов первой аналитической группы сероводородного метода**

К этой группе принадлежат катионы щелочных металлов. Все эти катионы имеют законченный восьмиэлектронный внешний слой ( $\text{Li}^+$ —двухэлектронный). В растворах все они бесцветны. К этой же группе принадлежат катионы гидроксония, аммония и магния. Катион  $\text{NH}_4^+$  относят к первой группе по той причине, что большинство его солей хорошо растворимы в воде и сходны по свойствам с солями калия. Ионный потенциал аммония  $P_i=0,7$ , ионный радиус  $1,43 \text{ \AA}$ ; сумма

атомных номеров, составляющих ион  $\text{NH}_4^+$ , равна атомному номеру натрия — 11. Ионный потенциал гидроксония  $\text{OH}_3^+$   $P_i=0,8$ , ионный радиус 1,35 Å; сумма атомных номеров 11. Гидроокись  $\text{NH}_4\text{OH}$  — слабое основание,  $K=2 \cdot 10^{-5}$ . И только в случае замещения атомов Н в группе  $\text{NH}_4^+$  органическими радикалами получают сильные щелочи подобно  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ . Таковы, например, гидроокиси тетраметил-аммония  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$  и тетраэтиламмония  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{OH}$ .

Атомы всех щелочных металлов имеют на внешнем уровне по одному  $s$ -электрону. Образующиеся катионы приобретают устойчивую электронную оболочку соответствующего инертного элемента: 1  $s^2$  у

Т а б л и ц а 26

Важнейшие свойства катионов щелочных металлов и магния

Характеристика	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	Mg <sup>2+</sup>
Атомный номер . . . . .	3	11	19	37	55	12
Электронная оболочка	2	2,8	...8,8	...18,8	...18,8	2,8
Нормальный окислительный потенциал $E_0$ , в	—3,03	—2,71	—2,93	—2,93	—2,92	—2,37
Радиус иона $r_i$ , Å . . .	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	0,78
Ионный потенциал $P_i = \frac{Z}{r_i}$ , Å <sup>-1</sup> . . . . .	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	2,6
Электростатическая характеристика $\mathcal{E} = \frac{Z^2}{r_i}$ , Å <sup>-1</sup> . . . . .	1,28	1,02	0,75	0,67	0,61	5,12
Электросродство $K$ иона, ккал . . . . .	—1	+18	+20	+23	+22	+57
Потенциал ионизации $I_p$ , эв . . . . .	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	7,64
$\lg I_p^2 \cdot r_i = K_1$ . . . . .	1,35	1,40	1,39	1,40	1,39	2,17

лития и ... $s^2p^6$  у остальных элементов (табл. 26). Поэтому щелочные металлы — сильные восстановители.

По современной теории кислот, оснований и солей, все кислоты содержат катион гидроксония, т. е. являются солями гидроксония. Катион гидроксония разрушается металлами с выделением водорода. Радиус иона гидроксония ближе всего к радиусу калия, аммония — к радиусу рубидия; та же аналогия и в ионных потенциалах (0,7 и 0,8). Все щелочные металлы дают сходные реакции с рядом реагентов и окрашивают пламя газовой или спиртовой горелки в характерный цвет (табл. 27). Однако нет реагента, который бы давал малорастворимые осадки со всеми катионами 1-й аналитической группы (или окрашивание пламени). Например, аммоний и магний не окрашивают пламя.

Большее сходство проявляется у лития с натрием (короткие периоды), у калия (аммония), рубидия, цезия (длинные периоды). Например, осадки с перхлорат-ионом дают калий, рубидий, цезий; литий, натрий не дают. По окрашиванию пламени калий, рубидий, цезий трудно различить, а литий и натрий различаются. Гидротартрат не дает осадков с литием и натрием.

Большинство солей щелочных металлов растворимо в воде. Сульфат магния хорошо растворим (отличие от щелочноземельных металлов). Карбонат магния не осаждается в присутствии гидроокиси и хлорида аммония, поэтому не выделяется вместе с щелочноземельными металлами в виде карбоната. Растворимость карбоната магния  $10^{-3}$  моль/л, т. е. больше, чем карбонатов Ca, Sr, Ba. Щелочные металлы образуют сильные щелочи. Нитрокобальтиаты натрия, магния и щелочноземельных металлов растворимы в воде. Нет общего группового реактива на 1-ю аналитическую группу. Однако калий, аммоний, рубидий, цезий образуют малорастворимые гексанитрокобальтиаты, перхлораты, хлороплатинаты и гидротартраты. Галогенидные соли щелочных металлов начинают испаряться только при  $1000^{\circ}\text{C}$ ; их пары окрашивают пламя горелки. Соли аммония легко летучи при прокаливании и разлагаются около температуры красного каления.

Литий сходен с магнием (диагональное направление), что сказывается, например, в микрокристаллоскопических реакциях карбонатов лития и магния, фосфатов лития и магния, фторидов лития и магния (отличие лития и магния от натрия). Радиус иона лития одинаков с радиусом иона магния ( $0,78 \text{ \AA}$ ). Растворимость LiOH промежуточная по величине между растворимостью NaOH и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . По величине ион-

Таблица 27

Общие реакции катионов щелочных металлов, аммония и магния

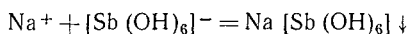
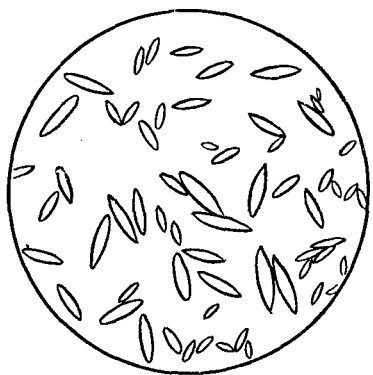
Реагент	Литий	Натрий	Калий	Аммоний	Магний	Рубидий	Цезий
Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Не дает	Не дает	Дает	Дает	Дает	Дает	Дает
Гексанитрокобальтиат натрия $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Дает	Не дает	Дает	Дает	Не дает	Дает	Дает
Гексагидроксоцибат калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	Дает	Дает	Не дает	Дает (гидролиз)	Дает	Не дает	Не дает
Цинкуранилацетат $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_8$	Дает	Дает	Не дает	Не дает	Не дает	Дает	Дает
Окрашивание пламени	Малиновое	Желтое	Фиолетовое	Не дает	Не дает	Фиолетовое	Фиолетовое

ного потенциала литий лежит на границе между щелочными и щелочноземельными металлами (Н. И. Блок). Но по ряду свойств магний близок к 3-й группе катионов, как и бериллий. Например, под действием сульфида аммония выделяются  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Однако при pH 9, когда под действием  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  осаждаются катионы 3-й аналитической группы (ее называют группой сульфида аммония), в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  гидроокись магния не осаждается, так как в растворе присутствует избыток  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Магний не осаждается и во второй аналитической группе (ее называют группой карбоната аммония) ни в виде карбоната, ни в виде основной соли, так как и здесь обеспечивается избыток соли аммония.

Многие соли щелочных металлов, например, бораты, цианиды, карбонаты, силикаты, сульфиды, трехзамещенные и двухзамещенные фосфаты, в водном растворе имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза. Некоторые из них, например карбонаты, имеют настолько сильнощелочную реакцию, что в промышленности их применяют взамен щелочей. Например, в 0,1 н. растворе карбоната натрия pH 11,6. Все соли аммония, будучи солями слабого основания, в водных растворах гидролизуются. Хорошая растворимость сульфатов, хлоридов, карбонатов и гидроокисей металлов 1-й аналитической группы отличает их от катионов многих других металлов, что используется в анализе.

## § 52. Реакции катиона $\text{Na}^+$ (... $2s^2 2p^6$ )

1. Осаждение антимономатом калия  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Из концентрированных растворов солей натрия слабощелочной раствор антимономата калия выделяет белый кристаллический осадок антимономата натрия (рис. 33):

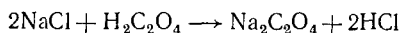


Избыток щелочи способствует растворению осадка и понижает чувствительность реакции. В кислых растворах и в присутствии солей аммония протекает гидролиз — выпадает метасурьмяная кислота  $\text{HSbO}_3$  (хлопьевидный осадок). Это может вызвать ошибку. Осадок должен быть кристаллическим. Выпадению осадка благоприятствует трение стеклянной палочкой о стенки пробирки. Реакция малочувствительная,

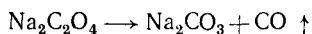
$G=1 : 2000$ ,  $pG=3,3$ . Мешают ионы магния, образуя осадок  $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ , и большинство других катионов. Антимономат натрия получают в пробирочной реакции. При медленной кристаллизации образуются призмы, при быстрой — линзы (рассмотреть под микроскопом).

2. Избирательное обнаружение катиона натрия и других катионов щелочных металлов по щелочной реакции, характерной

для растворимых карбонатов щелочных металлов. Действуют щавелевой кислотой на хлориды, нитраты, нитриты, ацетаты натрия:

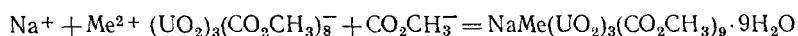


Выпариванием удаляют летучие кислоты и прокаливанием разлагают оксалат натрия:



Соляная кислота улетучивается при 110 °С, азотная — при 120 °С. Сульфат натрия сначала переводят в хлорид, осаждая хлоридом бария, затем хлорид натрия переводят в оксалат и наконец в карбонат. Все операции проводят в фарфоровой чашке или микротигле. Раствор выпаривают досуха, прокалывают, растворяют в воде, переносят в центрифужную пробирку. Полученный центрифугат сливают в другую пробирку и устанавливают щелочную реакцию по лакмусу или другому индикатору. Щелочная реакция карбонатов специфична для щелочных металлов. Это избирательная реакция на них.

3. Микрорекристаллоскопическая реакция с магний-уранил-ацетатом или цинк-уранил-ацетатом (выполняют на предметном стекле). Нейтральные или уксуснокислые растворы солей натрия дают зеленовато-желтый осадок кристаллов магний-уранил-ацетата натрия  $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  или цинк-уранил-ацетата натрия  $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Можно также получить осадок кобальт-уранил-ацетата натрия  $\text{NaCo}(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Реакции протекают по схеме



где  $\text{Me}^{2+}$  —  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора, сконцентрированного упариванием или упаренного досуха. Рядом помещают каплю раствора реагента. Стеклой микропалочкой приводят капли в соприкосновение. Через некоторое время появляются характерные зеленовато-желтые октаэдрические и тетраэдрические кристаллы (рис. 34, а). Трение палочкой ускоряет появление кристаллов. Предельное разбавление  $G$  1 :  $10^5$ ,  $pG$  5. Обнаруживаемый минимум 0,8 мкг. Мешают катионы щелочных металлов. Калий мешает при стократном избытке к обнаруживаемому иону, образуя игольчатые кристаллы  $\text{KUO}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$  (рис. 34, б). Даже присутствие 20-кратных количеств катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и щелочноземельных металлов не мешает. Реакцию можно выполнять в пробирке. Сильнокислый раствор нейтрализуют аммиаком.

4. Хроматографическая реакция на колонке (ионообменная хроматография). Окись алюминия для хроматографии содержит натрий («окись алюминия для хроматографии»), поэтому можно применять только пермутит-калий или катионит СБСР. Этот сорбент переводят в Н-форму, обрабатывая 1 н.  $\text{HCl}$ . Катионит сорбирует все катионы, кроме  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .



Микрохроматографическую колонку наполняют слоем пермутит-калия или катионита СБСР высотой 20—25 мм. Пропускают раствор, содержащий катионы натрия. В первых каплях фильтрата можно обнаружить катионы натрия по реакции с антимономатом калия или цинк-уранил-ацетатом.

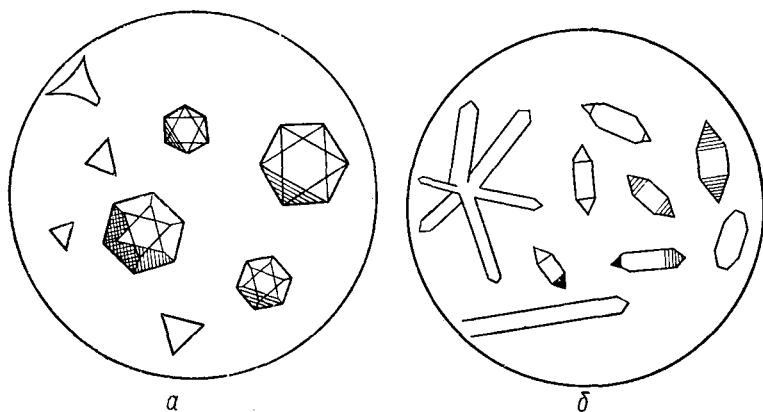
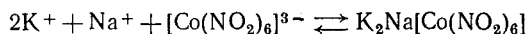


Рис. 34. а — Кристаллы натрий-магний-уранилацетата; б — кристаллы калий-уранилацетата

5. Обнаружение по окрашиванию пламени. Летучие соли натрия окрашивают бесцветное пламя горелки в яркий желтый цвет. Наиболее летуч хлорид натрия. Другие соли предварительно переводят в хлориды, смачивая соляной кислотой. Соль вносят в пламя, захватив ушком платиновой проволоки. Проба весьма чувствительна;  $G=1:10^{10}$ ,  $pG\ 10$ . Обнаруживаемый минимум 0,0001 мкг.

### § 53. Реакции катиона $K^+ (...3s^2 3p^6)$

1. Осаждение гексанитрокобальтиатом натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Свежеприготовленный реактив выделяет из раствора соли калия желтый осадок  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ :



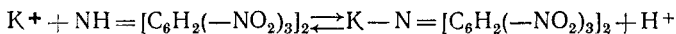
Испытуемый раствор должен быть нейтральным или слабокислым и содержать небольшой избыток уксусной кислоты. В щелочной среде образуется бурый осадок  $Co(OH)_3$ . В кислой среде осадок не выделяется. Реактив при хранении разлагается, выделяя окислы азота. Катион аммония мешает, так как дает ту же реакцию, что и калий. Поэтому его удаляют.

В полумикропробирке к 2—3 каплям испытуемого раствора, подкисленного 2 каплями уксусной кислоты, добавляют 2—3 капли реактива. После перемешивания микропалочкой наблюдают образование желтого кристаллического осадка. Предельное разбавление  $G=1:100\ 000$ ,  $pG\ 5$ . Чувствительность реакции повышает прибавление

солей серебра, свинца (II), ртути (I), так как образуются менее растворимые смешанные соли, например  $K_2Me[Co(NO_2)_6]$ . Ионы галогенов должны отсутствовать.

2. Микрорекристаллоскопическая реакция с гексанитрокупроатом или гексанитрокобальтатом (II) натрия и свинца. Реактив готовят смешиванием ацетата или нитрата свинца, ацетата или нитрата меди и нитрита натрия. Вместо соли свинца можно брать соль кобальта. На предметное стекло помещают каплю раствора соли калия. Осторожно выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают каплей 2 н. азотной кислоты. Добавляют по кристаллику нитрата свинца и ацетата меди или нитрата кобальта, 2—3 капли насыщенного раствора нитрита натрия. Хорошо перемешивают. Через 1—2 мин образуются черные кубические или прямоугольные кристаллы  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$  или  $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$ ;  $G=1:8 \cdot 10^4$ ;  $pG\ 3$ . Такую же реакцию дает катион аммония. Он должен быть удален.

3. Осадочно-хроматографическая реакция на бумаге с дипикриламином (гексанитродифениламин). Реакцию проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной 4%-ным раствором гидрофосфата натрия. Реактивную бумагу готовят заранее. Высушивают ее до воздушносухого состояния. Вместо дипикриламина можно брать водный раствор гексанитрокупроата натрия. С дипикриламином реакция протекает по уравнению



Реакцию предложил Н. С. Полуэктов (1933), ее осадочно-хроматографический вариант — Н. Ф. Кулаев.

В центр куска реактивной бумаги ( $5 \times 5$  см) помещают 1 каплю анализируемого раствора. Получают круглое влажное пятно диаметром 25—30 мм. Промывают пятно водой по каплям. Проявленную водой хроматограмму опрыскивают из пульверизатора 5%-ным раствором дипикриламина (или гексанитрокупроата натрия и свинца). Образуется по периферии оранжево-красная полоса соли калия (или соответственно бурая полоса);  $G=1:625$ ;  $pG\ 2,8$ . Обнаруживаемый минимум 40 мкг.

4. Хроматографическая реакция на колонке (ионообменная). На дно хроматографической стеклянной колонки высотой 10 см, диаметром 5—6 мм помещают ватный тампон. Колонку наполняют сухой алюминатной окисью алюминия (окись алюминия для хроматографии) до половины высоты. Берут или сухую окись алюминия, или суспензию. Сухую окись алюминия уплотняют постукиванием о твердую поверхность (до прекращения усадки). Суспензию осторожно наливают в колонку через микроворонку и дают отфильтроваться воде, в которой она взвешена. Суспензию наливают до тех пор, пока осадок не заполнит трубку на половину высоты.

Через полученную хроматографическую колонку пропускают 5 капель 0,25 н. раствора хлорида или нитрата калия. В фильтрате (его собирают в полумикропробирку) обнаруживают калий по реакции с гексанитрокобальтатом натрия. Наблюдают образование желтого осадка. В случае необходимости катионы калия вымывают из колонки

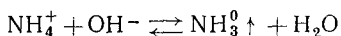
водой. Можно также пропускать раствор детекционного реагента (гексанитрокобальтата натрия) через колонку и наблюдать образование желтой полосы, характерной для катиона калия. На окиси алюминия катионы калия и аммония вытесняются всеми другими ионами; они слабее всего сорбируются.

5. Окрашивание пламени. Летучие соли калия окрашивают бесцветное пламя горелки в светло-фиолетовый цвет. Соли натрия маскируют окрашивание пламени. Окраску пламени солями калия в этом случае наблюдают через сине-зеленую индиговую призму (светофильтр), поглощающую желтые лучи и пропускающую светло-фиолетовые. Для окрашивания пламени берут KCl. Чувствительность обнаружения (понижается в присутствии натрия):  $G=1:10^6$ ;  $pG6$ . В присутствии 100-кратного количества натриевых солей окрашивание маскируется. В этом случае применяют индиговую призму.

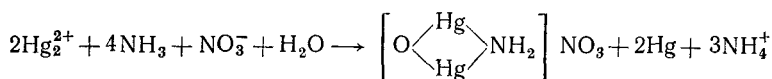
## § 54. Реакции катиона аммония $NH_4^+$

Катионы аммония и гидроксония по своим свойствам сходны с катионами щелочных металлов. В § 54 рассматриваются реакции на катион аммония, в § 55 — на катион гидроксония.

1. Образование газообразного аммиака. Сильные основания вытесняют из солей аммония газообразный аммиак:



Полумикрореакцию выполняют на часовом стекле. Помещают на него 2—3 капли раствора соли аммония и 3—4 капли раствора щелочи. Слегка нагревают. Аммиак можно обнаружить по характерному запаху. Малые количества обнаруживают, используя либо два закрывающие друг друга часовых стекла, либо микротигель, покрытый часовым или предметным стеклом. К внутренней поверхности закрывающего стекла прикладывают кусочек влажной красной лакмусовой бумаги или фильтровальной бумаги, смоченной фенолфталеином. Сложенные стекла или микротигель, покрытый стеклом, помещают на воздушную микробаню (см. рис. 22) и наблюдают за изменением окраски индикаторной бумаги (из красной в синюю — лакмус, и из бесцветной в красно-фиолетовую — фенолфталеин). Применяют также фильтровальную бумагу, смоченную раствором  $Hg_2(NO_3)_2$ , которая чернеет от действия газообразного аммиака. Предельное разбавление  $G1:10^6$ ;  $pG6$ . Чувствительность 0,05  $мкг$ . Реакция идет по уравнению

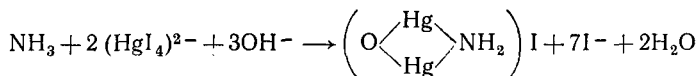


Почернение вызвано выделением металлической ртути в мелко-раздробленном состоянии. Комплексный катион  $(OHg_2NH_2)^+$  полу-

чается путем замены двух атомов водорода в ионе аммония на группу  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}$ . Эта дробная реакция позволяет обнаруживать  $\text{NH}_4^+$  в присутствии других ионов. Если индикаторная бумага не изменяет цвет в течение 15 мин, то соли аммония отсутствуют. Если окрашивание появляется через 10 мин, то присутствуют следы аммония. Реакцию нужно проводить очень аккуратно, чтобы капли щелочи не попали на индикаторную бумагу.

Диссоциация гидроокиси аммония уменьшается в присутствии его солей. Например, 1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  рН 11,66, а в присутствии 1 н. раствора хлорида аммония рН 4,7. Поэтому не осаждается гидроокись магния.

2. Полумикрореакция осаждения реактивом Несслера. Реактив Несслера позволяет селективно обнаруживать малые количества аммиака по образованию аморфного красно-бурого осадка оксодимеркуриаммония  $(\text{OHg}_2\text{NH}_2)\text{I}$ . Реактив Несслера готовят, растворяя иодид ртути (II) в растворе иодида калия, — образуется тетраиодомеркуриат калия. Его раствор в концентрированной щелочи и называют реактивом Несслера. Реакция Несслера основана на взаимодействии тетраиодомеркуриата калия с аммиаком в щелочной среде:



По другим данным, образуется иодид дииндодимеркураммония  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{I} - \text{Hg} \\ | \quad \diagup \\ \text{I} - \text{Hg} \end{smallmatrix} \text{NH}_2 \right]^+ \text{I}^-$ . Предельное разбавление  $G=1 : 2 \cdot 10^7$ ; рG7,3.

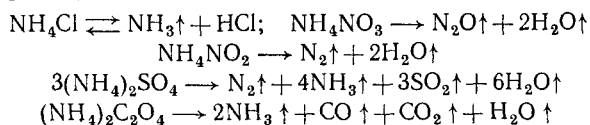
Чувствительность 0,25 мкг.

Реакцию Несслера на аммиак проводят в приборе для открытия газов (см. рис. 25). В сосуд помещают 2—3 капли исследуемого раствора и 3—5 капель концентрированного раствора гидроокиси натрия. Прибор закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная палочка, на конце загнутая крючком. На крючок подвешивают небольшую полоску фильтровальной бумаги, смоченной реактивом Несслера. При нагревании на водяной бане (см. рис. 15, 16) газообразный аммиак выделяется из раствора и попадает на реактивную бумагу, давая оранжево-красное пятно.

Реакцию также проводят в полумикропробирке. Вносят в нее 1 каплю испытуемого раствора, добавляют 5—10 капель воды и 3—4 капли реактива Несслера (избыток). Выпадает оранжево-коричневый осадок, что доказывает присутствие аммиака. Для маскировки мешающих катионов добавляют в раствор 0,5 мл 50%-ного раствора  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  тартрата калия-натрия (сегнетову соль); который образует комплексные анионы, не разлагаемые щелочью.

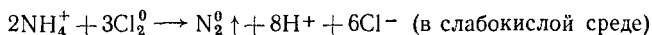
3. Возгонка и разложение аммонийных солей при нагревании. В отличие от щелочных металлов и магния, аммонийные соли улетучиваются, возгоняются и разлагаются при нагревании

до температуры красного каления:

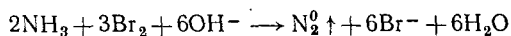


Свойством аммонийных солей разлагаться пользуются для их полного удаления из анализируемой смеси, так как они мешают обнаружению катионов натрия и калия. Водный раствор солей упаривают досуха. Сухой остаток прокаливают.

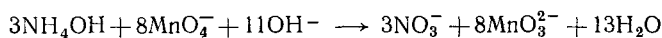
4. Разрушение аммонийных солей окислителями. Образование азота и закиси азота вместо аммиака объясняется окисляющим действием азотистой, азотной и серной кислот (см. пункт 3). В растворе такое же действие проявляют хлор, бром, перманганат-ион:



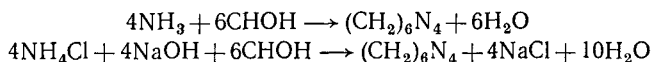
Бром вытесняет азот только в сильнощелочной среде:



Перманганат калия окисляет аммиак до нитрат-иона:



5. Реакция с формальдегидом  $\text{CH}_2\text{O}$ . Уротропин (открыт А. М. Бутлеровым в 1860 г.) образуется при действии водного раствора формальдегида на аммиак:



В последней реакции катион аммония как кислота (по Бренстеду) нейтрализует гидроксил-ион. Образование уротропина позволяет удалять катионы аммония, не выпаривая раствор досуха и без прокаливания. В присутствии уротропина можно обнаруживать  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . Только ту порцию раствора, в которой обнаруживают  $\text{Na}^+$ , обрабатывают  $\text{KOH}$ , а порцию, где обнаруживают  $\text{K}^+$ , — обрабатывают едким натром.

## § 55. Реакции катиона гидроксония $\text{OH}_3^+$

По современной теории кислот, оснований и солей все кислоты можно рассматривать как соли гидроксония. Присутствие  $\text{OH}_3^+$  в водной среде обнаруживают по изменению окраски специальных индикаторов — органических красителей (лакмус, метиловый оранжевый, метиловый фиолетовый, тропеолин 00, диметиловый желтый). Изменения окраски, доказывающие присутствие гидроксония, сопоставлены в табл. 28.

Катион гидроксония разрушается металлами с выделением водорода из растворов кислот. Аналогично катион аммония вытесняется из солей в виде  $\text{NH}_3$  действием щелочей.

На катион гидроксония имеются две характерные реакции: 1) пробирочная с кислотными индикаторами, характерно изменяющими окраску при взаимодействии с катионами гидроксония; 2) пробирочная, сопровождающаяся выделением водорода из растворов минеральных кислот с помощью металла.

Таблица 28

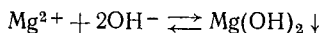
Изменение окраски индикаторов в присутствии гидроксония

Индикатор	Лакмус	Метиловый оранжевый	Метиловый фиолетовый	Тропеолин 00	Диметиловый желтый
Окраска рН	Синяя на красную 8—6	Желтая на красную 4,4—3,1	Синяя на зеленую 2,0—1,0	Желтая на розовую 2,6—1,4	Желтая на красную 4,5—3,0

Н. А. Тананаев в дробном анализе рекомендует устанавливать характер среды синей и красной лакмусовой бумагой. Для этого 0,2 *мкл* раствора помещают на лакмусовую бумагу. Изменение окраски бумаги заметно при 0,005—0,01 *мкг* кислот или щелочей. Реакции на гидроксильный ион описаны при анионах.

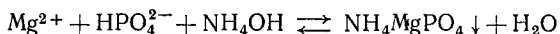
### § 56. Реакции катиона $Mg^{2+}$ (... $2s^2 2p^6$ )

1. Пробирочная реакция осаждения гидроокиси магния  $Mg(OH)_2$ . В полумикропробирку помещают 2—3 капли раствора соли магния. Добавляют 2—3 капли раствора  $NaOH$  или  $KOH$ . Выпадает осадок гидроокиси магния:



Эта реакция позволяет отличать  $Mg^{2+}$  (белый студенистый осадок) от катионов щелочных металлов и аммония. Гидроокись магния не растворима в избытке щелочи, что отличает ее от гидроокисей бериллия, алюминия, хрома (III), железа, цинка. Гидроокись аммония не полностью осаждает гидроокись магния, так как последняя растворима в избытке аммонийных солей (по закону действия масс);  $L_p 6 \cdot 10^{-12}$ .

2. Микрорекристаллоскопическая реакция выделения аммоний-магнийфосфата. Каплю раствора помещают на предметное стекло. Добавляют каплю раствора хлорида аммония. Держат несколько минут каплей вниз над отверстием склянки с 25%-ным раствором аммиака. Вводят каплю раствора гидрофосфата натрия  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  или его кристаллик и наблюдают под микроскопом образование кристаллов (рис. 35):



Строение этой соли  $[Mg(H_2O)_6]^{2+} \cdot [NH_4]^+ \cdot [PO_4]^{3-}$ . Предельное разбавление  $G1 : 8,3 \cdot 10^4$ ;  $pG 4,9$ ; чувствительность 0,012 *мкг*.

3. Капельная реакция Н. А. Тананаева. На кусок фильтровальной бумаги (3×3 см) помещают каплю нейтрального раствора, содержащего катион магния, и каплю раствора аммиака. Добавляют каплю раствора фенолфталеина. Появляется красное пятно. Бумагу подсушивают над пламенем горелки для удаления из-

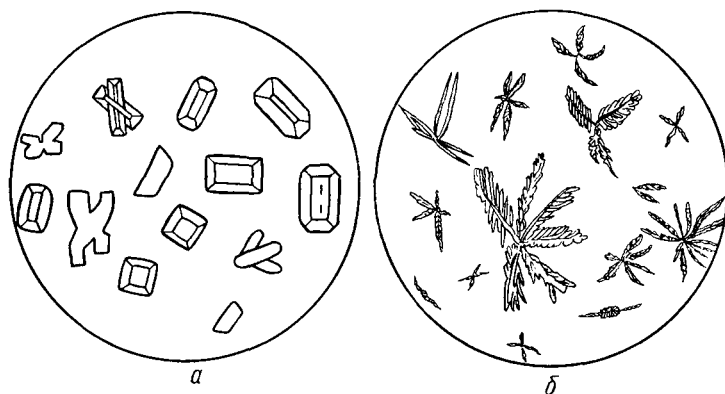
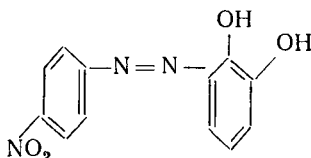


Рис. 35. Кристаллы аммоний-магнифосфата:  
а — при медленной кристаллизации; б — при быстрой кристаллизации

бытка аммиака и обезвоживания гидроокиси магния. Пятно обесцвечивается. Если бумагу вновь смочить каплей воды, то в присутствии магния опять появляется красное пятно.

Не мешают щелочные и щелочноземельные металлы.

4. Цветная реакция с применением магнезона (*n*-нитробензолазорезорцин, ИРЕА):



В полумикропробирке или на часовом стекле смешивают 2—3 капли нейтрального или слабокислого раствора, содержащего  $Mg^{2+}$ , с 1—3 каплями красного раствора магнезона и наблюдают перемену окраски в синюю (присутствие магния). Если раствор окрашивается в желтый цвет, то добавляют щелочь до появления синей окраски. Щелочноземельные металлы и алюминий не мешают. Предельное разбавление 1 :  $10^5$ ;  $pG5$ ; чувствительность 1 мкг.

## § 57. Общая характеристика катионов 2-й аналитической группы

Ко второй аналитической группе относятся катионы щелочноземельных металлов. Катионы 1-й и 2-й аналитических групп принадлежат к главным подгруппам 1-й и 2-й групп (IA и IIA) периодической системы Д. И. Менделеева. Особенность катионов щелочноземельных



металлов — малая растворимость их карбонатов, сульфатов, фосфатов, оксалатов. Ацетаты, нитраты, сульфиды и хлориды их хорошо растворимы. Бериллий примыкает по химико-аналитическим свойствам к катионам  $\text{Al}^{3+}$  и других трехвалентных металлов (по диагональному направлению). Химико-аналитические реакции катионов щелочноземельных металлов по этим соображениям целесообразно рассматривать непосредственно после щелочных металлов и магния. Хорошая растворимость сульфатов бериллия и магния и плохая — сульфатов щелочноземельных металлов используется в кислотно-щелочном методе анализа. Бериллий и магний образуют плохорастворимые основные карбонаты  $\text{MeCO}_3 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2$ . Гидроокиси бериллия и магния плохо растворимы, гидроокиси щелочноземельных металлов — сильные основания. Гидроокись бериллия амфотерна, гидроокись магния — основание.

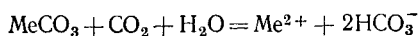
Все катионы металлов главной подгруппы второй группы бесцветны, имеют законченную наружную восьмиэлектронную оболочку (двухэлектронную). Относятся к  $s$ -элементам. Основной характер усиливается от бериллия к радию соответственно увеличению радиусов катионов. Из уравнения реакции  $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MeOH}^+ + \text{H}^+$  следует:  $K_A = \frac{[\text{MeOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Me}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]}$ .

Показатель кислотности  $pK$  имеет следующие значения:  $\text{Be}^{2+}$  — 3,2,  $\text{Mg}^{2+}$  — 11,5,  $\text{Ca}^{2+}$  — 12,6,  $\text{Sr}^{2+}$  — 13,2,  $\text{Ba}^{2+}$  — 13,2,  $\text{Ra}^{2+}$  — 13,2 (по Г. Шарло).

Электросродство и ионный потенциал бериллия и магния отличаются от тех же величин щелочноземельных металлов. Наблюдается зависимость растворимости гидроокисей, карбонатов и оксалатов щелочноземельных металлов от основных физико-химических характеристик их катионов (табл. 29). Растворимость сульфатов и хроматов щелочноземельных металлов позволяет их разделять и обнаруживать при совместном присутствии. Например, растворимость сульфата бария в 800 раз меньше растворимости сульфата кальция, что дает возможность при соотношении 1 : 100 обнаружить  $\text{Ba}^{2+}$  действием серной кислоты в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$ .

Наибольшее отличие элементы главной подгруппы второй группы проявляют в следующих реакциях: бериллий образует ацетил-ацетонат  $\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ,  $G=1:10^5$ ; магний  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ ,  $G=1:10^6$ ; кальций —  $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; стронций —  $\text{SrSO}_4$ ; барий —  $\text{BaSiF}_6$  и  $\text{BaCrO}_4$ .

Групповым реагентом на щелочноземельные металлы служит карбонат аммония. Из нейтрального раствора карбонаты выделяются в виде белого кристаллического осадка  $\text{MeCO}_3$ . Осадок легко растворяется в уксусной и разбавленных минеральных кислотах (кроме серной). Растворение сопровождается вскипанием и шипением, что вызывается выделением двуокиси углерода. Если в раствор с этим осадком пропускать двуокись углерода, то он растворяется, образуя растворимый гидрокарбонат:



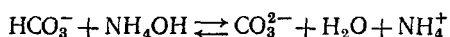
Применение карбонатов щелочных металлов для осаждения карбонатов щелочноземельных металлов недопустимо, так как введение  $K^+$  и  $Na^+$  делает бессмысленным их последующее обнаружение в фильтрате или центрифугате. Осаждение можно вести только карбонатом аммония. В растворе  $(NH_4)_2CO_3$  всегда содержатся гидрокарбо-

Т а б л и ц а 29

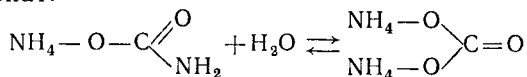
Важнейшие свойства катионов второй аналитической группы

Катион	Берил- лий	Магний	Кальций	Стронций	Барий	Радий
Атомный номер . .	4	12	20	38	56	88
Строение электрон- ной оболочки кати- она . . . . .	2	2, 8	...8, 8	...18, 8	...18, 8	...32, 18, 8
Нормальный окис- лительный потенциал, $v$ . . . . .	-1,70	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	—
Радиус катиона, Å	0,34	0,78	1,06	1,27	1,43	1,44
Ионный потенциал, $P_i$ . . . . .	5,9	2,6	1,9	1,6	1,4	1,3
Электростатическая характеристика $\mathcal{E}$ , Å <sup>-1</sup> . . . . .	17,74	5,1	3,8	3,2	2,8	—
Электросродство ка- тиона $K$ , ккал . . . .	+55	+57	+34	+43	+35	—
Потенциал иониза- ции, эв:						
первый . . . . .	9,3	7,64	6,1	5,7	5,81	5,28
второй . . . . .	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00	10,14
$\lg I_p^2 \cdot r_i$ . . . . .	2,14	2,17	2,18	2,18	2,16	2,20
Растворимость кар- боната, моль/л . . . .	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	—
Растворимость окса- лата, моль/л . . . . .	Мало раствор.	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	—
Растворимость суль- фата, моль/л . . . . .	0,56	2,8	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	—
Растворимость фос- фата, моль/л . . . . .	Мало раствор.	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Мало раствор.	$5 \cdot 10^{-5}$	—

нат-ионы и карбаминат-ионы, которые образуют хорошо растворимые соли с щелочноземельными металлами. Поэтому к раствору добавляют гидроокись аммония, что обеспечивает превращение гидрокарбоната аммония в карбонат аммония:



Осаждают при 70° С, что обеспечивает переход карбамината аммония в карбонат:



В таких условиях частично может осадиться основной карбонат магния  $[\text{MgOH}]_2\text{CO}_3$ . Это устраняют, добавляя к раствору хлорид аммония. Слишком большое количество хлорида аммония препятствует полноте осаждения. Это объясняется гидролизом хлорида аммония, уменьшающим рН раствора группового реагента карбоната аммония до величины, при которой труднорастворимые карбонаты щелочноземельных металлов превращаются в растворимые гидрокарбонаты.

Если осаждение вести 2 н. серной кислотой, то также осаждается сульфат свинца (растворимость  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л), так как по некоторым свойствам катион свинца близок к катионам 2-й аналитической группы. Свинец дает также плохорастворимые карбонаты, фосфаты, хроматы, ферроцианиды. Катионы других металлов не осаждаются серной кислотой. Разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  служит групповым реагентом для щелочноземельных металлов и свинца, образуя сульфаты, не растворимые в разбавленных кислотах.

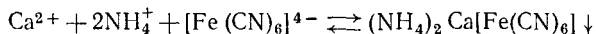
### § 58. Реакции катиона $\text{Ca}^{2+}$ (... $3s^2 3p^6$ )

1. Осаждение оксалатами аммония, натрия, калия. В полумикропробирку помещают 2—3 капли раствора соли кальция, разбавляют 5 каплями воды и осаждают оксалатом аммония в нейтральной среде. Выделяется белый кристаллический осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в минеральных кислотах. Мешают  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , образующие аналогичные осадки. Магний мешает при высокой концентрации. Предельное разбавление  $G=1:5 \cdot 10^4$ ;  $pG$  4,7; чувствительность 1 мкг. Насыщенный раствор  $\text{CaSO}_4$  дает осадок с оксалатом, так как  $L_{p\text{CaC}_2\text{O}_4}=2 \cdot 10^{-9}$ ;  $L_{p\text{CaSO}_4}=2 \cdot 10^{-4}$ . Оксалат кальция не растворим в уксусной кислоте, потому что щавелевая кислота более сильная, чем уксусная:  $pK_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} 5,0$ ;  $pK_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  1,2.

2. Дробная реакция на кальций. В полумикропробирку помещают 5—10 капель раствора. Добавляют по каплям раствор аммиака до появления его запаха. Вносят 0,05 г порошка цинка. Взбалтывают 0,5 мин. Фильтруют. К фильтрату добавляют 0,5 мл серной кислоты (1:4). Нагревают до кипения. Если есть осадок, фильтруют горячий раствор. Фильтрат нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до появления его запаха. Прибавляют 10 капель оксалата аммония. Встряхивают. Если есть кальций, выпадает осадок. Чтобы проделать дробную реакцию, заранее смешивают по 5 капель хлоридов кальция, стронция, бария, алюминия, железа, ртути (II) и выполняют описанный ход анализа со смесью.

3. Отделение кальция от стронция в виде гексацианоферроата. В полумикропробирку вносят по 2 капли растворов  $\text{CaCl}_2$ ,

$\text{SrCl}_2$  и твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до насыщения. Нагревают. Осаждают по каплям свежеприготовленным раствором гексацианоферроата калия. Выпадает белый кристаллический осадок гексацианоферроата кальция и аммония, не растворимый в уксусной кислоте, в отличие от осадков стронция и бария:

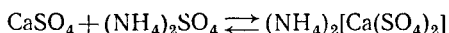


Мешает магний, образующий аналогичный осадок. Реакция позволяет обнаруживать кальций в присутствии стронция, бария и отделить от них кальций. Предельное разбавление  $G1 : 2 \cdot 10^3$ ;  $pG$  3,3. Чувствительность 25  $\mu\text{кг}$ .

4. Микрокристаллоскопическая реакция с серной кислотой. Кальций в виде сульфата осаждается из очень концентрированного раствора. Осадок белый кристаллический  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 23). Растворимость 1,9  $\text{г/л}$ . Он легче растворим в кислотах, чем сульфаты стронция и бария.

Образование кристаллов сульфата кальция — характерная микрокристаллоскопическая реакция. Предельное разбавление  $G 1 : 5 \cdot 10^4$ ;  $pG=4,7$ ; чувствительность 0,04  $\mu\text{кг}$ . Стронций и барий мешают при соотношении 10 ч. к 1 ч.  $\text{Ca}^{2+}$ . Катионы  $\text{Pb}^{2+}$  мешают, если их очень много.

На предметное стекло помещают каплю раствора соли кальция. Выпаривают досуха. Остаток растворяют в 1 капле воды. Добавляют 1 каплю серной кислоты. Подогревают осторожно до начала кристаллизации. Сульфат кальция растворяется в сульфате аммония:



5. Хроматографическое обнаружение кальция мурексидом (§ 157). Колонку высотой 10  $\text{см}$  и диаметром 0,7—0,8  $\text{см}$  наполняют суспензией окиси алюминия, поместив предварительно на дно ватный тампон. 5  $\text{г}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  тщательно перемешивают с 10  $\text{мл}$  воды и помещают в колонку. Воде дают стечь. Через колонку пропускают раствор хлорида кальция. Кальций в фильтрате обнаруживают реакцией с гексацианоферроатом калия (собирая фильтрат на часовое стекло) или пропуская через колонку раствор мурексида, образующего с кальцием оранжевую полосу на колонке.

Для реакции с мурексидом в колонку лучше загружать 90 ч. окиси алюминия и 10 ч. гидрофосфата натрия. Последний осаждает фосфат кальция, дающий реакцию с мурексидом.

6. Окрашивание пламени. Летучие соли кальция, особенно хлориды, окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

## § 59. Реакции катиона $\text{Sr}^{2+}$ (... $4s^2 4p^6$ )

1. Осаждение гипсовой водой. В полумикропробирку помещают 2—3 капли раствора соли стронция и прибавляют по каплям гипсовую воду. В нейтральных или слабокислых растворах выделяется мелкозернистый осадок только при нагревании, а на холоду — при долгом стоянии. Растворимость сульфата стронция  $5,3 \cdot 10^{-4}$   $\text{моль/л}$ ,

а сульфата кальция  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Осадок сульфата бария выделяется сразу же, так как его растворимость  $10^{-5}$  моль/л. Сульфат стронция образует легко пересыщенные растворы. Серная кислота и растворимые сульфаты выделяют сразу же осадок сульфата стронция. Раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  переводит сульфат стронция в карбонат стронция.

2. Окрашивание пламени. Летучие соли стронция (хлориды, нитраты) окрашивают бесцветное пламя горелки в яркий карминово-красный цвет.

## § 60. Реакции катиона $\text{Ba}^{2+}$ ( $\dots 5s^2 5p^6$ )

1. Осаждение серной кислотой и растворимыми сульфатами. В полумикропробирке к 1—2 каплям раствора хлорида бария добавляют по каплям раствор серной кислоты или сульфата натрия. Выделяется белый мелкокристаллический осадок сульфата бария, не растворимый в кислотах. Мешают катионы стронция, свинца, ртути (I), образующие плохорастворимые сульфаты. Сульфат бария в отличие от сульфата свинца не растворим в щелочах. В насыщенном растворе перманганата калия от серной кислоты выпадает фиолетовый осадок сульфата бария, который не обесцвечивается восстановителями. Фиолетовый осадок образуется потому, что перманганат калия изоморфен сульфату бария. Образуются смешанные кристаллы. Предельное разбавление  $1 : 5 \cdot 10^3$ ; рГ 5,7. Обнаруживаемый минимум 10 мкг.

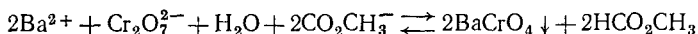
К 2—3 каплям раствора соли бария добавляют в полумикропробирке 3—4 капли насыщенного раствора перманганата калия и 2—3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Нагревают до кипения. Центрифугируют. Сливают раствор. Осадок взбалтывают с раствором восстановителя (сульфит натрия, щавелевая кислота, перекись водорода). Нагревают до кипения. Вновь центрифугируют. Раствор обесцвечивается, а осадок сохраняет фиолетовую окраску. Кальций, стронций не мешают, свинец (II) мешает.

Как соль сильного основания и сильной кислоты, осадок сульфата бария практически не растворим в разбавленных кислотах. Он заметно растворим в концентрированной серной кислоте, образуя  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ .

Чтобы перевести сульфат бария в раствор, его многократно обрабатывают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при кипячении или сплавляют в микротигле с 5—6-кратным количеством смеси карбонатов натрия и калия. Смесь имеет более низкую температуру плавления. Расплавленную массу охлаждают и растворяют в воде при нагревании. На дне остается осадок карбоната бария. Его отделяют центрифугированием и несколько раз промывают водой для удаления сульфат-ионов. Растворяют осадок в уксусной или соляной кислоте.

2. Капельная и микрокристаллоскопическая реакция с бихроматом калия. Хромат и бихромат калия выделяют осадок хромата бария  $\text{BaCrO}_4$  в виде желтых кристаллов. Бихромат калия позволяет осаждать барий в присутствии кальция и стронция, которых он не осаждает. Для полноты осаждения необходимо приме-

нять ацетатный буферный раствор (рН 4,7) (§ 12, табл. 14). Реакция протекает по схеме



Эту реакцию также применяют для отделения бария от стронция и кальция. Если осаждают хроматом калия, то вместе с хроматом бария осаждается и хромат стронция (рис. 36). В присутствии уксу-

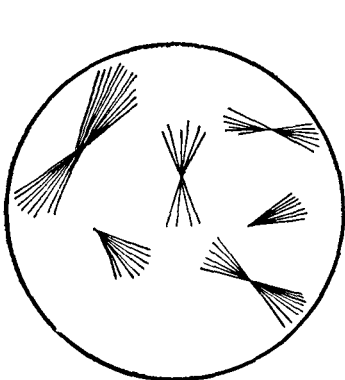


Рис. 36. Кристаллы хромата стронция

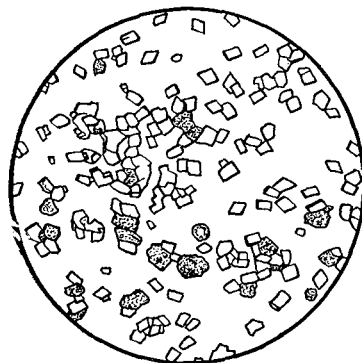


Рис. 37. Кристаллы хромата бария

ной кислоты стронций не выпадает. Реакция характерна для  $\text{Ba}^{2+}$  (рис. 37).

Реакция на бумаге (капельная). На кусок фильтровальной бумаги ( $5 \times 5$  см) помещают каплю раствора соли бария, 2 капли раствора дихромата калия и каплю 1 н. уксусной кислоты. Кислоту прибавляют, пока цвет осадка не перестанет изменяться. Осадок отмывают несколькими каплями воды. Он фиксирован в центре пятна. Предельное разбавление 1 :  $10^4$ ; рG 4. Катионы магния, кальция, стронция не мешают, серебра, ртути и свинца — мешают.

Микрорекристаллоскопическая реакция. На предметное стекло помещают по капле исследуемого раствора, 1 н.  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  и 5%-ного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Выпадает светло-желтый кристаллический осадок хромата бария (см. рис. 37) в виде квадратов или прямоугольников. Предельное разбавление 1 :  $6 \cdot 10^5$ ; рG 5,78.

3. Окрашивание пламени. Летучие соли бария (хлориды, нитраты) окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

## § 61. Анализ смеси катионов щелочных и щелочноземельных металлов

При выполнении анализа необходимо не только доказать присутствие определенных химических элементов в исследуемом образце, но и решить вопрос о том, какие из них присутствуют в большем и какие в меньшем количестве, а какие в виде следов. Об этом можно судить по массе выпадающего осадка, а также по интенсивности окраски раствора, получаемого в результате реакции. Окрашивание пламени

только дает возможность обнаружить присутствие ионов щелочных и щелочноземельных металлов в анализируемом образце. Эти предварительные испытания легко могут ввести в заблуждение вследствие их высокой чувствительности. Очень важно выполнить эти предварительные испытания в отдельных порциях исследуемого раствора. Вначале обнаруживают катион аммония реактивом Несслера или действием щелочи в газовой камере (§ 54).

Если в исследуемом растворе есть осадок, то он может содержать нерастворимые соли щелочноземельных металлов. Если он не растворим в соляной кислоте, то в нем имеются сульфаты щелочноземельных металлов. Для испытания на сульфаты осадок взмучивают, 2—3 капли взвеси помещают в полумикропробирку, добавляют 3—4 капли 2 н. HCl. Если осадок не растворяется, то его исследуют отдельно. Осадок промывают дистиллированной водой 2 раза, каждый раз центрифугируя. Промытый осадок обрабатывают при помощи  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , как указано в § 60.

О разделении катионов кислотнo-щелочным методом см. табл. 25, 31. В этом случае групповым реактивом служит сульфат аммония в солянокислой среде. Осадки сульфатов щелочноземельных металлов переводят в карбонаты, обрабатывая  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

В табл. 30 дана схема анализа катионов 1-й и 2-й аналитических групп по сероводородному методу, в табл. 31 — схема анализа катионов 1—3-й групп по кислотнo-щелочному методу.

## § 62. Общая характеристика катионов подгруппы IB

По величине  $\lg I_{\text{пр}}^2$  (1,73—2,04) группа катионов, осаждаемых соляной кислотой в виде хлоридов, следует непосредственно за группой щелочных металлов. Однако мы помещаем ее после щелочноземельных металлов, так как последние со щелочными металлами наиболее тесно связаны (сходство по диагональному направлению литий — магний, интенсивное окрашивание пламени и др.). Плохорастворимые хлориды образуют  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ , а также  $\text{Pb}^{2+}$ , который частично попадает в эту подгруппу.

На внешнем энергетическом уровне Cu, Ag, Au один электрон ( $s^1$ ), на предвнешнем — 18 ( $s^2p^6d^{10}$ ). Эти  $d$ -элементы имеют более слабо выраженные металлические свойства. Дают окислы и гидроокиси с амфотерными свойствами. Их ионные радиусы меньше, а потенциалы ионизации больше, чем у щелочных металлов.  $d$ -Электроны на  $(n-1)$ -уровне обуславливают их способность к комплексообразованию. Ионные решетки не характерны.

В табл. 32 приведены наиболее характерные микрокристаллоскопические реакции, которые позволяют обнаруживать тот или иной катион этой подгруппы. В IB-подгруппу входит также катион  $\text{Hg}_2^{2+}$ , иногда называемый димеркуроионом —  $\text{Hg}-\text{Hg}$ —.

Таллий и свинец принадлежат к главным подгруппам и являются  $p$ -элементами. По химико-аналитическим свойствам  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  сходны с подгруппой IB (подгруппа серебра). Кажущаяся одновалентность



**Анализ смеси катионов 1-й и 2-й аналитических групп  
по сероводородному методу**

Смесь катионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  (см. примечание 1)

Выполняемая работа	Реактив (см. примечание 2)	Продукты реакции
1. Обнаружение $\text{NH}_4^+$ в отдельной пробе (в газовой камере)	а) $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$ до сильнощелочной реакции при нагревании — действие на красный лакмус аммиака; б) реактивная бумага, пропитанная $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — действие паров $\text{NH}_3$	Осадок — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (не исследуют). Выделение характерного запаха $\text{NH}_3$
2. Отдельная проба на присутствие сульфатов в случае присутствия осадка	2 н. $\text{HCl}$	Осадок: $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ , не растворимые в $\text{HCl}$ . При положительной реакции их превращают в карбонаты
3. Отделение осадка сульфатов центрифугированием	2 н. $\text{HCl}$	Осадок 1: сульфаты щелочноземельных металлов. <i>Центрифугат 1</i> : катионы 1-й и 2-й групп в кислой среде
4. Превращение сульфатов в карбонаты в осадке 1 (см. примечание 3)	Насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{CO}_3$ при кипячении	Осадок 2: карбонаты щелочноземельных металлов <i>Центрифугат 2</i> : содержит $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Отбрасывают
5. Промывание дистиллированной водой и растворение в уксусной кислоте осадка 2	Дистиллированная вода;	<i>Раствор 1</i> : $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ . Если небольшая часть осадка не растворяется, то ее отбрасывают
6. Осаждение катионов 2-й группы из центрифугата 1	Смесь $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (см. примечание 4)	Осадок 3: $\text{CaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{BaCO}_3$ . <i>Центрифугат 3</i> : катионы 1 группы. Делят на 3 части — 3а, 3б, 3в. Исследуют по пп. 14, 15, 18
7. Растворение осадка 3	2 н. $\text{HCO}_2\text{CH}_3$	<i>Раствор 2</i> : $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ Растворы 1 и 2 смешивают
8. Обнаружение $\text{Ba}^{2+}$ в отдельной пробе смеси растворов 1 и 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$	Осадок: $\text{BaCrO}_4$ (желтый)
9. Осаждение $\text{Ba}^{2+}$ из смеси растворов 1 и 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$ (ацетатная буферная смесь, pH 4,7)	Осадок 4: $\text{BaCrO}_4$ (желтый). <i>Центрифугат 4</i> : содержит $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ и избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
10. Осаждение $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Sr}^{2+}$ в центрифугате 4	2 н. раствор $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в избытке	Осадок 5: $\text{CaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ . <i>Центрифугат 5</i> отбрасывают
11. Растворение осадка 5	2 н. $\text{HCO}_2\text{CH}_3$	<i>Раствор 3</i> : $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$

Выполняемая работа	Реактив (см. примечание 2)	Продукты реакции
12. Обнаружение в растворе 3 и отделение $\text{Sr}^{2+}$	Концентрированный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании	Осадок 6: $\text{SrSO}_4$ (белый, кристаллический). <i>Центрифугат 6</i> : комплекс $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$
13. Обнаружение $\text{Ca}^{2+}$ в центрифугате 6	1 н. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Осадок: $\text{CaC}_2\text{O}_4$ (белый, кристаллический). Поверочные испытания: с серной кислотой; окрашивание пламени
14. Обнаружение $\text{Mg}^{2+}$ в отдельной пробе. Центрифугата 3а	1 н. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{pH} > 7$	Осадок: $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ (белый, кристаллический)
15. Отделение $\text{Mg}^{2+}$ из центрифугата 3б	2 н. раствор $\text{KOH}$ или $\text{K}_2\text{CO}_3$ при кипячении до полного удаления аммонийных солей	Осадок 7: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ . <i>Центрифугат 7</i> : $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ реакция щелочная
16. Нейтрализация центрифугата 7	2 н. $\text{HCO}_2\text{CH}_3$	<i>Раствор 4</i> : Упаривают до небольшого объема
17. Обнаружение $\text{Na}^+$ в растворе 4	$\text{K}_3\text{SbO}_4$ , $\text{pH}$ около 7	Осадок: $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ (белый, кристаллический)
18. Отделение $\text{Mg}^{2+}$ из центрифугата 3в	$\text{NaOH}$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3$ при кипячении до полного удаления аммонийных солей	Осадок 8: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ . <i>Центрифугат 8</i> : $\text{Na}^+$ и $\text{K}^+$ , среда щелочная
19. Нейтрализация центрифугата 8	2 н. $\text{HCO}_2\text{CH}_3$	<i>Раствор 5</i> . Упаривают до небольшого объема
20. Обнаружение $\text{K}^+$ в растворе 5	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ $\text{pH}$ 3—5	Осадок: $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (желтые кристаллы)

## Примечания:

1. Перед началом анализа необходимо проверить реакцию среды раствора по лакмусу. Если среда нейтральная, то присутствуют соли сильных кислот и сильных оснований; кислая среда — присутствуют свободные кислоты, кислые соли — соли сильных кислот и слабых оснований; щелочная среда — присутствуют щелочи, соли слабых кислот и сильных оснований, основные соли.

2. Условия применения реактивов на катионы и ход реакций описаны при частных реакциях на отдельные катионы.

3. К осадку сульфатов в фарфоровой чашке или микротигле прибавляют трехкратный объем концентрированного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Смесь кипятят 15 мин (по мере испарения раствора добавляют воду до первоначального объема). После этого раствор сливают с осадка. Осадок опять 2—3 раза кипятят с новыми порциями концентрированного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сливая каждый раз раствор с осадка. Раствор, слитый с осадка, отбрасывают. Осадок карбонатов катионов второй группы промывают дистиллированной водой, содержащей немного карбоната натрия. Промывание осадка повторяют до отрицательной реакции на сульфат-ион (проба с  $\text{BaCl}_2$  в солянокислой среде). Промытый осадок исследуют по пунктам 5 и 7.

4. Полнота осаждения контролируется прибавлением к отдельной пробе прозрачного центрифугата одной капли реактива-осадителя —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Отсутствие осадка свидетельствует о полноте осаждения. Если полноты осаждения нет, то к центрифугату над осадком прибавляют дополнительную порцию реактива-осадителя. Вновь центрифугируют и контролируют на полноту осаждения.

## Анализ катионов 1-й и 3-й аналитических групп по кислотно-щелочному методу

Смесь катионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. Обнаружение $\text{NH}_4^+$ в отдельной порции раствора	Проводят по табл. 30, п. 1	
2. Осаждение щелочно-земельных металлов и $\text{Pb}^{2+}$ из анализируемого раствора	2 н. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — до полного осаждения	<i>Осадок 1:</i> сульфаты щелочно-земельных металлов и $\text{PbSO}_4$ . <i>Центрифугат 1.</i> Делят на две части: 1а, 1б. Содержит ионы щелочных металлов, $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$
3. Растворение $\text{PbSO}_4$ из осадка 1	30%-ный раствор $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$	<i>Осадок 2:</i> $\text{CaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ . Исследуют по табл. 30, п. 4. <i>Центрифугат 2:</i> $[\text{Pb}(\text{CO}_2\text{CH}_3)]^+$
4. Обнаружение $\text{Pb}^{2+}$ в центрифугате 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<i>Осадок:</i> $\text{PbCrO}_4$ (желтые кристаллы). Поверочная реакция: растворимость в $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$
5. Осаждение $\text{Ca}^{2+}$ в центрифугате 1а	2 н. раствор $\text{K}_2\text{CO}_3$ при кипячении до полного удаления аммонийных солей	<i>Осадок</i> не исследуют. <i>Центрифугат 3</i> исследуют на $\text{Na}^+$ по табл. 30, п. 17 после нейтрализации уксусной кислотой
6. Осаждение $\text{Ca}^{2+}$ в центрифугате 1б	2 н. раствор $\text{Na}_2\text{CO}_3$ при кипячении до полного удаления аммонийных солей	<i>Осадок</i> не исследуют. <i>Центрифугат 4</i> исследуют на $\text{K}^+$ по табл. 30, п. 20 после нейтрализации уксусной кислотой

ртути в соединениях, где мы имеем дело со связью между двумя атомами ртути, нуждается в пояснении. Ртуть имеет во внешнем электронном слое два электрона (2, 8, 18, 32, 18, 2), несколько напоминает инертный газ. Она легко образует одноатомный пар при невысокой температуре. Элементы с 18-электронной предпоследней оболочкой образуют устойчивые ионы с двумя электронами на внешнем уровне:  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Это позволяет аналитически сопоставлять ртуть с элементами не только в пределах 2В-подгруппы (по вертикали), но и по горизонтали (с таллием и свинцом), а также вследствие плохой растворимости  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и с  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ , т. е. в пределах IV-подгруппы. Таким образом, аналитическая группа нерастворимых хлоридов охватывает по вертикали медь (I), серебро, золото (I), к ним примыкают по горизонтали ртуть (I), таллий (I) и свинец (II).

Ртуть относится к элементам, содержащим инертную электронную пару на внешнем уровне.

Важнейшие свойства катионов IV-подгруппы,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ 

Свойства	$Cu^+$	$Ag^+$	$Au^+$	$Tl^+$	$Pb^{2+}$
Электронная схема катона . . . . .	... $3d^{10}$	... $4d^{10}$	... $5d^{10}$	... $5d^{10}6s^2$	... $5d^{10}6s^2$
Нормальный окислительный потенциал, $\varphi$ . . . . .	+0,520	+0,799	+1,692	-0,336	-0,126
Радиус катона, $\text{\AA}$ . . . . .	0,98	1,13	1,37	1,36	1,26
Ионный потенциал $P_i = \frac{Z}{r}, \text{\AA}^{-1}$ . . . . .	1,0	0,9	0,7	0,6	1,5
Электростатическая характеристика $\varphi = \frac{Z^2}{r}, \text{\AA}^{-1}$ . . . . .	1,0	0,88	0,7	0,6	3,03
Первый потенциал ионизации $I_p$ . . . . .	7,724	7,574	9,223	6,106	7,415
$\lg I_p^2 r_i$ . . . . .	1,75	1,81	2,04	1,73	2,47
Растворимость хлоридов, г/100 г $H_2O$	0,0062	0,00009	Слаборастворим, гидролизуется	0,32	0,99
Характерная микрохимическая реакция	Сульфат меди и аммония	Тетраоксаноцинкат серебра, 0,4 мкг	Гексауратцеция-серебра, 0,01 мкг	Гексахлороплатинат таллия, 0,008 мкг	Сульфат свинца, 0,04 мкг

Инертная пара электронов заметно влияет на химико-аналитические свойства элементов, расположенных правее и ниже линии ртуть — сера, и проходит по линии индий — олово — сурьма — мышьяк — селен — сера. Кроме ртути, также олово, сурьма, мышьяк, особенно селен и сера, легко выделяются в элементном состоянии. Сера и хлор в некоторых соединениях также обладают инертной парой, дополнительной к завершённому октету.

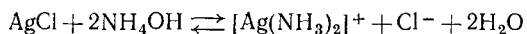
Растворимость  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  0,0002 г/100 г воды, поэтому  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  осаждается вместе с  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AuCl}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ .

При осаждении применяют 2 н.  $\text{HCl}$ , так как в концентрированной кислоте указанные хлориды растворяются, образуя комплексные анионы. Все катионы IV-подгруппы образуют плохо растворимые в воде сульфиды, однако удобнее выделять их вначале в виде хлоридов. Это упрощает ход анализа и позволяет использовать общие для них групповые химико-аналитические свойства. Для отделения хлорида свинца от других хлоридов используется его сравнительно хорошая растворимость в горячей воде. Полного осаждения свинца соляной кислотой нельзя достичь. При отделении осадка нерастворимых хлоридов часть  $\text{PbCl}_2$  как более растворимого попадает в центрифугат. Там  $\text{Pb}^{2+}$  может быть осажден или в виде  $\text{PbS}$  (сероводородный метод), или в виде  $\text{PbSO}_4$  (кислотно-щелочной метод).

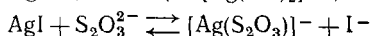
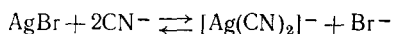
Кроме хлоридов, плохо растворимы также бромиды и иодиды тех же элементов, что используется в частных реакциях. Из числа вышеуказанных элементов в практике анализа чаще всего встречаются только серебро, ртуть и свинец, которые и осаждают в виде хлоридов.

### § 63. Реакции катиона серебра $\text{Ag}^+$ (... 4 d<sup>10</sup>)

1. Осаждение катионов серебра растворимыми хлоридами, бромидами и иодидами. В полумикропробирку помещают по 1—2 капли исследуемого раствора и  $\text{HCl}$ . Выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра, темнеющий на свету:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ . Осадок  $\text{AgCl}$  растворим в аммиаке. Осторожно сливают прозрачную жидкость с осадка и добавляют по каплям аммиак до растворения осадка хлорида серебра. Образуется растворимое соединение — диамминоаргентхлорид:



Бромид серебра и иодид серебра получают аналогично хлориду серебра.  $\text{AgBr}$  светло-желтый,  $\text{AgI}$  — желтый. Бромид серебра плохо растворим в аммиаке, иодид серебра не растворим в нем.  $\text{AgCl}$ , кроме раствора аммиака, растворим в растворе тиосульфата натрия, хлоридов щелочных металлов, цианида калия и роданида калия. Хлорид, бромид и иодид серебра не растворимы в разбавленной азотной кислоте. Бромид и иодид серебра растворимы в растворах тиосульфата натрия и цианида калия:

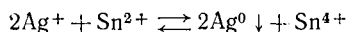


Катион серебра легко образует различные комплексные ионы, в том числе  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ ,  $[\text{AgBr}_3]^{2-}$ ,  $[\text{AgI}_4]^{3-}$ .

Значения  $pK_{\text{нест}}$  (показатель константы нестойкости) следующие: диаминаргентат-иона — 7,2; тетраиодаргентата — 14,41; трибромаргентата — 9,89; дихлораргентата — 5,57; тиосульфатаргентата — 13,0; дицианидаргентата — 21. Значения  $pL_p$  (показатель произведения растворимости): хлорида серебра — 10, бромида серебра — 12,3, иодида серебра — 16. Эти величины позволяют решить вопрос о растворимости различных галогенидов серебра в растворах аммиака, галогенидных солей, тиосульфата натрия и цианида калия.

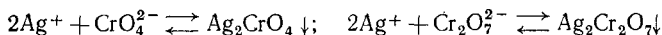
2. Дробная и капельная реакции. а. В полумикропробирке к 1 мл испытуемого раствора добавляют на кончике микрошпателя порошок металлического олова или несколько листочков оловянной фольги. Сразу же появляется почернение от выделения серебра, взвешенного в коллоидальной метаоловянной кислоте. Нагревание усиливает реакцию. Чувствительность 0,0002 г/мл (Н. А. Тананаев). Реакция селективна. Другие катионы дают быстро оседающие хлопья. Железо и цинк также восстанавливают серебро:  $2\text{Ag}^+ + \text{Me}^0 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^0 \downarrow + \text{Me}^{2+}$ .

б. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора нитрата серебра. Влажное пятно обрабатывают парами аммиака. Наносят каплю раствора хлорида олова (II) или сульфата железа (II). Немедленно появляется черное пятно серебра:



Необходимы свежеприготовленные растворы солей олова или железа и избыток гидроокиси аммония. Чувствительность 5 мкг. Чтобы не мешал  $\text{Hg}^{2+}$ , осаждают  $\text{Ag}^+$  в виде хлорида соляной кислотой. Отмывают избыток  $\text{HCl}$  и примесей, нанося капли воды на пятно. Помещают в центр влажного пятна каплю раствора  $\text{SnCl}_2$  и каплю  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Появляется серо-черное пятно серебра. Восстановление можно вести солями хрома (III) или кобальта (II).

3. Осадочно-хроматографическая реакция на бумаге. Готовят полоски фильтровальной бумаги, пропитанной 5%-ным раствором хромата или дихромата калия. Размер бумаги  $5 \times 5$  см или  $3 \times 10$  см. Бумагу затем подсушивают на воздухе. В центр куска реактивной бумаги наносят каплю раствора соли серебра. Получается кирпично-красное пятно  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  или красно-бурое пятно  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



Осадок малорастворим в разбавленной уксусной кислоте, растворим в гидроокиси аммония и азотной кислоте. Предельное разбавление  $G=1:1000$ ;  $pG$  3. Чувствительность 25 мкг. Можно также бумагу пропитать спиртовым раствором эозина. Нитрат серебра дает малиновое пятно, окруженное желтым кольцом. После проявления водой (2 капли) бумагу опрыскивают 1 н. раствором уксусной кислоты.

На полоску реактивной бумаги, пропитанной 5%-ным раствором хлорида натрия и подсушенной на воздухе, наносят каплю раствора

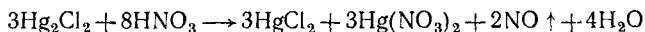
$\text{AgNO}_3$ . После впитывания на влажное пятно наносят каплю раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Пятно сразу же чернеет от капли раствора  $\text{NaOH}$ . Предельное разбавление 1 : 25 000; рG 4,4; обнаруживаемый минимум 0,2 мкг.

#### § 64. Реакции катионов ртути $\text{Hg}_2^{2+}$ и $\text{Hg}^{2+}$

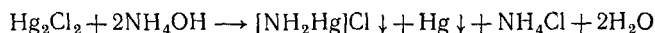
Здесь будут рассмотрены реакции комплексного катиона  $[\text{Hg}_2^{2+}(\text{Hg}^0)]^{2+}$ , который условно обозначают  $\text{Hg}_2^{2+}$  и называют меркуро-ионом, а также реакции меркури-иона  $\text{Hg}^{2+}$ ; они связаны взаимными переходами. Все соли ртути ядовиты!

##### Реакция меркури-иона $\text{Hg}^{2+}$ .

1. Образование каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . В полумикропробирку помещают каплю раствора меркуронитрата  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  или меркуро-ацетата  $\text{Hg}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  и 2 капли соляной кислоты или раствора растворимого хлорида. Смесь разбавляют пятью каплями воды. Выпадает белый мелкокристаллический осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  меркурохлорида  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Осадок не растворим в разбавленной азотной кислоте, как и  $\text{AgCl}$ , но растворим в концентрированной азотной кислоте:



Характерна реакция каломели с гидроокисью аммония (осадок чернеет):

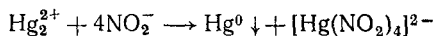


Образуется смесь белого осадка хлорида мономеркураммония  $[\text{H}_2\text{NNHg}]\text{Cl}$  и черной мелкоизмельченной металлической ртути. Осадок растворим в концентрированной азотной кислоте при кипячении:



В виде каломели обнаруживаемый минимум 30 мкг; предельное разбавление 1 :  $2 \cdot 10^5$ ; рG 5,3.

2. Дробная реакция Н. А. Тананаева. В полумикропробирке к 0,5 мл испытуемого раствора добавляют 0,5 мл раствора  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$  и 0,25 мл раствора  $\text{KNO}_2$ . Меркури-ион обнаруживается по образованию темно-бурого осадка:



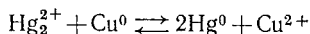
Двухвалентная ртуть образует комплексный анион — тетранитромеркуриат, и выделяется бурый осадок металлической ртути.

Если раствор кислый, его нейтрализуют  $\text{NaOH}$  до появления слабой мути и прибавляют раствор  $\text{NaNO}_2$  по каплям до прекращения выпадения осадка.

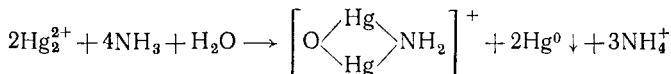
3. Капельная реакция Н. А. Тананаева. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  меркуронитрата и 2—3 капли раствора  $\text{SnCl}_2$  в одно и то же место, давая им впитаться. Сначала образуется белый осадок, который постепенно сереет. Выделяется металлическая ртуть. Если поместить каплю раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  на очищенную медную пластинку или монету,



потереть тряпочкой и дать постоять, то образуется блестящее или серое пятно амальгамы меди:

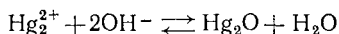


4. Цветная полумикрореакция. Ион  $\text{Hg}_2^{2+}$  реагирует с  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выделяя черный осадок — смесь соли димеркураммония и металлической ртути:



Предельное разбавление 1 :  $5 \cdot 10^4$ ; рG 4,7.

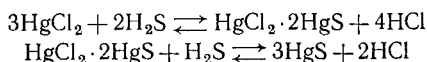
Щелочи выделяют черный осадок  $\text{Hg}_2\text{O}$ :



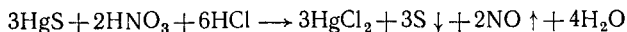
Предельное разбавление 1 :  $6 \cdot 10^5$ ; рG 5,8.

**Реакции ртути-иона  $\text{Hg}_2^{2+}$ .** Меркуро-ион легко переходит в меркури-ион:  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$ . Для предотвращения этого на дно сосуда, где хранят раствор меркуро-соли, наливают немного металлической ртути. Это сдвигает равновесие влево практически полностью. Меркуро-ион — сильный восстановитель, меркури-ион — хороший окислитель.

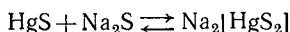
1. Образование  $\text{HgS}$ . В полумикропробирку помещают 10 капель раствора соли ртути (II) и пропускают сероводород после добавления 5 капель 2 н.  $\text{HCl}$ . Выделяется черный осадок  $\text{HgS}$ . Если медленно, пузырьками, пропускать сероводород, то вначале можно наблюдать осаждение белого соединения  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$ , которое при дальнейшем пропускании сероводорода \* переходит в желто-красный, затем бурый, наконец, в черный осадок  $\text{HgS}$ :



Аналогично получается белое соединение  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$ . Черный сульфид ртути (II) не растворим в 2 н. азотной кислоте. Это очень малорастворимый сульфид,  $L_p = 3 \cdot 10^{-53}$ ; это меньше, чем у других сульфидов. Растворяется в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , концентрированной  $\text{HNO}_3$ , в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$



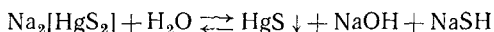
Растворение объясняется превращением  $\text{HgCl}_2$  в комплексный анион  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ . При продолжительном кипячении  $\text{HgS}$  с 2 н.  $\text{HNO}_3$  растворения не происходит, но образуется белое нерастворимое соединение  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgS}$ . Сульфид ртути растворяется в растворе сульфида натрия, так как является сульфанигидридом (тиоанигидридом) — образует тиосоли



\*  $\text{H}_2\text{S}$  — яд!

Поэтому при систематическом сероводородном анализе ртуть (II) попадает в 5-ю аналитическую группу катионов — вместе с мышьяком, оловом и сурьмой.

Если применять полисульфид аммония для растворения сульфидов 5-й группы катионов, то  $\text{HgS}$  не растворяется и остается в 4-й группе катионов. Тиосоли ртути (II) водой полностью гидролизуются:



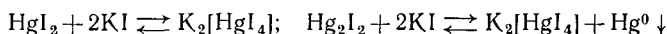
В виде  $\text{HgS}$  обнаруживаемый минимум 5 *мкг* ртути; предельное разбавление 1 : 10<sup>6</sup>; рГ6.

2. Действие щелочей и аммиака на ртути-соли. В одну микропробирку помещают 3 капли раствора  $\text{HgCl}_2$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Добавляют раствор  $\text{NaOH}$  по каплям. Выделяется вначале красноватый осадок основных солей, затем желтая гидроокись и, наконец, желтая окись ртути. В другую пробирку помещают 3 капли соли ртути и добавляют по каплям раствор аммиака. Выделяется белый осадок: из  $\text{HgCl}_2$  — хлорид меркураммония  $[\text{H}_2\text{NHg}]\text{Cl}$ , из  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  — нитрат оксидмеркураммония  $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$ . Хлорид меркураммония растворим в кислотах и горячем растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Второй осадок растворим в кислотах.

3. Дробная реакция на  $\text{Hg}^{2+}$  Артмана — Крыловой. Готовят взвесь иодида  $\text{CuI}$ . Для этого растворяют 0,2 г  $\text{KI}$  в 1 *мл* дистиллированной воды, добавляют 0,8 *мл* 20%-ного раствора сульфата меди. Выпавший осадок  $\text{CuI}$  в смеси с  $\text{I}_2$  центрифугируют, промывают несколько раз водой от иода до светло-желтого цвета, каждый раз сливая жидкость над осадком. Осадок взмучивают в воде. Добавляют раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для восстановления иода до иодид-иона — получают бесцветную взвесь осадка, которую коагулируют раствором сульфата натрия. Центрифугируют и белый осадок взмучивают в воде.

В полумикропробирке к 1 *мл* взвеси осадка  $\text{CuI}$  прибавляют несколько капель раствора соли ртути (II). Взвесь окрашивается в розовый (до кирпично-красного) цвет. Образуется тетраиодмеркуриат меди (I)  $\text{Cu}[\text{HgI}_4]$ . Осаждение — при комнатной температуре, кислотность — от 5 н. до нейтральной реакции. Мешают окислы азота. Не мешают соли железа, меди, цинка, серебра, олова, мышьяка, сурьмы, висмута. Чувствительность 2 *мкг*. Возможно, образуется  $\text{HgI}_2$ .

3. Осадочно-хроматографическая реакция на фильтровальной бумаге по Н. Ф. Кулаеву. Иодид калия образует с  $\text{Hg}^{2+}$  красный осадок  $\text{HgI}_2$ , с  $\text{Hg}_2^{2+}$  — желто-зеленый осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Осадки растворимы в избытке  $\text{KI}$ :



Раствор тетраиодмеркуриата в концентрированном растворе  $\text{KOH}$  называют реактивом Несслера. Его применяют для обнаружения аммиака.

Куски фильтровальной бумаги «синяя лента» 5×5 *см* или в виде кружка пропитывают 5%-ным раствором  $\text{KI}$ . Высушивают на воздухе. В центр куса бумаги наносят микропипеткой ртути-соль (красное пятно) или меркуро-соль (желто-зеленое пятно). Проявляют дистил-

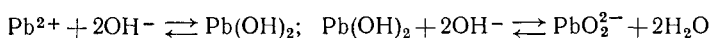
лированной водой, нанося последовательно после впитывания предыдущей капли, 5 капель в центр пятна. Пятно перемещается к периферии. В этих же условиях серебро дает желтую, а медь — бурую зону. Обнаруживаемый минимум ртути-иона 12 мкг, ртути-иона 20 мкг;  $L_P = 4 \cdot 10^{-29} - 5 \cdot 10^{-29}$  (практически одинаковы для ртути-иона и ртути-иодида),  $pL_P = 28,3 - 28,5$ . У ртути-иодида  $L_P$  значительно больше  $2 \cdot 10^{-15}$ , у ртути-иодида  $L_P = 10^{-16}$ .

## § 65. Реакции катиона $Pb^{2+}$ (...5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>)

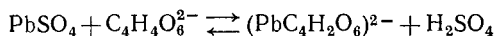
При сероводородном методе свинец выделяют в виде хлорида в подгруппе серебра и в виде сульфида — в подгруппе меди (ввиду неполного осаждения хлорида свинца). По кислотно-щелочному методу он выделяется в виде  $PbSO_4$ .

1. Осаждение  $PbSO_4$  и его растворение в растворах щелочей, ацетата и тартрата аммония. В полумикропробирку помещают 3 капли раствора  $Pb(NO_3)_2$  или  $Pb(CO_2CH_3)_2$ . Осаждают по каплям серной кислотой или раствором сульфата. Выделяется белый кристаллический осадок сульфата свинца:  $L_P = 2 \cdot 10^{-8}$ ;  $pL_P$  7,7. По растворимости близок к  $BaSO_4$ . Кроме  $PbSO_4$ , малорастворимый сульфат образует ртути-ион:  $L_P = 5 \cdot 10^{-7}$ ;  $pL_P$  6,3. Сульфаты других катионов, кроме щелочноземельных металлов, хорошо растворимы. Сульфат серебра выделяется из более концентрированных растворов,  $L_P = 6 \cdot 10^{-5}$ ;  $pL_P$  4,2. Плохая растворимость  $PbSO_4$  позволяет осаждать его вместе со щелочноземельными металлами, от которых он отличается растворимостью в щелочах  $[Pb(OH)_2]$  амфотерна и способностью к комплексообразованию.

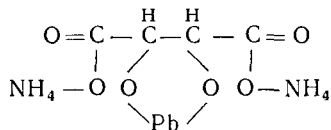
Половину жидкости с осадком  $PbSO_4$  переносят в другую полумикропробирку. Прибавляют в первую пробирку раствор щелочи по каплям. Осадок сульфата свинца растворяется:



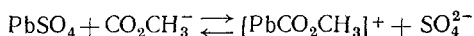
Образуется хорошо растворимый плюмбит натрия или калия. В другую пробирку прибавляют 30%-ный раствор тартрата аммония  $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ , в котором  $PbSO_4$  также растворяется:



Образуется внутрикомплексная соль свинца:



Аналогично  $PbSO_4$  растворим в растворе цитрата аммония  $(NH_4)_3(CO_2)_3C_3H_4OH$  и в ацетате аммония:



Растворы цитрата и ацетата нужно брать 30%-ные.  $PbSO_4$  растворим, как и  $BaSO_4$ , в концентрированных серной и соляной кислотах,

образуя ионы — дисульфоплюмбит  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  и тетрахлоруплюмбит  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ .

Если подействовать на  $\text{PbSO}_4$  сероводородом, то осадок чернеет — происходит превращение  $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbS}$ , так как растворимость  $\text{PbS}$   $3 \cdot 10^{-15}$  моль/л, а  $\text{PbSO}_4$   $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

2. Образование черных кристаллов  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ . На часовом или предметном стекле упаривают досуха каплю нитрата свинца. Сухой остаток растворяют в капле разбавленной  $\text{HCl}$ . Вносят кристалл  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Добавляют 2—3 капли насыщенного раствора  $\text{KNO}_2$ . Все тщательно перемешивают. Через несколько минут наблюдают выделение кубических черных кристаллов соедине-

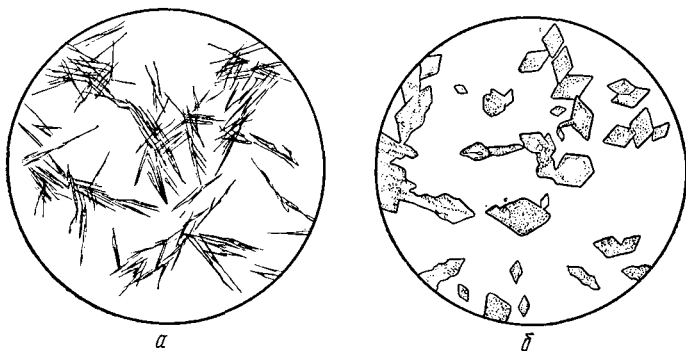


Рис. 38. Кристаллы хлорида свинца:  
а — игольчатые; б — ромбовидные

ния калия, свинца и меди с нитрит-ионами или аналогичного соединения, содержащего, вместо меди, кобальт. Предельное разбавление  $1 : 8 \cdot 10^4$ ; рG 4,9. Реакцию можно проводить и в полумикропробирке. Чувствительность 0,01 мкг. Реакцию лучше проводить в 30%-ной уксусной кислоте, насыщенными растворами  $\text{KNO}_2$  и  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ .

3. Микрористаллоскопическое обнаружение иодида свинца и хлорида свинца. Растворимые галогениды, цианиды и роданиды выделяют хлопьевидные осадки, которые становятся кристаллическими. Хлорид, цианид, роданид — белые, бромид и иодид — желтые. Кристаллический хлорид свинца (рис. 38) получают, растворяя осадок в кипящей воде и охлаждая полученный раствор (растворимость  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Кристаллы игольчатые (рис. 38, а) или ромбовидные (рис. 38, б).

В концентрированной  $\text{HCl}$  хлорид свинца растворяется, образуя комплексный анион — тетрахлоруплюмбит  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ . Осадок  $\text{PbI}_2$  растворим в кипящей воде. При медленном охлаждении полученного раствора (лучше в присутствии уксусной кислоты) выделяются блестящие золотисто-желтые кристаллы в виде шестиугольников (рис. 39). Обнаруживаемый минимум 0,07 мкг; предельное разбавление G  $1 : 13000$ ; рG 4,1.

На предметное стекло помещают каплю 0,1 н. раствора KI или KCl. Прибавляют каплю раствора соли  $Pb^{2+}$ , подкисленного уксусной кислотой. Образуются золотисто-желтые кристаллы. В отраженном свете отливают различными цветами. Если на каплю взвеси осадка  $PbSO_4$  подействовать 20%-ным раствором KI, то также образуются кристаллы  $PbI_2$ .

4. Осадочно-хроматографическая реакция по Н. Ф. Кулаеву. Фильтровальную бумагу «голубая лента» пропитывают 4%-ным раствором тартрата натрия. Сушат до воздушносухого состояния. В центр куска полученной реактивной бумаги помещают каплю раствора  $Pb(CO_2CH_3)_2$ . Затем проявляют водой, нанося в центр последовательно пять капель (давая впитываться каждой капле). Де-

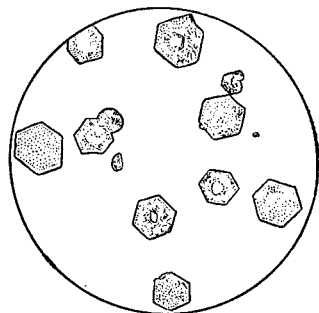


Рис. 39. Кристаллы иодида свинца

тектируют раствором родизоната натрия (50 мг в 10 мл воды). Прибавляют буферный раствор с pH 2,8 (тартратный буфер) путем опрыскивания. Свинец дает фиолетовую зону. Это позволяет отличить его от стронция и бария, которые дают соответственно бурокрасную и ярко-красную зоны. Родизоновая кислота — это тетраокси-*п*-хинон. Применяют натриевую соль  $Na_2C_6O_6$ . В качестве осадителя можно применять также арсенит натрия, пропитывая им бумагу, вместо тартрата натрия. Обнаруживаемый минимум: 14 мкг  $Pb^{2+}$ , 5 мкг  $Ba^{2+}$ , 12 мкг  $Sr^{2+}$ . Предельные разбавления соответственно 1 : 1800; 1 : 5000; 1 : 2100. Образование родизонатов, как и сульфатов, сближает свинец с барием и стронцием. Мешают катионы  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ .

## § 66. Общая характеристика катионов, образующих малорастворимые гидроокиси

В третью группу входят катионы металлов, образующих малорастворимые гидроокиси. Из их числа соляная и серная кислоты позволяют выделить катионы металлов, которые, кроме того, дают малорастворимые хлориды и сульфаты (§ 57, § 65).

Начиная с III группы периодической системы, выделяются металлы подгрупп алюминия и скандия (в том числе лантаноиды и актиноиды), которые дают при осаждении сульфид-ионами гидроокиси:  $Me(OH)_2$  — бериллий, европий, иттербий;  $Me(OH)_3$  — алюминий, титан (III), хром (III), скандий, иттрий, лантан;  $Me(OH)_4$  — титан, цирконий, гафний, церий, торий, уран;  $[MeO_2]OH$ -ниобий, тантал.

Порядок расположения аналитических групп подтверждается закономерным возрастанием величины  $lgI_p^3 \cdot r_i$ : у щелочных металлов 1,4; подгруппы серебра 1,7—2,0; щелочноземельных металлов 2,2. В группе гидроокисей эта величина продолжает закономерно возрастать:  $Me(OH)_2$  — 2,35;  $Me(OH)_3$  — 2,75;  $Me(OH)_4$  — 3,0;  $MeO_2OH$  — 3,0.

Двухзарядные катионы в ряду титан — цинк образуют, кроме того, сульфиды, плохо растворимые в соляной кислоте. Электронная структура атомов этих элементов: Ti — 2, 8, 10, 2, V — 2, 8, 10, 3, Cr — 2, 8, 13, 1, Mn — 2, 8, 13, 2, Fe — 2, 8, 14, 2, Co — 2, 8, 15, 2, Ni — 2, 8, 16, 2, Cu — 2, 8, 18, 1, Zn — 2, 8, 18, 2. Из их числа образуются устойчивые катионы  $Me^{2+}$  только  $Mn^{2+}$  (2, 8, 13),  $Fe^{2+}$  (2, 8, 14),  $Co^{2+}$  (2, 8, 15),  $Ni^{2+}$  (2, 8, 16),  $Cu^{2+}$  (2, 8, 17),  $Zn^{2+}$  (2, 8, 18). Поскольку у титана (IV) имеется устойчивая электронная структура 2, 8, 8, у цинка (II) — 2, 8, 18, их катионы не окрашены. Соединения титана (III) (2, 8, 9) фиолетовые, ванадия (IV) (2, 8, 9) синие, марганца (II) (2, 8, 13) розовые.

Катионы  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{+}$  применяются как сильные восстановители в аналитической химии, так как легко отдают электроны.

Таблица 33

Анализ смеси катионов 1, 2 и 3-й аналитических групп  
по кислотнo-щелoчному методу

Смесь катионов:  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $NH_4^{+}$  (первая группа);  $Ag^{+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  (вторая группа);  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  (третья группа)

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. Обнаружение $NH_4^{+}$ в отдельной пробе (см. табл. 30, п. 1)	См. табл. 30, п. 1	
2. Осаждение соляной кислотой катионов второй группы	2 н. HCl. Контролируют на полноту осаждения. $PbCl_2$ осаждается не полностью	Осадок 1: $PbCl_2$ , $AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ . Центрифугат 1: 1-я и 3-я группы катионов, $Pb^{2+}$ . Исследуют по табл. 31, пп. 2—6
3. Осадок 1: промывают водой, подкисленной несколькими каплями HCl. Отделяют $Pb^{2+}$	Дистиллированная вода при кипячении растворяет $PbCl_2$ . Проверяют полноту растворения	Осадок 2: $AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ . Центрифугат 2: $PbCl_2$ . Исследуют по табл. 31, п. 4
4. Отделение $Ag^{+}$ от $Hg_2Cl_2$ в осадке 2	$NH_4OH$ , 25%	Осадок 3: черный осадок смеси $Hg^0$ и $H_2NHgCl$ . Доказывает присутствие $Hg_2^{2+}$ . Центрифугат 3: $[Ag(NH_3)_2]^{+}$ делят на 2 части — 3а и 3б
5. Обнаруживают $Ag^{+}$ в центрифугате 3а, разрушая $[Ag(NH_3)_2]^{+}$ азотной кислотой и затем металлическим оловом	6 н. $HNO_3$ до кислой реакции по лакмусу. Металлическое олово (кусочки)	Осадок: белый $AgCl$ . После добавления кусочка металлического олова переходит в черный осадок металлического серебра
6. Обнаруживают $Ag^{+}$ в центрифугате 3б раствором KI	KI (0,1 н.)	Осадок: желтый $AgI$

Примечание. Если анализируемый раствор содержит осадок, то он может состоять или из  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbCl_2$ , (в присутствии  $Cl^{-}$ ), или из сульфатов щелочноземельных металлов и свинца (в присутствии  $SO_4^{2-}$ ). Возможно присутствие хлоридов и сульфатов вместе. Осадок центрифугируют и исследуют по табл. 34.

## Исследование осадка, содержащего смесь хлоридов и сульфатов

Смесь катионов:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. Осадок хлоридов и сульфатов обрабатывают горячей водой	Дистиллированная вода при кипячении. Проверка на полноту извлечения $\text{Pb}^{2+}$	Осадок 1: хлориды $\text{Ag}^{+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , сульфаты $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ . <i>Центрифугат</i> исследуют на $\text{Pb}^{2+}$ по табл. 31, п. 4
2. Обрабатывают аммиаком осадок 1 для отделения $\text{Ag}^{+}$	$\text{NH}_4\text{OH}$ (конц.)	Осадок 2: $\text{Hg}^0$ , $\text{H}_2\text{NHgCl}$ , сульфаты $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ . <i>Центрифугат 1</i> : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ исследуют по табл. 33, пп. 4, 5
3. Обрабатывают осадок 2 азотной кислотой для отделения ртути	2 н. $\text{HNO}_3$ при нагревании	Осадок 3: сульфаты $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ . Исследуют по табл. 31, п. 2 и след. <i>Центрифугат 2</i> : $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Поверочная реакция: восстановлением хлоридом олова до $\text{Hg}^0$

Наиболее важные характеристики *d*-элементов, начиная с IIIB подгруппы периодической системы, вытекают из рассмотрения химико-аналитических свойств их окислов, гидроокисей и аналогичных им сульфидов, тиосолей и тиокислот (образующих тиоангидриды). Все эти соединения проявляют основные, амфотерные или кислотные свойства, что ценно для химического анализа, так как позволяет подразделить элементы на аналитические группы и подгруппы. Наибольшее применение это нашло в сероводородном и кислотно-щелочном методах анализа катионов, что видно из нижеследующего.

Гидроокиси можно подразделить на три группы: 1) растворимые в аммиаке; 2) имеющие основной характер, не растворимые в щелочах; 3) имеющие кислотный характер, растворимые в щелочах. Сульфиды, как и гидроокиси, тоже делят на три группы: 1) не растворимые в аммиачной среде; 2) не растворимые в кислой среде и не образующие тиосолей; 3) не растворимые в кислой среде, но образующие тиосоли при растворении в растворе сульфида натрия. Из этого видно, что гидроокиси и сульфиды относятся по-разному к изменению кислотности среды и к комплексообразованию.

Граница амфотерности по диагональному направлению в периодической системе элементов, слева сверху вниз направо (см. таблицу на форзаце) проходит по элементам: бериллий, алюминий, титан, германий, ниобий, сурьма, вольфрам — от второй до шестой группы. Это объясняет принадлежность мышьяка к группе элементов, образующих амфотерные гидроокиси. Сурьма и висмут принадлежат к той группе элементов, гидроокиси которых не растворимы в щелочах и аммиаке, так как здесь, в центре таблицы Менделеева, идет граница второго диагонального направления — от ртути к сере.



Анализ смеси катионов 4-й аналитической группы по кислотно-щелочному методу  
Смесь катионов:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. Обнаружение $\text{Sn}^{2+}$ в отдельной пробе раствора	$\text{NaOH}$ , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$	<i>Осадок:</i> $\text{Bi}^0$ . Черный осадок доказывает присутствие $\text{Sn}^{2+}$ . <i>Центрифугат</i> не используют
2. Осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ из анализируемого раствора	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	<i>Осадок</i> исследуют на $\text{Al}^{3+}$ с ализарином С. <i>Центрифугат 1:</i> $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
3. Центрифугат 1 нейтрализуют уксусной кислотой, осаждают $\text{Zn}(\text{OH})_2$ карбонатом натрия (проверяют полноту осаждения)	2 н. $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ , 2 н. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	<i>Осадок 2</i> исследуют на $\text{Zn}^{2+}$ по табл. 40, п. 13. <i>Центрифугат 2.</i> делят на 2 части: 2а и 2б
4. Центрифугат 2а подкисляют серной кислотой до кислой реакции. Добавляют $\text{H}_2\text{O}_2$ и эфир. Обнаруживают $\text{CrO}_4^{2-}$	6 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , эфир, 3%-ная $\text{H}_2\text{O}_2$ . Смесь встряхивают	<i>Раствор:</i> синий слой эфира указывает на присутствие хрома
5. Центрифугат 2б подкисляют азотной кислотой. Обнаруживают $\text{AsO}_4^{3-}$ молибдатом аммония	6 н. $\text{HNO}_3$ , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (насыщ.)	<i>Осадок</i> желтый кристаллический арсеномолибдата аммония

Таблица 36

Сопоставление аналитических групп по сероводородному и кислотно-щелочному методам анализа катионов

Сероводородный метод	Кислотно-щелочный метод
Группа сульфида аммония (3-я аналитическая группа); включает катионы: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $(\text{Be}^{2+}, \text{Ti}^{4+})$	Группа амфотерных гидроокисей (4-я аналитическая группа); включает катионы: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{As}(\text{III})$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sb}(\text{III})$
Группа сульфидов, не растворимых в $\text{HCl}$ , — тиооснования (4-я аналитическая группа); включает катионы: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	Группа гидроокисей, не растворимых в растворе аммиака (5-я аналитическая группа); включает катионы: $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sb}(\text{III})$ , $\text{Bi}^{3+}$
Группа сульфидов, растворимых в растворе сульфида натрия — тиоангидриды (5-я аналитическая группа); включает катионы: $\text{As}(\text{III})$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sb}(\text{III})$ , $\text{Hg}^{2+}$	Группа гидроокисей, растворимых в растворе аммиака (аммиачные комплексные соединения) (6-я аналитическая группа); включает катионы: $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$

Цинк принадлежит к группе элементов, образующих амфотерные гидроокиси вместе с бериллием, алюминием и хромом (4-я группа по кислотнo-щелoчному методу). Поэтому цинк отделяется от кадмия и ртути, которые реагируют с гидроокисью аммония, образуя комплексные аммиакаты. Кобальт, никель, медь, кадмий, ртуть образуют группу элементов, гидроокиси которых растворяются в гидроокиси аммония (6-я группа по кислотнo-щелoчному методу).

Принадлежащие к 6-й группе по кислотнo-щелoчному методу катионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , образуются из расположенных по горизонтальному направлению элементов. Катионы же  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  расположены по вертикальному направлению (оно начинается с цинка). Таким образом, все элементы, выделяемые в виде комплексных аммиако-в, закономерно расположены в периодической системе.

Кроме аммиака, катионы этих элементов образуют комплексы с пиридином  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , метиламином, этилендиамином, которые также можно использовать для их отделения. Катионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  (образующие с ними комплексы) не мешают, так как отделяются раньше в 5-й группе катионов по кислотнo-щелoчному методу. Полезно сопоставить сероводородный и кислотнo-щелoчный методы (см. табл. 36). В сероводородном методе анализа используется сходство свойств переходных металлов по горизонтальному направлению от скандия до цинка (их одинаковое отношение к сульфиду аммония). При осаждении 4-й группы используется способность ряда элементов образовывать сульфиды (тиооснования) и при растворении 5-й группы — способность ряда элементов образовывать тиоангидриды. В кислотнo-щелoчном методе анализа для разделения тех же катионов используются в основном амфотерность гидроокисей и способность некоторых из них образовывать аммиачные комплексы.

При сероводородном методе в группе сульфида аммония выпадают бериллий, алюминий и титан, образующие амфотерные гидроокиси. Эти элементы в периодической системе расположены по диагональному направлению. В кислотнo-щелoчном методе используется также химико-аналитическое сходство одинаково заряженных катионов, которые и при геохимических процессах выделяются совместно (В. И. Вернадский, И. П. Алимарин), например  $\text{Me}^{2+}$ . Такое химико-аналитическое сходство проявляют катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ , или  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , которые и выделяются вместе — в одних и тех же аналитических группах по кислотнo-щелoчному методу.

Это новое подтверждение зависимости подразделения аналитических групп по кислотнo-щелoчному методу от положения соответствующих элементов в периодической системе, как и в случае сероводородного метода анализа.

## § 67. Катионы элементов, образующих амфотерные гидроокиси

Рассмотрим важнейшие свойства бериллия, алюминия, титана, олова, мышьяка, сурьмы, висмута (табл. 37), имея в виду, что олово и висмут продолжают диагональное направление слева сверху направо вниз. Эту картину усложняет существование диагонального на-

Важнейшие свойства катионов, образующих амфотерные окислы и гидроксиды

Свойства	Be <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	As <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
Атомный номер . . . . .	4	13	22	50	33	51	83
Электронная схема . . . . .	. . . . 1s <sup>2</sup>	. . . . 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	. . . . 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	. . . . 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	. . . . 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	. . . . 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	. . . . 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Нормальный окислительный потенциал $E_0$ , в . . . . .	-1,85	-1,66	-0,88	-0,136	+0,254 (AsO) <sup>+</sup>	+0,212 (SbO) <sup>+</sup>	+0,320 (BiO) <sup>+</sup>
Радиус катиона, Å . . . . .	0,34	0,57	0,60	0,67	0,69	0,62	0,74
Ионный потенциал $P_i = \frac{Z}{r_i}, \text{Å}^{-1}$	5,9	5,3	6,2	5,4	4,4	3,3	2,6
Электростатическая характеристика $\mathcal{E} = \frac{Z^2}{r_i}, \text{Å}^{-1}$ . . . . .	11,74	15,8	—	—	—	—	7,7
Второй потенциал ионизации, эв . . . . .	18,21	18,82	12,57	14,6	18,7	16,7	19,3
Третий потенциал ионизации, эв . . . . .	—	28,44	28,14	30,7	28,3	24,8	25,6
Четвертый потенциал ионизации, эв . . . . .	—	—	43,24	46,4	—	—	—
$\lg I_p^2 r_i$ . . . . .	2,14	2,66	2,74	3,09	3,27	3,28	3,38
Растворимость гидроксидов, г/100 г H <sub>2</sub> O . . . . .	Be(OH) <sub>2</sub> сл. р. 2·10 <sup>-5</sup>	Al(OH) <sub>3</sub> н. р. 2,6·10 <sup>-8</sup>	Ti(OH) <sub>4</sub> н. р.	Sn(OH) <sub>2</sub> н. р. 3·10 <sup>-8</sup>	As(OH) <sub>3</sub> 2,05	Sb(OH) <sub>3</sub> 1,8·10 <sup>-5</sup>	Bi(OH) <sub>3</sub> 1,4·10 <sup>-3</sup>
Сульфид . . . . .	Гидролизуется	Гидролизуется	Гидролизуется	2·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	1,7·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-5</sup>

Примечание. Сульфид и сульфат титана (III) не растворимы в воде. Сульфид висмута (III) BiS весьма слабо растворим.

правления слева снизу направо вверх (ртуть — сера). Элементы, следующие за титаном, — ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк в качественном анализе в основном исследуются по их химико-аналитическим реакциям в низших степенях окисления (4+, 3+, 2+), которые получаются действием восстановителей ( $\text{H}_2\text{S}$ , металлами,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ). Большинство указанных элементов дают окрашенные катионы и анионы.

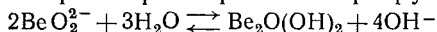
В таблице видно, что по растворимости гидроокисей рассматриваемые катионы близки друг другу; по растворимости сульфидов они различны:  $\text{BeS}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiS}_2$  гидролизуются, сульфиды  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  устойчивы.

### § 68. Катионы бериллия $\text{Be}^{2+} (1s^2)$ , титана $\text{Ti}^{4+} (\dots 3s^2 3p^6)$ , церия $\text{Ce}^{4+} (\dots 4d^{10} 5s^2 5p^6)$

Бериллий приобретает все большее значение как легкий металл. Его соединения токсичны. Катионы  $\text{Ti}^{4+}$  — неокрашены,  $\text{Ti}^{3+}$  — ярко-фиолетовые.  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  — сильные восстановители. Применяется в титанометрии (§ 125). Катионы  $\text{Ce}^{4+}$  — оранжевый,  $\text{Ce}^{3+}$  — неокрашен. Церий (IV) — сильный окислитель. Применяется в цериметрии (§ 150).

**Реакции катионов  $\text{Be}^{2+}$ .** 1. Щелочи, гидроокись аммония, сульфид аммония осаждают белую студенистую гидроокись бериллия  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , растворимую в избытке щелочи и в большом избытке гидроокиси аммония. При кипячении  $\text{Be}(\text{OH})_2$  растворяется в 10%-ном растворе гидрокарбоната натрия (отличие от гидроокиси алюминия). Растворяется в кислотах.  $\text{BeS}$  гидролизуетс водой.

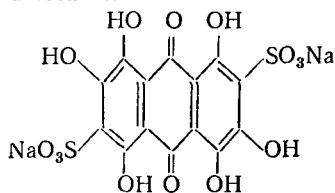
При растворении в щелочах образуется бериллат-ион  $\text{BeO}_2^{2-}$ , аналогичный алюминат-иону  $\text{AlO}_2^-$ . При продолжительном кипячении сильно разбавленные растворы бериллатов разрушаются:



Винная кислота с  $\text{Be}^{2+}$  образует комплекс, из которого бериллий не осаждается щелочью. Свежеосажденная  $\text{Be}(\text{OH})_2$  растворяется в ледяной уксусной кислоте, образуя соединение  $[\text{BeO} \cdot \text{Be}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6]^0$ , легко растворимое в органических растворителях (отличие от алюминия). Соединение возгоняется без разложения при 100—120° С. Растворимые карбонаты выделяют из растворов солей бериллия белые осадки оксикарбонатов, растворимые в избытке реагента. Оксиацетат бериллия растворим в хлороформе.

2. Ф. М. Шемякин и С. И. Барская предложили цветную реакцию на ионы  $\text{Be}^{2+}$  с аммиачным раствором  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{14}\text{S}_2\text{Na}_2$  — натриевой соли — 1, 2, 4, 5, 6, 8-гексаоксиантрахинон-3,7-дисульфокислоты (0,02%-ный раствор красителя в 25%-ном растворе аммиака) \*.

\* Структурная формула этой соли



Этот реактив с  $\text{Be}^{2+}$  дает ярко-синее окрашивание; рG 6,7. Обнаруживаемый минимум 0,2 *мкг*. Не мешают  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Мешают  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , но их можно маскировать.

А. М. Лукин в 1954 г. предложил реагент бериллон II для определения малых количеств  $\text{Be}^{2+}$  в присутствии  $\text{Al}^{3+}$  в щелочной среде.  $\text{Be}^{2+}$  дает голубую или фиолетовую окраску. 0,02%-ный водный раствор бериллона II темно-красный. Чувствительность 0,04 *мкг*. Мешают магний, кальций, алюминий, железо,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Их маскируют комплексом III. Формула бериллона II:

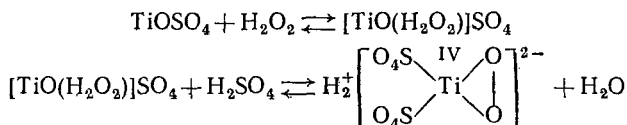


**Реакции катионов  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ .** 1. Щелочи, гидроокись аммония, сульфид аммония и карбонаты щелочных металлов дают белый осадок  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  — ортотитановую кислоту в коллоидном состоянии  $\text{Ti}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{OH})_4 \downarrow$ .

При нагревании осаждается малорастворимая метатитановая кислота  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ . Растворяется только при длительном действии концентрированных кислот  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

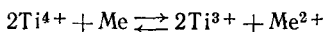
2. Таннин  $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$  или пирогаллол  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  выделяют объемистый бурый или оранжевый осадок. Если титана (IV) мало, образуется красно-коричневый золь.

3. Перекись водорода в нейтральных или слабокислых растворах вызывает оранжево-красное окрашивание, образуя перекисное соединение — надтитановую кислоту  $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2]$ :



Мешают ванадаты, образующие  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  красно-коричневого цвета. Обнаруживаемый минимум 2 *мкг* титана; G1 :  $3 \cdot 10^5$ ; рG 5,5.

4. Восстановление  $\text{Ti}(\text{IV})$  до  $\text{Ti}(\text{III})$ . Металлические Mg, Al, Zn, Sn, Cd восстанавливают в кислой среде  $\text{Ti}(\text{IV})$  до  $\text{Ti}(\text{III})$  (фиолетовый цвет):

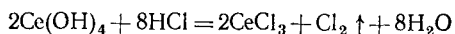


**Реакции катионов церия  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ .**

1. Цветная реакция с перекисью водорода. К 3 каплям раствора нитрата церия в нейтральной или кислой среде (2 капли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) добавляют 2—3 капли  $\text{H}_2\text{O}_2$  и по каплям разбавленный раствор аммиака. Осаждается гидратное соединение перекиси церия  $\text{CeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ее структурная формула  $\left[ \text{O} = \text{Ce} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \right] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Предельное разбавление 1 :  $10^6$ ; рG 5. Обнаруживаемый минимум 0,4 *мкг*.

2. Окисление солей  $\text{Ce}^{3+}$  в соли  $\text{Ce}^{4+}$ . Окислители — персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , висмутат натрия  $\text{NaBiO}_3$ , двуокись

свинца  $PbO_2$ . Ион  $Ce^{4+}$  превращается в  $Ce^{3+}$ :



Соли церия, например нитрат церия (IV)  $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] \cdot H_2O$  и сульфат церия (IV), оранжево-красные.

3. Цветная реакция с антраниловой кислотой  $HCO_2C_6H_4NH_2$  (Ф. М. Шемякин, 1937). Реакция селективна для  $Ce^{4+}$ . Реакцию выполняют или в микропробирке, или на капельной пластинке. К капле исследуемого раствора сульфата церия (IV) прибавляют по капле азотной кислоты и 5%-ного спиртового раствора антраниловой кислоты или водного раствора антранилата аммония.

Церий (IV) дает темно-синий осадок. Осадок быстро растворяется и дает бурый раствор.  $Ce^{3+}$  не реагирует с антраниловой кислотой, поэтому его окисляют, нагревая с  $PbO_2$  и азотной кислотой, разбавленной в отношении 1 : 2. Другие окислители не допустимы, так как окисляют антраниловую кислоту. Предельное разбавление  $G$  1 :  $10^4$ ;  $pG$  4. Все другие катионы не мешают. Только  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , мышьяк (V), висмут (V) снижают чувствительность до 1 :  $10^3$ , если предельное отношение их 10 : 1. Все другие элементы не мешают при предельном отношении 100 : 1. Ион  $Ce^{4+}$  дает темно-синий осадок с нафтоатом аммония и темно-коричневый — с салицилатом аммония (Ф. М. Шемякин).  $Ce^{4+}$  дает окрашенные продукты с антипирином и пирамидоном (Н. А. Канаев, 1970).

Можно также обнаруживать церий пирогаллолом  $C_6H_3(OH)_3$ . Помещают в полумикропробирку несколько капель раствора  $Ce(NO_3)_4$  или  $Ce(NO_3)_3$ . Добавляют раствор пирогаллола, затем по каплям  $NH_4OH$ . Выпадает осадок от красного до темно-синего цвета. Обнаруживаемый минимум 14 мкг церия;  $pG$  5,5 (Ф. М. Шемякин, 1934).

### § 69. Реакции катиона $Al^{3+}$ (... $2s^2 2p^8$ )

1. Щелочи, гидроокись и сульфид аммония, карбонаты щелочных металлов и аммония осаждают  $Al(OH)_3$ . В полумикропробирке прибавляют к 1—2 каплям соли  $Al$  1—2 капли реактива. Выпадает белый коллоидный осадок гидроокиси алюминия. Сульфид алюминия и карбонат алюминия гидролизуются.

В избытке  $NaOH$  и  $KOH$  гидроокись алюминия растворяется:



Молекулу  $Al(OH)_3$  можно рассматривать и как соль гидроксония:  $Al(OH)_3 \rightleftharpoons OH_3^+ + AlO_2^-$ , что объясняет ее кислотные свойства. Она также растворяется в кислотах:



$Al(OH)_3$  выпадает при  $pH$  4,5. Осадок растворяется при  $pH$  10.

2. Осадочно-хроматографическая реакция на бумаге (Н. Ф. Кулаев). Применяется реактивная фильтровальная бумага, пропитанная 10%-ным раствором гексацианоферроата калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ , воздушносухая,  $5 \times 5$  см. В центр куса бумаги наносят

каплю раствора соли алюминия. Проявляют, размывая 2—3 каплями воды. Каждой капле дают предварительно впитаться, после чего наносят следующую каплю. Влажное пятно опрыскивают из пульверизатора (см. рис. 94) спиртовым раствором ализарина  $C_{14}H_8O_4$ , ализаринового красного  $C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$ , водного раствора алюминона (ауринтрикарбонат аммония)  $C_{22}H_{23}O_9N_3$ . Появляется соответственно кирпично-красное или красное пятно, характерное для  $Al^{3+}$ . Обнаруживаемый минимум 5  $\mu\text{кг}$ . Предельное разбавление 1 :  $10^4$ ; рG 4. Мешают  $Ca^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , которые дают окрашенные осадки с реактивами.  $Cu^{2+}$  образует темное пятно в центре,  $Fe^{3+}$  — синее кольцо,  $Al^{3+}$  — розовое кольцо на периферии, что позволяет обнаруживать алюминий в присутствии железа и меди. Для этого на реактивную бумагу наносят смесь солей  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , проявляют и детектируют, как описано выше.

Алюминий дает с ализариновым красным С и с алюминоном внутримолекулярные соединения, например  $[Al(OH)(C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3)_2]^{10}$  нерастворимы в растворе уксусной кислоты. Аналогично образуется соединение с алюминоном. По другим данным, катион алюминия связывается с тремя анионами красителя, замещая водороды в окси-группах и координируя с хиноновым кислородом:  $\{Al^{III}[C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3]_3\}^{10}$ .

Реакция с алюминоном становится более избирательной для  $Al^{3+}$ , если реактив содержит 100  $\mu\text{г}$  алюминона в 10  $\text{мл}$  воды и если добавлено 10  $\text{мл}$  75%-ного раствора ацетата аммония, нейтрализованного по лакмусу аммиаком. Затем, взбалтывая, добавляют 5  $\text{мл}$  насыщенного раствора сернистой кислоты и по каплям — раствор аммиака (до нейтральной реакции по лакмусу). Объем доводят до 100  $\text{мл}$ . Перемешивают. Раствор окрашен в желтовато-бурый цвет. Им опрыскивают содержащую  $Al^{3+}$  реактивную бумагу. Устраняется влияние  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  действием сернистой кислоты и этанола.

Реакцию можно проводить как капельную или в полумикропробирке. К 1—2 каплям исследуемого раствора на бумаге или в пробирке добавляют раствор реактива алюминона. Нагревают осторожно до  $70^\circ\text{C}$ . Охлаждают. Добавляют 5 капель этанола. Розовая окраска доказывает присутствие  $Al^{3+}$ ; рG 5.

Краситель диамино-чисто-синий ФФГ (Ф. М. Шемякин, 1947) в слабокислой или нейтральной водной среде дает с  $Al^{3+}$  сиреневый осадок. Обнаруживаемый минимум 1,2  $\mu\text{кг}$ . Мешают  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  (должны быть удалены). Не мешают  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Можно также применять краситель хромотроп Б или 2Б. Реакцию проводят в полумикропробирке.

3. Получение тенаровой сини. В процессе реакции образуется синий алюминат кобальта  $Co(AlO_2)_2$ , называемый тенаровой синью. Избыток соли кобальта вредит реакции. Например, при прокаливании  $Co(NO_3)_2$  образуется черная окись кобальта, которая маскирует тенарову синь. Синяя масса должна быть неплавкой, так как все вещества, образующие расплавы, например, тетраборатнатрия, фосфаты, силикаты кальция, окрашиваются в синий цвет и при отсутствии  $Al_2O_3$  (получаются соли кобальта).

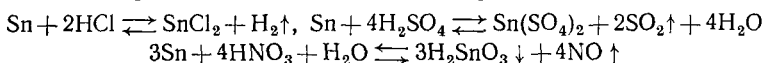


Для получения надежного результата нужно испытуемый осадок или его часть растворить в 5 каплях 2 н.  $\text{HNO}_3$ , прибавить 5—10 капель воды, каплю раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и по каплям — 6 н. раствор аммиака до прекращения выделения осадка. Осадок центрифугируют, промывают водой 3 раза, подсушивают. Немного сухого осадка захватывают маленьким кусочком фильтровальной бумаги, закрепленным в петле платиновой проволоки. Смачивают, прикасаясь микропалочкой, каплей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.). Осторожно нагревают, затем прокалывают в пламени горелки. В присутствии алюминия образуется неплавкая, тусклая темно-синяя масса алюмината кобальта. Прокалывание осадка в петле платиновой проволоки можно заменить прокалыванием его в микроигле на газовой горелке.

## § 70. Реакции катионов олова (II) ( $\dots 4d^{10} 5s^2$ ) и олова (IV) ( $\dots 4d^{10}$ )

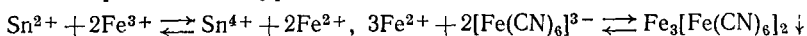
1. Осаждение гидроокисей. Окись олова  $\text{SnO}$  черная, амфотерна (растворяется в кислотах и щелочах). Двуокись олова —  $\text{SnO}_2$  белая, не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах. Гидроокись  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  выпадает из растворов солей при pH 1,5, растворяется в щелочи при pH 13, образуя стannиты. Гидроокись  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  — оловянная кислота — выпадает из растворов солей при pH 0,5, растворяется в щелочи при pH 9, образуя стannаты. Оловянная кислота дает две модификации — альфа и бета. Бета-кислота называется метаоловянной кислотой. Она более устойчива. Альфа- и бета-кислоты образуют гели. Альфа-кислота растворима в кислотах, щелочах и растворе карбоната натрия. Не осаждается из них электролитами. Бета-кислота не растворима в кислотах и щелочах, осаждается сульфатом натрия.

Металлическое олово растворяется в горячих концентрированных  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , царской водке, в концентрированной  $\text{HNO}_3$ :



Катионы  $\text{Sn}^{2+}$  образуют белый оксалат олова (II)  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)$ , растворимый в избытке оксалатов, получается комплексный ион  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  — диоксалатостаннит. Из раствора этого комплекса не осаждается сульфид олова (II)  $\text{SnS}$  сероводородом. В этих условиях сурьма осаждается в виде сульфида  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , что позволяет разделить олово (II) и сурьму (III) даже количественно.

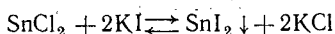
2. Реакции на олово (II). а. В полумикропробирку помещают 2—3 капли  $\text{SnCl}_2$ , добавляют 2 капли смеси  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Протекают реакции по уравнениям:



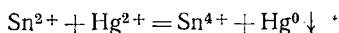
Бурый раствор становится синим (турнбулева синь).

б. В другую полумикропробирку помещают по 2 капли растворов хлорида олова (II) и сульфида аммония. Образуется бурый сульфид олова (II), не растворимый как сульфооснование в растворах  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

в. В полумикропробирке к 2 каплям раствора хлорида олова (II)  $\text{SnCl}_2$  добавляют по каплям избыток раствора иодида калия  $\text{KI}$ . Выпадает красный осадок иодида олова (II):

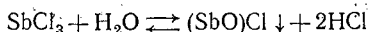


г. В полумикропробирку помещают 5 капель раствора ацетата натрия или аммония, 2—3 капли раствора нитрата ртути (II)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавляют по каплям раствор хлорида олова (II)  $\text{SnCl}_2$ . Выпадает темно-бурый осадок металлической ртути:

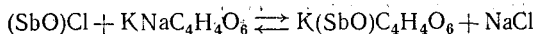


## § 71. Реакции $\text{Sb}$ (III) ( $\dots 4d^{10} 5s^2$ )

1. Осаждение гидроокисей. Щелочи и аммиак осаждают аморфную белую гидроокись сурьмы  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ . Устойчив 10%-ный раствор  $\text{SbCl}_3$ , подкисленный разбавленной  $\text{HCl}$ . В полумикропробирку помещают 3 капли этого раствора и по каплям — раствор щелочи или аммиака. Выпадает  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ . В другой пробирке разбавляют раствор  $\text{SbCl}_3$  водой; выпадает хлорид антимоинила:

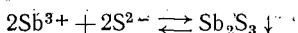


растворимый в винной кислоте и растворе сегнетовой соли, образуя «рвотный камень»:

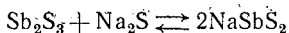


В полумикропробирке осадок хлорида антимоинила растворяют, прибавляя по каплям раствор сегнетовой соли.

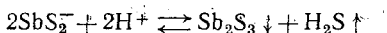
2. Реакция на сурьму. В полумикропробирку помещают 3 капли раствора  $\text{SbCl}_3$ , подкисленного  $\text{HCl}$ . Прибавляют по каплям раствор сульфида аммония или сероводородную воду. Выделяется оранжевый осадок сульфида сурьмы (III):



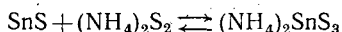
Осадок растворяют в избытке сульфида натрия и затем вновь осаждают, прибавляя по каплям  $\text{HCl}$ . Сульфид сурьмы (III) — тиоангидрид, или сульфангидрид. Он растворим в растворах  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ :



Образовавшаяся соль осаждается кислотами:



Сульфид олова (II) растворим только в растворе полисульфида аммония, при этом олово (II) окисляется до олова (IV):

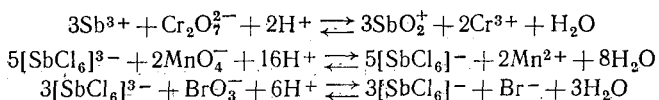


Можно также использовать гидролиз  $\text{SbCl}_3$  и растворение образующегося при этом  $(\text{SbO})\text{Cl}$  в растворе сегнетовой соли. В полумикропробирке разбавляют 3 капли раствора  $\text{SbCl}_3$  горячей водой. Встряхивают. Если выпадают белые хлопья хлорида антимоинила, то при-

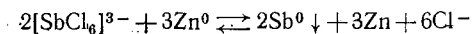
сутствует сурьма. Эти хлопья растворяют, прибавляя по каплям раствор сегнетовой соли.

3. Осадочно-хроматографическая реакция по Н. Ф. Кулаеву. Готовят реактивную бумагу. Для этого пропитывают фильтровальную бумагу сначала 10%-ным раствором  $ZnCl_2$ , затем 10%-ным раствором  $(NH_4)_2S$ ; образуется белый сульфид цинка. Бумагу доводят до воздушносухого состояния. В центр куска бумаги  $5 \times 5$  см наносят каплю раствора  $SbCl_3$ . Образуется оранжевое пятно  $Sb_2S_3$ . Проявляют, нанося капли воды в центр пятна. Чувствительность 10 мкг. Сульфид сурьмы не растворим в  $NH_4OH$  и в растворе  $(NH_4)_2NO_3$  (отличие от  $As_2S_3$ ). Растворяется в винной кислоте и вновь выпадает от добавления  $HCl$ .

4. Окисление  $Sb(III)$  в  $Sb(V)$ . Это происходит под действием  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $KBrO_3$ :

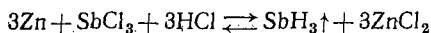


5. Восстановление  $Sb(III)$ . Металлы, стоящие в ряду напряжений левее сурьмы ( $E_0$  системы  $Sb^{III}/Sb^0$  равен 1,0 в), например, магний, алюминий, железо, цинк, олово, вытесняют ее из солей в кислом растворе:



Удобно пользоваться оловянной фольгой, железным гвоздем (хорошо очищенным шкуркой), лентой магния. В полумикропробирку помещают 0,5 мл солянокислого раствора  $Sb(III)$  или  $Sb(V)$ . Опускают магниевую ленту или оловянную фольгу, или железную проволоку. Добавляют несколько капель концентрированной  $HCl$ . Смесь нагревают. Выделяются черные хлопья металлической сурьмы. Чувствительность 20 мкг. Предельное разбавление  $G 1 : 3 \cdot 10^3$ ; рG 3,48.

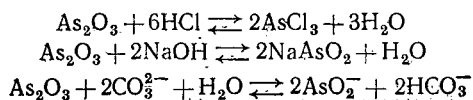
Водород в момент выделения восстанавливает сурьму (III) до сурьмянистого водорода  $SbH_3$  в кислой среде:



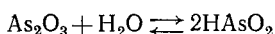
Сурьмянистый водород менее устойчив, чем мышьяковистый водород, легко разлагается, образуя «сурьмяное зеркало». Очень ядовит, бесцветен и не имеет запаха. Горит синевато-зеленым пламенем, образуя налет или дым оксида сурьмы (III)  $Sb_2O_3$ .

## § 72. Реакции мышьяка (III) ( $\dots 3d^{10} 4s^2$ )

1. Кислотно-основные свойства соединений мышьяка. Окисел мышьяка (III)  $As_2O_3$  растворим в кислотах и щелочах, а также в растворах карбонатов:



Заметно растворим в воде, что объясняется реакцией



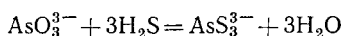
Все соединения мышьяка ядовиты.

Ниже сопоставлены силовые показатели  $pK_A$  для арсенил-иона, мышьяковистой кислоты, дигидроарсенит- и гидроарсенит-ионов. Следовательно, в растворе должны образоваться преимущественно арсенил-катионы  $(\text{AsO})^+$ :

	$\text{AsO}^+$	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$	$\text{HAsO}_3^{2-}$
Силовые показатели				
$pK_A$ . . . . .	0,3	8,1	12,1	13,4

В отличие от гидроокисей олова, сурьмы и висмута, гидроокиси мышьяка (III) и мышьяка (V) не выпадают в осадок, так как первая из них заметно растворима в воде (2,05 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  в расчете на  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), вторая — хорошо растворима (65,8 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  в расчете на  $\text{As}_2\text{O}_5$ ). В сильноокислых растворах мышьяк существует в виде иона  $\text{As}^{3+}$  и арсенил-иона  $\text{AsO}^+$ .

2. Образование сульфидов мышьяка. Из нейтрального раствора сероводород не осаждает сульфидов мышьяка, так как образуются растворимые тиосоли:



В 6 н.  $\text{HCl}$  сероводород осаждает желтый хлопьевидный сульфид мышьяка (III):

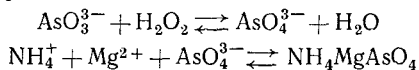


Обнаруживаемый минимум 10 *мкг.* Предельное разбавление  $G$  1 :  $10^8$ ;  $pG$  8. Желтый золь  $\text{As}_2\text{S}_3$ , образующийся при подкислении раствора тиосолей, коагулирует и также выделяет лимонно-желтые хлопья сульфида мышьяка (III). Сульфиды натрия и аммония не выделяют осадка  $\text{As}_2\text{S}_3$ , образуя, как и сероводород в нейтральной среде, растворимые тиосоли.

$\text{As}_2\text{S}_3$  легко растворяется в растворах щелочей, аммиака, карбонатов натрия и аммония, их сульфидов и полисульфидов, в концентрированной азотной кислоте и царской водке. Растворимость  $\text{As}_2\text{S}_3$  в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  отличает его от  $\text{SnS}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Последние растворимы в концентрированной  $\text{HCl}$ , а  $\text{As}_2\text{S}_3$  в ней не растворим. Полисульфид аммония окисляет  $\text{As}$  (III) в  $\text{As}$  (V).

В полумикропробирку помещают по 2 капли раствора  $\text{NaAsO}_2$  и 6 н.  $\text{HCl}$ . Осаждают раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  или сероводородной водой — льют по каплям до прекращения выделения хлопьев лимонно-желтого осадка сульфида мышьяка (III). В отдельных пробирках проверяют растворимость осадка в щелочах, аммиаке, кислотах. Часть осадка может не раствориться, так как выделяется элементарная сера. Сульфид мышьяка (V) (лимонно-желтого цвета) выделяется только из горячего 12 н. раствора  $\text{HCl}$ . Сульфид  $\text{As}_2\text{S}_5$  растворим в тех же реактивах, что и  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Кроме того, он растворяется в аммиачном растворе перекиси водорода. Не растворим в  $\text{HCl}$ .

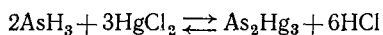
3. Дробная реакция на арсенит- и арсенат-ионы. Арсенит-ион обнаруживают следующим образом. В полумикропробирку помещают 3 капли раствора арсенита натрия и добавляют 5 капель раствора магниезальной смеси (смесь гидроокиси аммония и хлорида магния) и 3 капли раствора хлорида аммония. Кристаллический осадок не выпадает. Добавляют 1—2 капли пергидрола. Энергично перемешивают микропалочкой. Образуется характерный кристаллический осадок  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ :



Мешают фосфат- и арсенат-ионы, которые предварительно осаждают избытком магниезальной смеси. Осадок отделяют центрифугированием. Центрифугат испытывают на присутствие арсенит-иона, как описано выше (прибавляют пергидрол).

Арсенат-ион обнаруживают так. К испытуемому раствору гидроарсената натрия  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  прибавляют магниезальную смесь. Выпадает кристаллический осадок аммоний-магниязарсената  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ .

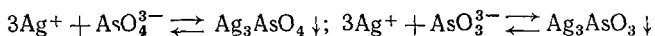
4. Реакция мышьяковистого водорода со ртутью (II). В полумикропробирку помещают 5 капель раствора  $\text{NaAsO}_2$ , алюминиевую стружку и 5 капель 2 н. раствора КОН. В верхнюю часть пробирки помещают ватный тампон, пропитанный насыщенным водным раствором ацетата свинца (чтобы задержать сероводород). Отверстие пробирки накрывают кусочком фильтровальной бумаги, пропитанной 3%-ным раствором хлорида ртути (II). В присутствии мышьяка (III) на бумаге через несколько минут появляется желто-бурое пятно соединения состава от  $\text{AsH}_2(\text{HgCl})$  до  $\text{As}_2\text{Hg}_3$  от желтого до бурого цвета. В этой реакции получается мышьяковистый водород, который, реагируя с хлоридом ртути (II), образует арсенид ртути  $\text{Hg}_3\text{As}_2$  путем замещения водорода ртутью в  $\text{AsH}_3$ :



Реакции не мешают сурьма (III) и мышьяк (V).

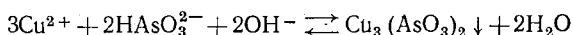
Реакция может не дойти до конца — образуются продукты неполного замещения водорода ртутью. Предельное разбавление 1 :  $10^4$ ; рГ 4; Не мешают олово, сурьма, кадмий, ртуть, свинец. Висмут снижает чувствительность до Г 1 :  $10^{-3}$ ; рГ 3.

5. Осаждение катионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Нитрат серебра с арсенит-ионом дает желтый осадок арсенита серебра, с арсенат-ионом — коричневый (шоколадный) осадок арсената серебра:

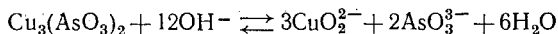


Сульфат меди дает с арсенит-ионом сначала желто-зеленый осадок арсенита меди, растворяющийся затем в избытке щелочи (синяя окраска), — образуется ион  $\text{CuO}_2^-$ . При кипячении синего щелочного раствора выпадает красный осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В полумикропробирку помещают 3—4 капли разбавленного сульфата меди, 1—2 капли 2 М раствора

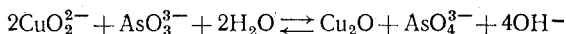
NaOH и 2 капли раствора гидроарсенита натрия. Выпадает  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ :



Добавляя по каплям щелочь, растворяют осадок (синий раствор):

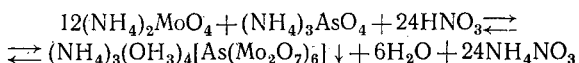


При кипячении синего раствора выделяется красный осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



Реакция характерна для мышьяка (III). Ее не дает мышьяк (V). Мешают другие восстановители.

6. Микрористаллоскопическая реакция с молибдатом аммония. Характерна для мышьяка (V). Образуется желтый кристаллический осадок арсеномолибдата аммония:



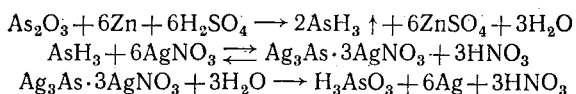
На предметное стекло помещают каплю гидроарсената натрия или арсената аммония, 5 капель азотной кислоты и по каплям молибденовую жидкость (смесь молибдата аммония, азотной кислоты и нитрата аммония). Нагревают до кипения, осторожно подогревая снизу стекло. Оптимальный pH 1. Мешают фосфат-ионы, образующие аналогичный осадок.

7. Окислительно-восстановительные реакции мышьяка.

Заслуживают внимания и другие реакции, так как мышьяк очень ядовит, как и его соединения. Поэтому надежное обнаружение мышьяка разными реакциями очень важно. Образование мышьяковистого водорода обнаруживают по характерному чесночному запаху и горению синим пламенем. Если внести в пламя  $\text{AsH}_3$  холодный фарфоровый предмет (микрошашка с холодной водой), то на фарфоре образуются серо-бурые пятна элементарного мышьяка и твердого полимера мышьяковистого водорода  $(\text{AsH})_x$ . Известен твердый  $\text{As}_2\text{H}_4$ .

Мышьяковистый водород  $\text{AsH}_3$  называют — арсин, сурьмянистый водород  $\text{SbH}_3$  — стибин, висмутистый водород  $\text{BiH}_3$  — висмутин. Все они сильные восстановители. По Б. В. Некрасову, стибин имеет запах, сходный с сероводородным. Арсин аналогично аммиаку и фосфину образует катион арсония  $[\text{AsH}_4]^+$ . Известны только малоустойчивые бромид и иодид арсония.

Если пропускать арсин через раствор нитрата серебра, выпадает чёрный осадок металлического серебра:



Вначале проводят контрольный опыт. В полумикропробирку помещают кусок цинка без примеси мышьяка и 5 капель серной кислоты (1 : 4). В верхнюю часть пробирки вставляют тампон из ваты (см. п. 4), смоченной раствором  $\text{Pb}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , для задерживания следов  $\text{H}_2\text{S}$ .

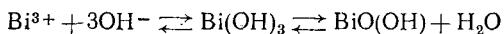
Накрывают пробирку куском фильтровальной бумаги, смоченной концентрированным раствором нитрата серебра. Если реактивы содержат мышьяк, на бумаге появляется желтое, чернеющее пятно. В эту же пробирку вносят исследуемое на мышьяк вещество, например раствор арсенита натрия, вновь вставляют новый тампон ваты, смоченной раствором уксуса, и покрывают тем же куском бумаги. Если в анализируемом образце есть мышьяк, то образуется более интенсивное, сначала желтое, затем черное пятно. Если мышьяка нет, то окраска старого и нового пятна будет одинаковая.

Стибин  $\text{SbH}_3$  также дает темное пятно с нитратом серебра, но оно исчезает при смачивании 80%-ным этанолом. Пятно от мышьяка остается и не изменяется. Обнаружению арсина мешают соли железа, кобальта, никеля, меди, серебра, ртути, образующие арсениды соответствующих металлов. Мышьяковистый водород взрывает в смеси с воздухом, как и водород.

Реакцию, описанную в п. 4, предложили Флюкигер, Зангер и Блек в 1889 г. Вместо  $\text{HgCl}_2$  можно брать  $\text{HgBr}_2$ . И. Н. Бирюкова и С. П. Быстров (1965), показали, что продукт реакции отвечает формуле  $\text{As}(\text{HgCl})_3\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Хлорид олова (II) в 6 н.  $\text{HCl}$  восстанавливает арсениды и арсенаты до свободного мышьяка. В полумикропробирку помещают 2—3 капли концентрированной  $\text{HCl}$ , 2—3 капли раствора соли мышьяка (III) и 5 капель насыщенного раствора  $\text{SnCl}_2$ . Нагревают на водяной бане (см. рис. 15). Вначале образуется коричневый золь, который затем коагулирует, и выпадают черные хлопья мышьяка.

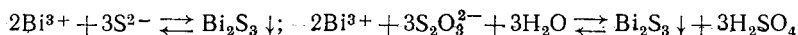
### § 73. Реакции $\text{Bi}(\text{III})$ ( $\dots 5d^{10} 6s^2$ )

1. Образование гидроокиси висмута и гидроокиси висмутила. Щелочи и аммиак осаждают из растворов солей  $\text{Bi}(\text{III})$  белую гидроокись висмута, превращающуюся в гидроокись висмутила:



Превращение  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  в  $\text{BiO}(\text{OH})$  происходит при нагревании; осадок при этом желтеет.  $\text{BiO}(\text{OH})$  не растворяется в избытке реагента, но растворяется в минеральных кислотах. Карбонаты натрия и аммония осаждают белый основной карбонат висмута  $\text{Bi}(\text{OH})\text{CO}_3$ . Соли висмута легко гидролизуются. Например, хлорид висмута (III) выделяет белый  $\text{BiOCl}$  хлорид висмутила при разбавлении раствора. Соли висмутила растворимы в разбавленных кислотах. В отличие от ртути, свинца, меди и кадмия висмут (III) образует фосфат  $\text{BiPO}_4$ , не растворимый в разбавленных  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ .

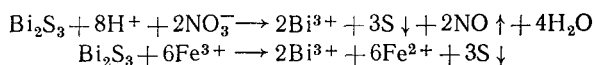
2. Реакции висмута (III) с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Выпадает темно-коричневый  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :



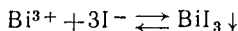
Обнаруживаемый минимум 2 мг. Предельное разбавление  $1:3 \cdot 10^6$ ;  $\rho_{\text{G}} 6,5$ . Осадок не растворим в разбавленных кислотах и растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ , так как является сульфосоединением. Легко раст-



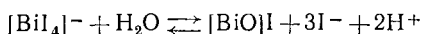
воряется в 2 н.  $\text{HNO}_3$  и в растворе  $\text{FeCl}_3$ :



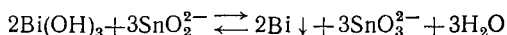
3. Дробные реакции на висмут (III). Иодид калия из концентрированных подкисленных растворов выделяет черный осадок иодида висмута:



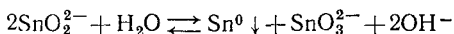
В избытке  $\text{KI}$  осадок растворяется — образуется оранжевый раствор тетраиодовисмутата  $[\text{BiI}_4]^-$ . При разбавлении вначале выделяется черный  $\text{BiI}_3$ , затем начинается гидролиз и выделяется оранжевый  $[\text{BiO}]\text{I}$ :



В полумикропробирку вносят 5 капель раствора  $\text{KI}$  и по каплям — раствор соли висмута. Образуется оранжевый раствор тетраиодовисмутата.  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в этих же условиях вытесняют иод, который можно извлечь хлороформом (фиолетовый слой внизу). Если прибавить к части раствора в другой пробирке 2—3 капли раствора  $\text{SnCl}_2$ , то может выпасть оранжевый  $\text{SnI}_2$ , растворимый в  $\text{HCl}$ . В присутствии висмута (III) оранжевая окраска раствора усиливается. Если теперь прибавить по каплям до щелочной реакции щелочь и нагреть, то выпадает черный металлический висмут:



В концентрированном растворе щелочи может выпасть не  $\text{Bi}^0$ , а черное металлическое олово — разложится станнит (обратное диспропорционирование):



Если избыток щелочи мал, то может выпасть при стоянии черная окись олова  $\text{SnO}$ .

4. Осадочно-хроматографическая реакция на висмут (III) по Н. Ф. Кулаеву. Готовят реактивную бумагу «синяя лента», пропитывая ее 5%-ным раствором  $\text{KI}$ . Доводят до воздушно-сухого состояния. На кусок реактивной бумаги  $5 \times 5$  см помещают каплю раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Образуется черное пятно. Его размывают каплями дистиллированной воды (проявитель). Катионы серебра дают желтое пятно  $\text{AgI}$  (в центре), затем ртуть (II) дает красную полосу  $\text{HgI}_2$ , дальше следует черная полоса  $\text{BiI}_3$ . Если в смеси есть  $\text{Cu}^{2+}$ , то получается бурая полоса, содержащая  $\text{CuI}$  в смеси с  $\text{I}_2$ . Там же получается полоса  $\text{FeI}_3$ . Осадки располагаются в порядке увеличения растворимости соединений. Наименее растворим иодид серебра и наиболее — иодиды меди и железа. Чувствительность 12 мкг висмута, 25 мкг ртути (II).

5. Капельная реакция с тиомочевинной. На предметное стекло помещают каплю раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Вносят в нее кристаллик тиомочевинны  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . Появляется желтая окраска вследствие обра-

зования комплексного иона висмута с 3 молекулами тиомочевины:  $[\text{Bi}(\text{NH}_2\text{—CS—NH}_2)_3]^{3+}$ . Чувствительность  $1 : 3 \cdot 10^4$ .

Можно проводить пробирочную реакцию, действуя на  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  10%-ным раствором нитрата тиомочевины. Появляется желтое окрашивание. Чувствительность реакции не уменьшается в присутствии серебра, ртути, меди, свинца, кадмия, мышьяка, олова. Сурьма дает аналогичную реакцию. Железо в больших количествах мешает реакции.

В табл. 35 дан анализ смеси катионов 4-й аналитической группы по кислотно-щелочному методу.

#### **§ 74. Катионы металлов, образующие сульфиды в аммиачной среде в присутствии хлорида аммония (3-я группа сероводородного метода)**

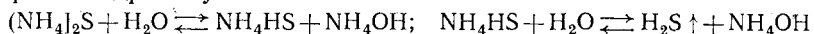
Величина  $\lg I_p^2 r_i$  меняется в пределах 2,28—2,43. В эту подгруппу сульфидов включаются  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{ZnS}$ . К ним относится и сульфид ванадила  $\text{VOS}$ . Все сульфиды подгруппы сернистого аммония окрашены, кроме сульфида цинка (белый). Так как катион хрома (II) обладает сильным восстановительным действием и неустойчив (хотя и образует черный очень малорастворимый сульфид  $\text{CrS}$ ), то здесь рассматриваются катионы хрома (III), хромат- и бихромат-ионы; кроме марганца (II), рассматриваются также манганат- и перманганат-ионы. Аналитические свойства хрома (III) объясняются структурой электронейтрального атома ( $3d^5 4s^1$ ). То же самое наблюдается у меди (II) ( $3d^{10} 4s^1$ ). Трисульфид хрома черно-коричневый, подвергается гидролизу вследствие меньшей растворимости гидроокиси хрома (III). В табл. 38 сопоставлены основные характеристики катионов этой подгруппы. Все катионы данной подгруппы легко переходят из одной степени окисления в другую, используются при редоксметодах анализа и как катализаторы в кинетических методах. В химико-аналитических реакциях этих ионов сказывается сходство их электронной структуры по горизонтальному направлению. Катионы ярко окрашены и образуют разнообразные комплексные соединения. 8-оксихинолин, который называют «органическим сероводородом», дает характерные, ярко окрашенные внутрикомплексные соединения с этими катионами, начиная от титана и до цинка (табл. 38).

Помещенные в табл. 38 катионы представлены переходными элементами  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ , у которых идет заполнение  $3d$ -орбитали (до 18 электронов). Они осаждаются в виде сульфидов. К ним относятся также сульфиды ванадия (II) и хрома (II). Все эти элементы образуют ярко окрашенные 8-оксихинолинаты и дитизонаты, выделяющиеся при различном pH. Органические реагенты позволяют охарактеризовать катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  более дифференцированно, чем сероводород. Дитизонаты  $\text{Co}$  (II) и  $\text{Fe}$  (II) экстрагируются  $\text{CCl}_4$ . Реакцию с дитизонатом можно сделать селективной, если создать соответствующий pH среды и изменить валентность или замаскировать мешающие катионы комплексообразователями.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  амфотерна и близка по свойствам к  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Важнейшие свойства катионов, осаждаемых сульфидом аммония

Свойства	Титан	Ванадий	Хром	Марганец	Железо	Железо	Кобальт	Никель	Цинк
Атомный номер	22	23	24	25	26	—	27	28	30
Электронная оболочка	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> Ti (IV)	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>1</sup> V (IV)	3p <sup>6</sup> 3d <sup>3</sup> Cr (III)	3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> Mn (II)	3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> Fe (III)	3p <sup>6</sup> 3d <sup>6</sup> Fe (II)	3p <sup>6</sup> 3d <sup>7</sup> Co (II)	3p <sup>6</sup> 3d <sup>8</sup> Ni (II)	3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> Zn (II)
Катион	Ti <sup>4+</sup>	VO <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Нормальный окислительный потенциал $E_0, e$	—1,63	—1,18	—0,91	—1,18	—0,04	—0,44	—0,28	—0,25	—0,76
Радиус катиона, Å	Ti (II) 0,86 Ti (IV) 0,60	V (II) 0,79 V (IV) 0,59	0,78	0,74	0,57	0,69	0,70	0,70	0,75
Ионный потенциал $P_i = Z/r_i$	6,2	4,5	4,6	2,2	4,5	2,4	2,4	2,6	2,4
Потенциал ионизации второй $I_p$	13,6	14,2	16,5	15,6	30,6 (третий)	16,2	17,0	18,5	18,0
$\lg I_p^2 \cdot r_i$	2,7	2,8	2,8	2,3	2,8	2,3	2,4	2,5	2,4
8-Оксихинолинаты, pH их осадения	Оранжевый; 5—8	Коричнево-зеленый; 4,7	Зеленовато-коричневый; 8	Желто-розовый; 6—10	Темно-зеленый; 3—12	Окисляется	Красно-фиолетовый; 4—14	Светло-зеленый; 4—15	Кремневый; 5—13
Дитизонаты, pH их осадения	Не осажается	Не осажается	Не осажается	Буро-фиолетовый; 11	Красно-фиолетовый; 6—7	Окисляется	Фиолетовый; 7—9	Бурый; 8	Пурпурно-красный; 7

Все сульфиды выше упомянутых металлов легко растворимы в разбавленных минеральных кислотах и уксусной кислоте.  $ZnS$  не растворим в  $HCO_2CH_3$ , что сближает его с  $CuS$ . По растворимости в кислотах их сульфиды отличаются от других сульфидов (меди, ртути, свинца, висмута, мышьяка, кадмия, сурьмы и олова), которые не растворяются в 0,3 н.  $HCl$  и осаждаются сероводородом в кислой среде ( $pH < 0,5$ ). Сульфид цинка можно отделить, пользуясь формиатным буфером, от сульфидов марганца-никеля, практически полностью. Сульфиды всех других катионов этой группы осаждаются при  $pH$  8. Сульфид цинка соосаждается с сульфидами меди, мышьяка и ртути. Групповым реагентом для катионов этой группы служит  $(NH_4)_2S$ , водные растворы которого гидролизуются на 99%:

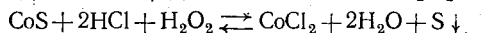


Таким образом, в растворах сульфида аммония есть ионы  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $OH^-$ ,  $OH_2^+$ . В растворе  $(NH_4)_2S$   $pH$  9,3. Если в раствор ввести  $NH_4OH$ , то гидролиз уменьшается и  $[HS^-]$  понижается. Ионы  $HS^-$  мешают полноте осаждения сульфидов металлов, так как гидросульфиды растворимы. В этих условиях осаждается гидроокись магния при  $pH$  9,4, из 0,01 М раствора ее соли. Полное осаждение наступает при  $pH$  9,1. Добавление  $NH_4Cl$  уменьшает  $[OH^-]$ , связывая их в виде  $NH_4OH$ , что предупреждает осаждение  $Mg(OH)_2$ .

Все это налагает определенные условия на состав и концентрацию ионов в групповом реагенте. Последний должен содержать 0,1 моль/л  $(NH_4)_2S$ , 0,1 моль/л  $NH_4OH$ , 1 моль/л  $NH_4Cl$ . Тогда концентрации ионов, нужных для осаждения 3-й группы катионов, будут:  $S^{2-}$  —  $2 \cdot 10^{-8}$ ,  $OH^-$  —  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $OH_2^+$  —  $5 \cdot 10^{-9}$ . Сульфиды выделяются потому, что гидроокиси этих металлов более растворимы, чем сульфиды. Наоборот, у  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  выпадают гидроокиси, так как они менее растворимы, чем сульфиды.

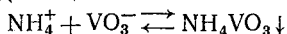
Присутствующие в анализируемом растворе катионы, осажденные в виде сульфидов, делят затем на подгруппы соответствующими реагентами. Наиболее часто применяют для этого щелочь в сочетании с  $H_2O_2$ . Окисляя перекисью водорода, переводят хром (III) в  $Cr$  (VI), что предупреждает образование малорастворимых  $Mn(CrO_2)_2$  и  $Zn(CrO_2)_2$ . Если вместо щелочи действовать аммиаком и хлоридом аммония, то алюминий, хром и железо осаждаются и в избытке аммонийных солей растворяются марганец (II), железо (II), кобальт (II), никель (II), цинк.

Сульфиды кобальта и никеля плохо растворимы в кислотах. Полного растворения достигают, добавляя  $HCl$  и  $H_2O_2$ :



### § 75. Реакции метаванадат-иона $VO_3^-$

1. Действие щелочи и аммиака.  $NaOH$  не дает осадка в растворе метаванадата аммония  $NH_4VO_3$ , так как ванадат-ион — анион. Хлорид аммония при нагревании осаждает метаванадат аммония в виде белого осадка:



Нагревают до  $40^\circ C$ . Выделяется белый кристаллический осадок.

**Анализ смеси катионов 5-й и 6-й аналитических групп  
по кислотно-щелочному методу**

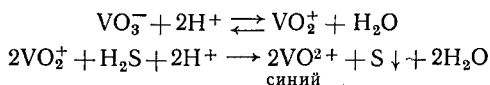
Смесь катионов:  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sb(III)$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. В отдельных пробах анализируемого раствора обнаруживают $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$	См. табл. 40, пп.1 и 2	Берлинская лазурь, турн-булевая синь
2. В пробу вносят раствор NaOH и раствор $H_2O_2$ при нагревании (для окисления $Mn^{2+}$ и $Sb^{3+}$ )	6 н. раствор NaOH, избыток $H_2O_2$	Осадок 1: гидроокиси катионов V и VI групп. Центрифугат не исследуют
3. Осадок 1 растворяют в $HNO_3$ для отделения $Sb(V)$ от остальных катионов. Разбавляют водой в 2 раза	2 н. $HNO_3$	Осадок: $HSbO_3$ . На осадок капают сероводородную воду — выпадает оранжевый осадок $Sb_2S_5$ . Центрифугат 1: нитраты катионов V и VI групп
4. В центрифугате 1 осаждают катионы гидроокисью аммония	$NH_4OH$ (конц.) при нагревании	Осадок 2: $Mg(OH)_2$ , $Mn(OH)_2$ , $Bi(OH)_3$ , $Fe(OH)_2$ , $Fe(OH)_3$ . Центрифугат 2: аммиакаты кобальта, никеля, меди, кадмия, ртути
5. В осадке 2 растворяют $Mg(OH)_2$ с помощью раствора $NH_4Cl$ ; окисляют $Mn^{2+}$ с помощью $H_2O_2$ до $Mn(IV)$	2 н. раствор $NH_4Cl$ , $H_2O_2$ (3%)	Осадок 3: $MnO(OH)_2$ , $Fe(OH)_3$ , $Bi(OH)_3$ . Центрифугат: $Mg^{2+}$ . Исследуют на $Mg^{2+}$ по табл. 30, п. 14
6. В осадке 3 $Mn(IV)$ отделяют от железа и висмута, обрабатывая азотной кислотой	2 н. $HNO_3$	Осадок исследуют на марганец по табл. 40, п. 7 (образование иона $MnO_4^-$ ). Центрифугат 3: $Fe(NO_3)_3$ , $Bi(NO_3)_3$ .
7. В центрифугат 3 вливают $NH_4OH$ до появления осадка $BiOCl$ ; добавляют несколько капель $HCl$ и кипятят	2 н. $NH_4OH$ , 2 н. $HCl$	Осадок: $BiOCl$ (белый). От добавления раствора станнита натрия превращается в черный $Bi^0$ . Центрифугат не исследуют.
8. В центрифугате 2 разрушают аммиакаты раствором $H_2SO_4$ , прибавляя ее до кислой реакции	2 н. $H_2SO_4$	Раствор 1: сульфаты кобальта (II), никеля (II), меди (II), кадмия, ртути (II)
9. Из раствора 1 осаждают $Cu^{2+}$ и $Hg^{2+}$ тиосульфатом натрия при нагревании	Концентрированный раствор $Na_2S_2O_3$	Осадок 4: $Cu_2S$ , $HgS$ , $S$ . Центрифугат 4: $NiSO_4$ , $CdSO_4$
10. Растворение $Cu_2S$ в осадке 4 азотной кислотой при нагревании	2 н. $HNO_3$	Осадок 5: $HgS$ . Центрифугат исследуют на $Cu^{2+}$ аммиаком (синее окрашивание — тетрааммиакат меди)

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
11. Осадок 5 растворяют в царской водке (3 ч. HCl+1 ч. HNO <sub>3</sub> )	HCl (конц.) и HNO <sub>3</sub> (конц.)	Раствор кипятят, упаривая до небольшого объема; разбавляют водой в 3 раза; открывают ртуть с помощью SnCl <sub>2</sub> — выпадает смесь белого и черного осадка (каломель и ртуть)

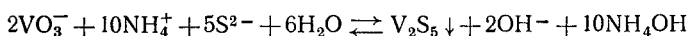
12. Центрифугат 4 делят на три части: 4-а, 4-б, 4-в. В центрифугате 4-а открывают кобальт 1-нитрозо-2-нафтолом по табл. 40, п. 5, или табл. 41, п. 5 с NH<sub>4</sub>SCN или с KSCN. В центрифугате 4-б обнаруживают Ni<sup>2+</sup> диметилглиоксимом по табл. 41, п. 6. В центрифугате 4-в при pH 0,5 осаждают желтый CdS сероводородом.

2. Действие сероводорода и сульфида аммония. Сероводород не осаждают из кислых растворов V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, но восстанавливает ванадий (V) до ванадия (IV) (синего цвета):

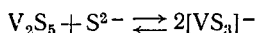


В полумикропробирку помещают по 2 капли раствора метаванадата аммония, соляной кислоты и по каплям — сероводородную воду. Раствор окрашивается в синий цвет. Полученный катион ванадила VO<sup>2+</sup> ярко-синего цвета.

Раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S не проявляет восстанавливающего действия, но осаждают сульфид ванадия (V) V<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (темно-коричневый):



Осадок растворим в избытке сульфида аммония с образованием винно-красной тиосоли:



Тиометаванадат аммония NH<sub>4</sub>VS<sub>3</sub> аналогичен метаванадату аммония. Соль разлагается разбавленной серной кислотой с выделением V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:

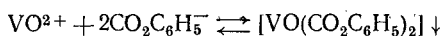


В полумикропробирку помещают две капли раствора NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, осторожно приливают по каплям раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Осаждается V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, который затем растворяется в избытке раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Осадок вновь выделяется при подкислении (по лакмусу) серной кислотой, прибавляемой по каплям. Если на соль ванадила, например [VO]SO<sub>4</sub>, подействовать раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, то выпадает бурый осадок сульфида ванадила [VO]S, растворимый в избытке реагента.

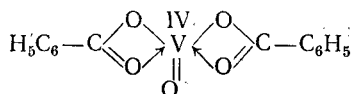
3. Восстановление ванадия (V) до низших степеней окисления. В кислой среде чаще всего существует перванадил-ион  $\text{VO}_2^+$ , являющийся довольно сильным окислителем. Поэтому он реагирует с дифениламином, его производными и бензидином. Наиболее устойчив синий ванадил-ион  $\text{VO}^{2+}$ , образующий ряд комплексов. Ванадий (V) в кислых растворах легко переходит в ванадил-ион, содержащий ванадий (IV);  $E_0 = 1,01$  в. Ванадил-ион устойчив на воздухе больше, чем железо (II).

В. И. Кузнецов и В. Л. Золотавин предложили ряд реакций на ванадий. Окраска солей ванадила  $\text{VO}^{2+}$  похожа на окраску  $\text{Cu}^{2+}$  и в пять раз интенсивнее. Чувствительность 0,0001 г/мл. Ванадил осаждается танином в виде синего осадка. Чувствительность 1 мкг; рН 5. Гексацианоферроат калия образует желто-зеленые хлопья. Чувствительность 6 мкг; рН 5,3.

Ф. М. Шемякин в 1935 г. предложил отделять ванадил бензоатом аммония  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  или коричнеокислым аммонием  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{CHNC}_6\text{H}_5$  от всех катионов, гидролизующихся труднее, чем соли ванадия (IV):



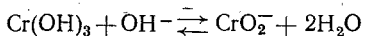
Ванадил образует канареечно-желтый осадок бензоата ванадила  $[\text{VO}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]^0$ , по-видимому, являющийся внутрикомплексной солью:



Чтобы отделить и обнаружить ванадий, используют также комплексы ванадия (IV) с 8-оксихинолином, купфером и диэтилдитиокарбаматом, хорошо экстрагируемые хлороформом.

## § 76. Реакции иона $\text{Cr}^{3+}$ (...3p<sup>6</sup> 3d<sup>3</sup>)

1. Действие щелочей и аммиака. Хром (III) со щелочью образует осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в виде коллоидных хлопьев от серо-зеленого до фиолетового цвета (изомерные формы).  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  амфотерна — растворяется в кислотах и щелочах. Во втором случае образуется хромит-ион:

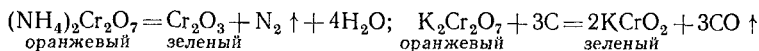


Известны три вида хромит-ионов:  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_3^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Безводный хлорид хрома плохо растворим в воде, его гексагидрат  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  — хорошо (фиолетовый раствор). Известны катионы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  (светло-зеленый),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  (темно-зеленый). При стоянии растворов эти ионы постепенно переходят в более устойчивый гексагидрат  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Раствор аммиака осаждает  $\text{Cr}^{3+}$  в виде гидроокиси  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . В присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  гидроокись частично растворяется, образуя гексааминохром (III)-ион  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (оранжевый), аналогичный гексаквохром (III)-иону  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (сине-фиолетовый).



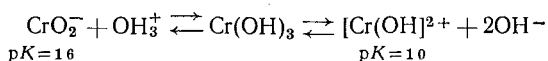
Важной аналитической особенностью дихроматов аммония, калия, натрия как наиболее распространенных соединений хрома является их термическое разложение, сопровождающееся восстановлением Cr (VI) до Cr (III). Одновременно выделяются N<sub>2</sub> или CO:



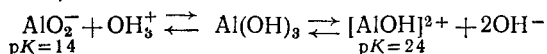
Трехокись хрома — тугоплавкое вещество (зеленая краска), не растворима в воде и кислотах (опыт в полумикропробирке). Хромиты магния, марганца, железа, цинка  $\text{Me}(\text{CrO}_2)_2$  мало растворимы, что может затруднить ход анализа. Они остаются полностью или частично в осадке после действия избытка щелочи на  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Хромиты разлагаются нагреванием в присутствии щелочи.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$  растворяется при pH 11,5,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — при pH 10.

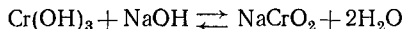
Гидроокись хрома (III) щелочно-амфотерна:



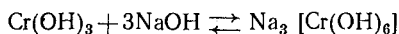
гидроокись алюминия кислотнo-амфотерна (см. периодическую таблицу на форзаце):



$\text{Cr}(\text{OH})_3$  при сплавлении с NaOH дает метакромит натрия:

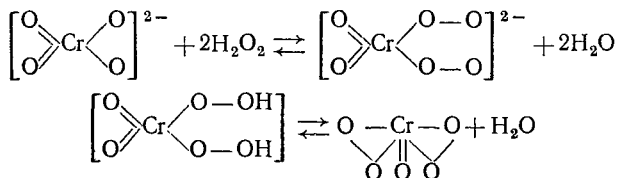


В водной среде образуется гексагидроксохромит:



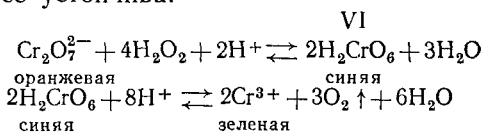
Вследствие меньшей растворимости  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в сравнении с  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  при действии  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  выпадает  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  вместо  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ .

2. Реакция на хром с перекисью водорода.  $\text{H}_2\text{O}_2$  образует с хромат-ионом синюю надхромовую кислоту  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ :



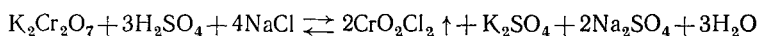
Реакция селективна для хрома. Мешают только ванадий (V) и ванадий (III). Железо (II) должно быть окислено до  $\text{Fe}^{3+}$ . Предельное отношение  $G : 1 : 5 \cdot 10^4$ ; рG 4,7. Реакцию ведут без нагревания, чтобы не разрушить надхромовую кислоту. Синее соединение извлекают в верхний слой эфиром или амиловым спиртом. В органическом рас-

ворителе она более устойчива:



В полумикропробирке к кислому раствору бихромата калия прибавляют 5 капель эфира или амилового спирта и каплю 3%-ной  $H_2O_2$ . Взбалтывают. Всплывающий наверх слой эфира или слой амилового спирта окрашивается в синий цвет надхромовой кислотой. При малых концентрациях появляется синее кольцо на границе раздела фаз. Окраска со временем исчезает.

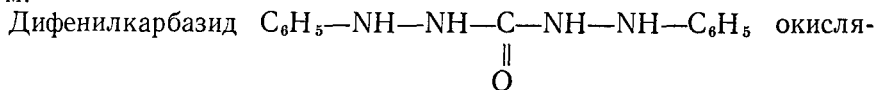
3. Образование хлористого хромил  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Хлористый хромил получают, нагревая дихромат калия с концентрированной серной кислотой в присутствии  $\text{NaCl}$ :



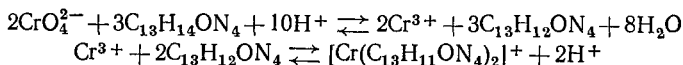
Кристаллы  $K_2Cr_2O_7$  растирают в фарфоровой микроступке с кристаллами  $NaCl$  и смешивают с  $H_2SO_4$  (конц.) до консистенции жидкой кашицы. Осторожно нагревают в пробирке с газоотводной трубкой, через которую выделяются удушливые красно-бурые пары хлористого хрома.

4. Хроматографическое обнаружение хрома. а. Готовят реактивную бумагу, пропитывая 10%-ным раствором NaCl фильтровальную бумагу «голубая лента». В центр помещают каплю 0,1 н. раствора калиево-хромовых квасцов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , обработанного в пробирке 2 каплями раствора NaOH и 2 каплями  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Пятно после выпитывания промывают (проявляют) 5 каплями дистиллированной воды. Бумагу опрыскивают 0,1%-ным раствором бензидина в уксусной кислоте. Образуется синее кольцо (продукт окисления бензидина хромат-ионом). Бензидин  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  окисляется ионом  $\text{CrO}_4^{2-}$  в бензидиновую синь. Предельное разбавление  $G$  1 :  $10^4$ ;  $pG$  4. Обнаруживаемый минимум 2 мкг.

5. Экстракционное обнаружение дифенилкарбази-  
дом.

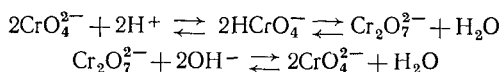


ется дихромат-ионом, образуя фиолетовое соединение. Обнаруживаемый минимум 0,25 мкг, предельное разбавление  $G \cdot 10^5$ ; рG 5.

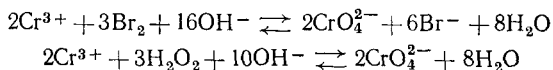


В полумикропробирке к 3 каплям 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида прибавляют 3 капли 2 н. серной кислоты и 3 капли амилового спирта. Вносят по каплям исследуемый раствор. Сильно встряхивают. Слой амилового спирта окрашивается в фиолетовый цвет. Железо (III) и сурьма (III) маскируют фосфат-ионом.

6. Окислительно-восстановительные реакции хрома.  $\text{Cr}^{3+}$  — зеленый или фиолетовый,  $\text{CrO}_4^{2-}$  — желтый,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  — оранжевый.  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  легко переходят друг в друга при изменении pH среды:

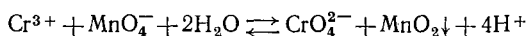


$\text{Cr}^{3+}$  в щелочной среде окисляется до  $\text{CrO}_4^{2-}$ , в кислой — до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ :

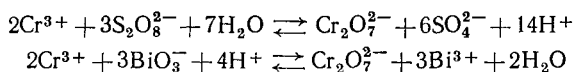


Окисление рекомендуют проводить при осторожном нагревании. В полумикропробирку помещают 2 капли раствора соли хрома (III), добавляют 4 капли 2 н. NaOH, 2 капли 3%-ной перекиси водорода и нагревают до перехода зеленой окраски в желтую.

В нейтральной среде  $\text{Cr}^{3+}$  окисляют при кипячении перманганат-ионом:



В кислой среде окисляют пероксодисульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  или аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , или висмутатом натрия  $\text{NaBiO}_3$ :

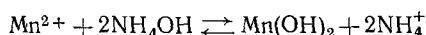


Реакция с пероксодисульфатом идет в присутствии катализатора — нитрата серебра.

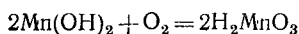
В полумикропробирку помещают 5 капель 50%-ного пероксодисульфата аммония, по капле 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,1 н. раствора нитрата серебра (катализатор). По каплям прибавляют раствор  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  или  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Наблюдают переход окраски из зеленой в оранжевую.

## § 77. Реакции иона марганца $\text{Mn}^{2+}$ (... $3p^6 3d^5$ )

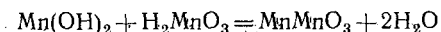
1. Осаждение щелочами и аммиаком. Щелочи и аммиак осаждают белую хлопьевидную гидроокись марганца  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . При употреблении аммиака осаждение неполное, так как образующаяся аммонийная соль уменьшает диссоциацию гидроокиси аммония:



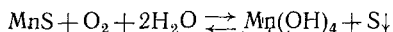
$\text{Mn}(\text{OH})_2$  не растворяется в щелочах; растворяется в разбавленных кислотах, растворах аммонийных солей. Это позволяет отделить  $\text{Mn}^{2+}$  от  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  аммиаком в присутствии избытка  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Железо и алюминий осаждаются в виде гидроокисей, марганец остается в растворе. На воздухе  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  окисляется до темно-коричневой  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ :



Избыток гидроокиси марганца (II) образует с марганцовистой кислотой  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  соль  $\text{MnMnO}_3$ :



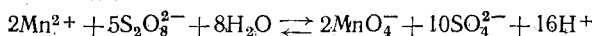
2. Осаждение сульфидом аммония. В аммиачной среде сульфид аммония осаждает розовый сульфид марганца (II):  $\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{MnS}$ . Осадок растворяется в разбавленных минеральных кислотах и уксусной кислоте. При кипячении с избытком  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  образуется зеленая модификация  $\text{MnS}$ . Сульфид марганца легко образует золь, поэтому осаждают из горячего раствора и в присутствии хлорида аммония. Осадок  $\text{MnS}$  на воздухе буреет, окисляясь до гидроокиси марганца (IV)



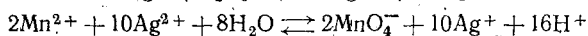
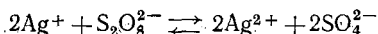
Зеленая модификация менее растворима, чем розовая. Обнаруживаемый минимум 20 мкг; предельное разбавление  $G$  1 :  $3 \cdot 10^5$ ;  $pG$  5,48.

3. Окисление  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ . В полумикропробирку помещают 2 капли раствора хлорида либо нитрата, либо сульфата марганца (II), 4 капли ацетата натрия и на конце микрошпателя твердый персульфат аммония. Нагревают до кипения. Раствор окрашивается в темно-бурый цвет, свойственный  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ . Добавляют по каплям разбавленную азотную кислоту и каплю 10%-ного раствора нитрата серебра. Кипятят. Наблюдают фиолетовое окрашивание образующегося перманганат-иона. Железо (III) маскируют фосфат-ионом. Чувствительность 10 мкг; предельное разбавление  $G$  1 :  $5 \cdot 10^5$ ;  $pG$  5,7.

Уравнение реакции

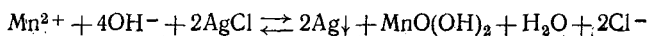


Серебро как катализатор принимает участие в промежуточных реакциях:



Таким образом, в первой реакции серебро окисляется до двухвалентного и во второй вновь восстанавливается до одновалентного.

4. Капельная реакция с хлоридом серебра. Н. А. Тананаев и И. В. Тананаев предложили обнаруживать катионы  $\text{Mn}^{2+}$  по реакции восстановления хлоридом серебра. На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю разбавленной  $\text{HCl}$ . Центра влажного пятна касаются капилляром с аммиачным раствором нитрата серебра. На бумаге осаждается хлорид серебра. Его тщательно промывают, поставив в центр пятна капилляр с водой. Капилляр держат на бумаге до тех пор, пока диаметр пятна не увеличится в 2—3 раза. Промытый осадок смачивают каплей исследуемого раствора и обрабатывают маленькой каплей  $\text{NaOH}$  (конц.). Если присутствует  $\text{Mn}^{2+}$ , то пятно чернеет вследствие выделения серебра:



5. Хроматографические реакции на марганец. а. *Осадочная хроматография по Н. Ф. Кулаеву*. Фильтровальную бумагу пропитывают 4%-ным раствором силиката натрия. На воздушносухую бумагу наносят каплю раствора соли марганца (II). Проявляют, размывая каплями дистиллированной воды. Опрыскивают 1%-ным раствором бензидина в уксусной кислоте. Появляется синее окрашивание. Марганец (II) окисляется на воздухе до марганца (IV). Обнаруживаемый минимум 1 мкг; предельное разбавление  $G=1 : 7 \cdot 10^4$ ;  $pG$  4,8.

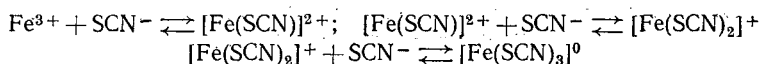
б. *Редоксхроматография по К. М. Олышановой*. Окись алюминия в анионной форме (размер частиц 0,05—0,1 мм) или анионит АН-1 в периодатной форме вносят в хроматографическую колонку в виде суспензии в воде на две трети высоты колонки. Отмывают от избытка периодата натрия  $NaIO_4$  дистиллированной водой. Пропускают через колонку несколько капель анализируемого раствора смеси катионов-восстановителей — 0,1 н. растворы нитрата марганца (II), нитрата хрома (III). Детектируют разделенные соединения 1 н.  $HNO_3$  или 2 н. раствором  $NaOH$ . Наблюдаются сверху коричневая зона двуокиси марганца, желтая или оранжевая зона хромата или дихромата, красно-фиолетовая зона перманганата внизу колонки.

## § 78. Реакции катионов железа $Fe^{2+} (...3p^6 3d^6)$ ; $Fe^{3+} (...3p^6 3d^5)$

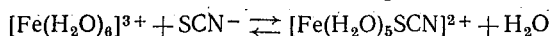
1. Осаждение щелочами и аммиаком.  $FeO$  — основной окисел. Ему соответствует гидроокись  $Fe(OH)_2$  белого цвета; выпадает при pH 7,8.  $Fe_2O_3$  — слабо амфотерный окисел. Соответствующая ему гидроокись  $Fe(OH)_3$  при pH 2,4 — коллоидный осадок красно-бурого цвета. В отличие от  $Fe(OH)_2$  гидроокись  $Fe(OH)_3$  не растворяется в растворах солей аммония.

2. Реакция на  $Fe^{3+}$  (по Н. А. Тананаеву). В полумикропробирку помещают 2 капли раствора  $FeCl_3$ , 4 капли дистиллированной воды и каплю раствора роданида аммония или калия. Образуется кроваво-красный роданид железа (III). Если добавить 3 капли раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , то красная окраска изменяется на синюю — образуется берлинская лазурь. Если анализируемый раствор сам сильно окрашен, то вносят твердый роданид калия, встряхивают, добавляют 4 капли амилового спирта, снова встряхивают. Образовавшийся роданид железа (III) переходит в слой амилового спирта, окрашивая его в розовый или красный цвет.

Катионы  $Fe^{3+}$  в зависимости от концентраций в растворе могут образовывать разные комплексы с  $SCN^-$ :



На самом деле реагируют гидратированные катионы  $Fe^{3+}$ . Например, первая реакция в действительности происходит по схеме:



Здесь роданид-ион вытесняет молекулу воды из внутренней сферы комплекса. Для успеха роданидной реакции на  $Fe^{3+}$  нужны следующие

щие условия: pH 2; избыток  $\text{SCN}^-$ ; отсутствие маскирующих веществ, связывающих железо в прочные комплексы; отсутствие  $\text{NO}_2^-$ , дающего также красное окрашивание с  $\text{SCN}^-$ ; отсутствие окислителей и восстановителей, разрушающих  $\text{SCN}^-$ ; отсутствие  $\text{HgCl}_2$ .

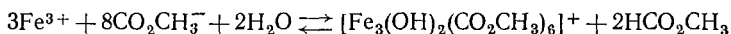
Берлинская лазурь образуется при pH 2:  $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (синий осадок). Обнаруживаемый минимум 0,05 мг; предельное разбавление 1 : 10<sup>6</sup>; рG 6. Щелочь разрушает берлинскую лазурь, получается гидроокись железа (III). Оксалат-ион мешает реакции, связывая железо в комплекс  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . Избыток ферроцианида переводит осадок в золь  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Мешают окислители и восстановители, окисляющие ферроцианид до феррицианида и восстанавливающие железо (III) в железо (II).

3. Реакция на  $\text{Fe}^{3+}$  по Н. А. Тананаеву. В полумикропробирку помещают 2 капли раствора сульфата железа (или соли Мора) и по каплям раствор гексацианоферриата калия. Образуется синий осадок или синий золь турнбулевой сини. Если раствор окрашен посторонними ионами, то его разбавляют водой и смотрят, не появится ли синяя окраска от добавления феррицианида калия. Реакцию проводят при pH 2. Свободная щелочь разрушает турнбулеву синь.  $\text{Fe}^{3+}$ , как и другие катионы, не мешают образованию турнбулевой сини. Присутствие окислителей или восстановителей не мешает, так как  $\text{Fe}^{2+}$  образует с ферроцианидионом белый осадок  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , который кислородом воздуха окисляется в берлинскую лазурь и в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

4. Осаждение фосфата железа (III). В полумикропробирку помещают 2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$ , 3 капли раствора  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$  и по каплям вносят раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Осаждается желтовато-белый фосфат железа (III)  $\text{FePO}_4$ , не растворимый в щелочи (добавляют по каплям). Это отличает его от  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{CrPO}_4$ .

Пирофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  дает с  $\text{Fe}^{3+}$  не растворимый в воде пирофосфат железа (III)  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , растворяющийся в избытке осадителя, — образуется  $\text{Na}_6[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3]$ .

5. Ацетаты щелочных металлов и аммония с  $\text{Fe}^{3+}$  дают темно-красное окрашивание вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6]^{+}$ :



В полумикропробирку к 2 каплям раствора  $\text{FeCl}_3$  вносят по каплям раствор ацетата натрия. Возникает темно-красное окрашивание. При стоянии, быстрее при нагревании и разбавлении водой, выпадает вследствие гидролиза бурый хлопьевидный осадок оксиацетата железа  $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{O}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ , в виде которого полностью осаждается  $\text{Fe}^{3+}$  (из горячего раствора).

6. Комплексобразование с органическими реагентами. Катион  $\text{Fe}^{3+}$  образует комплексный ион  $[\text{FeCl}_4]^-$ , что позволяет отделять железо от других элементов. Образуется соединение  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}] \cdot [\text{FeCl}_4]$ , растворимое в эфире и являющееся солью замещенного гидроксония. Известен комплекс  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ . Железо (III) образует прочные комплексы с комплексоном III, щавелевой, винной,

лимонной кислотами, с многоатомными спиртами, например с глицерином, сахарами. Салициловая кислота образует с  $\text{Fe}^{3+}$  катион  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})]^+$  — фиолетовый в сильноокислой среде; при pH 4 образуется фиолетово-красный анион  $\left[ \text{Fe}^{\text{III}} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \end{array} \right]^-$ ; при pH 9 получается желтый анион  $\left[ \text{Fe}^{\text{III}} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \end{array} \right]^{3-}$ .

Сульфогруппа сульфосалициловой кислоты в комплексообразовании не участвует. Сульфосалициловая кислота  $\text{HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$  образует с  $\text{Fe}^{3+}$  характерные комплексы:

при pH 1,8—2,5 — красный катион  $\left[ \text{Fe}^{\text{III}} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right]^+$

при pH 4—8 — бурый анион  $\left[ \text{Fe}^{\text{III}} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \\ \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \end{array} \right]^-$

при pH 8—11,5 — желтый анион  $\left[ \text{Fe}^{\text{III}} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \\ \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \\ \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \end{array} \right]^{3-}$

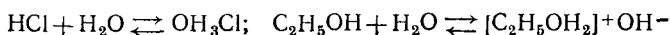
Диметилглиоксим  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \quad \text{N}-\text{OH} \end{array}$  с виннокислыми растворами

солей железа (II) после прибавления аммиака дает комплексное соединение красного цвета  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2] \cdot x\text{NH}_3$  (где  $x$  равен 2 или 3), хорошо растворимое в воде. Можно обнаруживать железо (II) в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$ . Красный комплекс никеля (II) мало растворим, красный комплекс  $\text{Fe}^{2+}$  хорошо растворим. Окраска комплекса исчезает при окислении Fe (II) в Fe (III) перекисью водорода.

В полумикропробирку помещают раствор сульфата железа (II) или соли Мора, каплю уксусной кислоты, 2 капли диметилглиоксима и по каплям — аммиак. Получается розовое окрашивание. Добавляя по каплям 3%-ную перекись водорода, разрушают окраску.

## § 79. Реакции катиона $\text{Co}^{2+}$ (... $3p^6 3d^7$ )

1. Реакции со щелочью и аммиаком. Кобальт (II) образует соли красного цвета, содержащие комплекс  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , и синего цвета  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^0$ . Розовая окраска наблюдается в разбавленных растворах, синяя — в растворах дегидратирующих веществ (этанол, HCl):

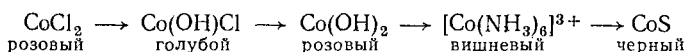




При этом образуются соединения замещенного гидроксония.

При действии щелочи или аммиака вначале выпадает голубая основная соль  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ , которая при нагревании переходит в розовую гидроксид кобальта (II)  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . При осторожном добавлении аммиака вначале выпадает осадок  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ , растворяющийся в избытке аммиака, голубой, превращающийся в грязно-желтую растворимую соль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , которая окисляется воздухом в вишнево-красную растворимую соль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  очень устойчив,  $K_{\text{нест}} = 6 \cdot 10^{-38}$ . Обнаружить в нем кобальт обычными реактивами нельзя. Гексамминкомплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  менее устойчив,  $K_{\text{нест}} = 8 \cdot 10^{-6}$ . Его разрушает  $\text{Na}_2\text{S}$ , осаждая черный сульфид кобальта  $\text{CoS}$ ;  $L_p = 2 \cdot 10^{-27}$ ; обнаруживаемый минимум 0,5 мкг; предельное разбавление  $G$  1 :  $10^6$ ; рГ 6.

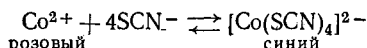
В полумикропробирку помещают каплю хлорида кобальта (II) и 2 капли щелочи. Выпадает синий осадок. Нагревают; осадок становится розовым. Добавляют по каплям аммиак; осадок растворяется; раствор сначала желто-коричневый, потом вишневый. Вносят по каплям раствор сульфида натрия; появляется черное окрашивание или черный осадок:



2. Реакция с 1-нитрозо-2-нафтолом (реакция М. А. Ильинского, 1884). 1-нитрозо-2-нафтол  $\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{NO}$  и 2-нитрозо-1-нафтол выделяют из растворов солей кобальта (II) объемистый пурпурно-красный осадок  $[\text{Co}(-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO})_3]_0$ , являющийся внутримолекулярным (хелатным) соединением. Кобальт в нем трехвалентный \*,  $K_{\text{нест}} = 5 \cdot 10^{-17}$ . Предельное разбавление  $G$  1 :  $3 \cdot 10^5$ ; рГ 5,5, обнаруживаемый минимум 0,5 мкг.

На кусок фильтровальной бумаги (фильтр «голубая лента») наносят микропипеткой каплю нейтрального или слабокислого раствора соли кобальта (II) и каплю 1%-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте (1 : 1). Образуется коричневое пятно. Если испытуемый раствор сильнокислый, то его нейтрализуют аммиаком перед прибавлением реагента. Пятно можно смочить каплей 2 н. серной кислоты.

3. Экстракционная реакция с роданидом аммония или роданидом калия. Кобальт (II) образует с ионом  $\text{SCN}^-$  синий комплекс  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  только в концентрированных растворах. При разбавлении водой равновесие смещается влево:

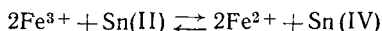


Комплекс разлагается разбавленными кислотами. Он более устойчив в неводных растворах: изоамиловом спирте, этиловом эфире. В этиловом эфире образуется  $[\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{SCN})_4]$ . Поэтому его

\* Более устойчивы комплексы  $\text{Co}$  (III), чем  $\text{Co}$  (II); их получено несколько тысяч.

извлекают (экстрагируют) органическим растворителем из водного раствора. Применяют насыщенный раствор роданида калия в ацетоне. Ацетон во всех отношениях смешивается с водой. Берут отношение 1 : 1. Обнаруживаемый минимум 0,5 мкг; предельное разбавление  $G 2 : 10^5$ ;  $pG 5$ .

В полумикропробирке к 2 каплям раствора соли кобальта (II) приливают 8 капель насыщенного ацетонового раствора KSCN или  $NH_4SCN$  и по каплям — эфир или амиловый спирт, или их смесь (1 : 1). Встряхивают. Дают отстояться синему эфирно-амиловому слою (верхний). Если не извлекать комплексное соединение, то весь водно-ацетоновый слой окрашен в синий цвет.  $Fe^{3+}$  мешает; его восстанавливают до  $Fe^{2+}$  хлоридом олова (II):



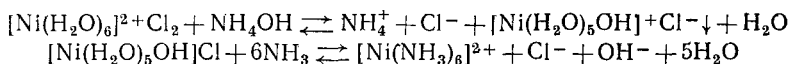
Железо (III) дает кроваво-красный роданид  $Fe(SCN)_3$ , железо (II) не дает.

4. Осаждение сульфида кобальта (II).  $Co^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons CoS$  (черный). Осаждают с помощью  $(NH_4)_2S$  или  $H_2S$  из аммиачного раствора. Растворимость CoS сильно меняется при стоянии осадка; у свежего осадка она равна  $8 \cdot 10^{-11}$  моль/л, у постоявшего —  $4 \cdot 10^{-14}$  моль/л.

## § 80. Реакции катиона никеля $Ni^{2+}$ (... $3p^6 3d^8$ )

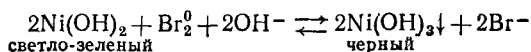
1. Осаждение щелочью или аммиаком. Светло-зеленый раствор соли никеля (II) осаждают щелочью. Выпадает светло-зеленая гидроокись никеля (II), не растворимая в избытке реактива, растворимая в кислотах и растворе аммиака.  $Ni(OH)_2$  устойчива на воздухе и не окисляется перекисью водорода [отличие от  $Co(OH)_2$ ]. Ее окисляют хлорная и бромная вода в щелочной среде. Катион никеля гидратирован:  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Обнаруживаемый минимум в виде  $Ni(OH)_2$  300 мкг; предельное разбавление 1 :  $10^5$ ;  $pG 5$ .

Аммиачный комплекс  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  синий. Вначале образуется основная соль, например  $[Ni(OH)_5OH]Cl$ , из которой затем образуется комплекс — гексамминоникель (II):



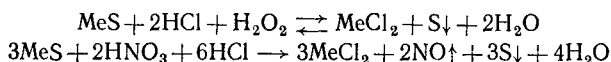
В полумикропробирку вносят 2 капли раствора соли никеля (II) и 2 капли щелочи. Выделяется светло-зеленый осадок гидроокиси никеля (II). Добавляют 3 капли раствора аммиака. Осадок растворяется, окрашивая раствор в синий цвет.

В другую полумикропробирку вносят 2 капли раствора соли никеля (II), 2 капли щелочи и по каплям — хлорную воду. Образующийся вначале светло-зеленый осадок потом чернеет. Вместо хлорной воды можно применить бромную воду:



2. Осаждение  $\text{Ni}^{2+}$  сульфидом аммония. В полумикро-пробирку помещают по 2 капли раствора соли никеля (II), 20%-ной щелочи, содержащей 10% винной кислоты (или сегнетовой соли), и по каплям — избыток раствора сульфида натрия. Взбалтывают и центрифугируют. Центрифугат сливают. Он окрашен в темно-коричневый цвет золем коллоидного сульфида никеля. В отсутствие никеля раствор бесцветный, прозрачный.

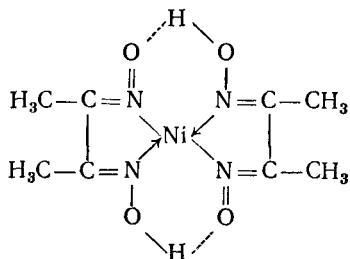
Сульфид аммония образует с солями никеля (II) черный осадок  $\text{NiS}$ . Сероводород не выделяет сульфида никеля из кислых растворов. Однако в уксуснокислом растворе, буферированном ацетатом натрия (рН больше или равно 4,7), сульфид никеля (II) выделяется в виде хорошо отфильтровываемого хлопьевидного осадка. Свежеосажденный  $\text{NiS}$  имеет растворимость  $6 \cdot 10^{-11}$  моль/л. При стоянии растворимость быстро уменьшается, достигая  $10^{-14}$  моль/л. Поэтому  $\text{NiS}$ , как  $\text{CoS}$ , не растворяется в 2 н.  $\text{HCl}$ . Его можно растворить только в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HNO}_3$  или в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Здесь  $\text{Me} = \text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$ .

В избытке сульфида аммония сульфид никеля (III) постепенно пептизируется, образуя темно-коричневый золь (коллоидный раствор), легко проходящий через фильтр и не отделяемый центрифугированием. Этот золь можно коагулировать кипячением с уксусной кислотой или с ацетатом аммония.

3. Цветная и капельная реакция Л. А. Чугаева. Диметилглиоксим  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{N}=\text{OH})_2$  из раствора соли никеля (II) выделяет кристаллический ало-красный осадок внутрикомплексной соли, не растворимой в аммиаке и растворимой в минеральных кислотах:



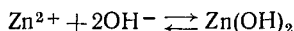
Появляющиеся при этом катионы водорода (гидроксония) связывают аммиаком или ацетатом натрия. Диметилглиоксимат никеля не растворим в растворах аммиака и ацетата натрия. Соли кобальта (II) не мешают, только при высокой концентрации соли наблюдается бурое окрашивание раствора. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  мешают, образуя растворимую красную комплексную соль. Их окисляют азотной кислотой до  $\text{Fe}^{3+}$ . Затем добавляют кристаллы твердой винной кислоты, переводя  $\text{Fe}^{3+}$  в виннокислый комплекс, не реагирующий с аммиаком и диметилглиок-

симом.  $\text{Fe}^{3+}$  маскируют также фосфат-ионом, так как при этом образуется плохо растворимый фосфат железа (III)  $\text{FePO}_4$ . Растворимость никельдиметилглиоксимата  $4 \cdot 10^{-9}$  моль/л. Диметилглиоксим — слабая двухосновная кислота,  $\text{pK}$  11. Осадок внутрикомплексной соли растворим в сильных кислотах и сильных щелочах. Обнаруживаемый минимум 0,1 мкг. Предельное разбавление  $G$  1 :  $3 \cdot 10^5$ ;  $\text{pG}$  5,5.

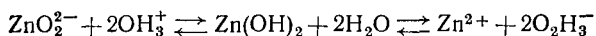
На полоску фильтровальной бумаги «голубая лента» наносят по капле растворов гидрофосфата натрия и соли никеля. Вновь на то же место помещают каплю раствора гидрофосфата натрия. Полученное пятно по периферии обводят капилляром, содержащим раствор диметилглиоксима. Бумагу подвергают действию газообразного аммиака. Образуется розовое кольцо. Если никеля много, все пятно становится розовым. Это наиболее характерная и чувствительная реакция на никель.

### § 81. Реакции катиона $\text{Zn}^{2+}$ (... $3p^6 3d^{10}$ )

1. Осаждение щелочами, аммиаком, карбонатами. При медленном внесении раствора щелочи или аммиака в раствор соли цинка выпадает белый осадок гидроокиси цинка:



Осадок растворим в кислотах, щелочах, растворе аммиака. Гидроокись цинка амфотерна:



$\text{ZnO}_2^{2-}$  — цинкат-анион.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  растворяется в растворе хлорида аммония. Катион цинка гидратирован:  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Цинк образует прочный аммиакат  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , поэтому гидроокись аммония растворяет гидроокись цинка. Это используют для отделения  $\text{Zn}^{2+}$  от  $\text{Mn}^{2+}$ . Как магний и марганец, цинк образует фосфат аммония-цинка  $[\text{NH}_4]^+[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$  — белый кристаллический осадок. Выделяется при  $\text{pH}$  5,5—7,0, при нагревании. Осаждение количественное. Для цинката и тетрагидрата принимают также формулы  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  и  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . У цинка заканчивается построение 18-электронной оболочки: 2, 8, 18.

Цинкат диссоциирует не полностью:  $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  или  $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ . Тартратный и цитратный комплексы цинка не очень прочны. Прочные комплексы он образует с дитизоном (связываясь через серу и азот), диэтилдитиокарбаминатом, 8-оксихинолином. Эти комплексы реэкстрагируются кислотой. Карбонаты натрия и аммония осаждают основную соль  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ , растворяющуюся в избытке реактива.

2. Осаждение сульфидом аммония и сероводородом. Сероводород и сульфид аммония осаждают белый аморфный осадок сульфида цинка  $\text{ZnS}$ . При стоянии сильно уменьшается его растворимость. Он очень легко образует золь. В кислой среде (до  $\text{pH}$  2,5) образуется более устойчивый сульфид, что отличает  $\text{Zn}^{2+}$  от других катионов группы сульфида аммония. Для коагуляции сульфид цинка рекомендуют осаждать из горячего раствора в присутствии солей ам-

**Анализ смеси катионов 3-й аналитической группы по сероводородному методу (щелочно-пероксидный вариант)**

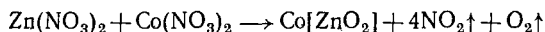
Состав смеси катионов: алюминий (III), хром (III), марганец (II), железо (III), железо (II), кобальт (II), никель (II), цинк (II)

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. Обнаружение железа (III) в отдельных порциях раствора — а и б	а) 2 н. HCl и $K_4[Fe(CN)_6]$ ; б) $NH_4SCN$ или KSCN	Осадок: а) темно-синяя берлинская лазурь; б) кроваво-красный $Fe(SCN)_3$ экстрагируют эфиром или амилловым спиртом
2. Обнаружение железа (II)	2 н. HCl и $K_3[Fe(CN)_6]$	Осадок: темно-синяя турнбулева синь
3. Осаждение железа, марганца, кобальта, никеля из анализируемого раствора при кипячении	6 н. NaOH и 3%-ная $H_2O_2$	Осадок 1: гидроокиси Mn (IV), Fe (III) Co (III), Ni (II). Центрифугат 1: алюминат-, хромат-, цинкат-ионы
4. Осадок 1 промывают дистиллированной водой и растворяют при нагревании	6 н. $HNO_3$ и 3%-ная $H_2O_2$	Раствор 1: $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ . Делят на 2 части: 1-а и 1-б
5. В отдельной пробе раствора 1-а обнаруживают $Co^{2+}$ при нагревании	1-нитрозо-2-нафтол и $NaCO_2CH_3$	Осадок: красно-бурое внутриккомплексное соединение III кобальта $[Co(C_{10}H_6O_2N)_3]^0$
6. Раствор 1-б. Осаждают $Fe^{3+}$ и $Mn^{2+}$	Концентрированные $NH_4OH$ и $H_2O_2$	Осадок 2: $Fe(OH)_3$ , $Mn(OH)_4$ . Центрифугат 2: аммиакаты кобальта и никеля
7. Осадок 2 промывают дистиллированной водой и растворяют при нагревании	3 н. $HNO_3$ и $H_2O_2$	Раствор 2: обнаружение марганца висмутатом натрия (1—2 крупинки). Получается розовый $MnO_4^-$
8. В центрифугате 2 обнаруживают кобальт и никель в отдельных пробах: а и б	а) $HCO_2CH_3$ и $KNO_2$ б) Спиртовый раствор диметилглиоксима в аммиачной среде	Осадок: желтый кристаллический кобальтинитрит калия (поверочная реакция). Осадок: розовое внутриккомплексное соединение никеля с диметилглиоксимом
9. Центрифугат 1 подкисляют HCl до кислой реакции по лакмусу	2 н. HCl	Раствор 3 содержит $Al^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cr_2O_7^{2-}$

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
10. Раствор 3: осаждают алюминий при кипячении	$\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$	Осадок 3: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (аморфные хлопья) осадка. Центрифугат 3: аммиакат цинка и хромат-ион
11. Осадок 3 промывают водой, обнаруживают алюминий при кипячении	Ализарин С	Осадок: комплекс алюминия с ализарином С (красный хлопьевидный)
12. В центрифугате 3 обнаруживают и отделяют хромат-ион $\text{CrO}_4^{2-}$ при нагревании	$\text{HCO}_2\text{CH}_3$ до кислой реакции и $\text{BaCl}_2$	Осадок: $\text{BaCrO}_4$ (желтый). Центрифугат 4: $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ , $\text{Ba}^{2+}$
13. В центрифугате 4: обнаруживают $\text{Zn}^{2+}$ в отдельных пробах — а и б	а) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Осадок: а) $\text{ZnS}$ (белый)
Раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ смачивают бумагу; ее подсушивают и пропитывают раствором центрифугата; озолот в микротигле	б) 0,3 н. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	б) Продукт реакции — зеленая зола (зелень Ринмана) $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$

мония. Сероводород в кислой среде полностью осаждаёт сульфид цинка только в присутствии ацетата натрия. При pH меньше 0,5 сульфид цинка не осаждается. Таким образом,  $\text{ZnS}$  ближе к  $\text{CuS}$ , чем к  $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ .

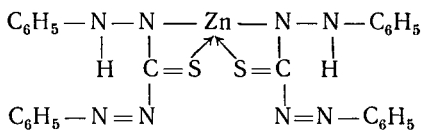
3. Получение зелени Ринмана. При нагревании соли цинка с небольшим количеством нитрата кобальта образуется цинкат кобальта (II) (зелень Ринмана):  $\text{CoO} + \text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Co}[\text{ZnO}_2]$ . Нитраты при этом разлагаются:



Свежеполученный осадок гидроокиси цинка или нитрат цинка помещают на крышку микротигля, смоченную каплей раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Осторожно нагревают для озолотения бумаги. Зеленая зола указывает на образование  $\text{CoZnO}_2$ . Это показывает также, что  $\text{CoO}$  — основной окисел, а  $\text{ZnO}$  — амфотерный.

4. Экстракционное обнаружение  $\text{Zn}^{2+}$  с применением дитизона. Дитизон (дифенилтиокарбазон)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCN} = \text{NC}_6\text{H}_5$  дает с  $\text{Zn}^{2+}$  малиново-красное внутрикомплексное соединение. Оно содержит на один катион цинка два остатка дитизона. Ко-

ординационное число цинка 4:



Образуется в нейтральном, щелочном и уксуснокислом растворе. Растворяется в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_4$ , окрашивая растворы в ярко-красный цвет. Обнаруживаемый минимум 5 мкг, предельное разбавление G

1 : 10<sup>4</sup>; рG 4. Образуется два четырехчленных цикла  $\begin{array}{c} -Zn-N- \\ \uparrow \quad \downarrow \\ S=C- \end{array}$ . Возможно обнаружение цинка в присутствии всех катионов группы (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

В полумикропробирку наливают по две капли раствора сульфата цинка, ацетатного буферного раствора (по капле 2 н. растворов уксусной кислоты и ацетата натрия), три капли раствора тиосульфата натрия (для маскировки серебра, свинца, меди, висмута) и шесть капель раствора дитизона в  $\text{CHCl}_3$ . Встряхивают. Сливают окрашенный хлороформный слой и проводят реэкстракцию 1 н. соляной кислотой.

В другую пробирку вливают растворы нитратов серебра, свинца (II), меди (II), висмута (III) и сравнивают с пробиркой, где их нет.

## § 82. Катионы металлов, образующие сульфиды в солянокислой среде

По сероводородному методу катионы металлов, образующие сульфиды в кислой среде, выделяются в 4-й и 5-й аналитических групп. В 4-й группе сначала осаждают соляной кислотой подгруппу серебра, затем подгруппу меди сероводородом в кислой среде (HCl). В подгруппу меди входят сульфиды меди (II), кадмия, свинца (II), олова (II), висмута (III) и частично ртути (II) (HgS растворим в растворе сульфида натрия). Для подгруппы меди  $\lg I_{pr}^2 r_i = 2,4-2,6$ , для подгруппы серебра (как было указано раньше)  $1,7-2,0$ .

По кислотно-щелочному методу катионы, выделяемые  $\text{HCl}$ , составляют 2-ю аналитическую группу:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Катионы 5-й группы по сероводородному методу выделяются в кислой среде вместе с катионами 4-й группы, но отделяются от них растворением в растворе сульфида натрия или полисульфида аммония. В 5-ю группу катионов по сероводородному методу входят: мышьяк (V), мышьяк (III), сурьма (V), сурьма (III), олово (IV), молибден (VI), вольфрам (VI) и рений (VII), образующие сульфиды, не растворимые в кислой среде (HCl).

По кислотно-щелочному методу свинец входит в 3-ю группу, сурьма и висмут — в 5-ю, медь (II), кадмий и ртуть (II) — в 6-ю. Хром, олово и мышьяк входят в 4-ю группу. Аналитические характеристики и реакции этих элементов были рассмотрены выше (табл. 26, 27, 29, 32, 36, 37, 38). В табл. 43 рассмотрены только двухвалентные медь,



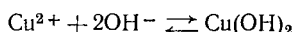
кадмий, ртуть, образующие сходные сульфиды и аммиачные комплексы, а также хром, молибден, вольфрам, принадлежащие к VIВ подгруппе периодической системы Д. И. Менделеева и образующие хроматы, молибдаты, вольфраматы. Хром по кислотно-щелочному методу выделяется в виде хромата в 4-й аналитической группе.

У мышьяка, сурьмы, олова, молибдена, вольфрама и рения  $\lg I_p^2 r_i = 3,1-3,4$  для высших состояний окисления, соответствующих номеру группы периодической системы (табл. 37, 43).

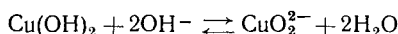
### § 83. Реакции катиона $\text{Cu}^{2+}$ (...3p<sup>6</sup> 3d<sup>9</sup>)

1. Действие гидроокисей щелочных металлов и аммиака. Медь в отличие от всех других элементов семейства титан — цинк не осаждается сероводородом в аммиачной среде. Ее можно осадить в виде сульфида в кислой среде.

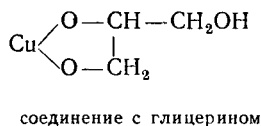
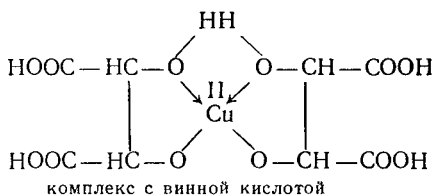
Медь образует два ряда соединений: с  $\text{Cu}^{2+}$  и с  $\text{Cu}^+$ . Медь (I) по реакции диспропорционирования образует  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^0$ . Медь (II) дает комплексы с дитизоном, диэтилдитиокарбаминатом. Ее экстрагируют дитизоном в  $\text{CCl}_4$  при pH 3. Щелочи осаждают на холоду сине-зеленую гидроокись меди:



Осадок при кипячении разлагается на черную окись меди и воду (отличие от катионов подгруппы сульфида аммония). Гидроокись меди растворяется в разбавленных кислотах и концентрированных растворах щелочей, т. е. проявляет слабую амфотерность (аналогия с  $\text{Cr}^{3+}$ ), образуя темно-синий куприт-анион  $\text{CuO}_2^{2-}$ :

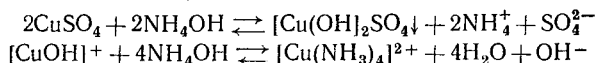


При разбавлении раствора осадок вновь выпадает. Гидроокись меди не выпадает в присутствии винной, лимонной и других органических кислот, так как  $\text{Cu}^{2+}$  образует с ними комплексы, как и с глицерином:



Комплексы окрашены в интенсивно-синий цвет.

Под действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  выпадает сине-зеленая основная соль; она растворяется затем в избытке аммиака, образуя интенсивно-синий аммиачный комплекс  $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :



Обнаруживаемый минимум 40 мкг; предельное разбавление G 1 : 1,5 · 10<sup>5</sup>; pG 5,2.

## Анализ смеси катионов 3-й аналитической группы по сероводородному методу

Смесь катионов:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ Групповой реагент:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

pH анализируемого раствора 8—9.

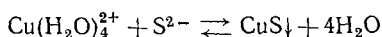
Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. Обнаружение $\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{2+}$ в отдельных пробах	См. табл. 40, пп. 1 и 2 (щелочно-пероксидный метод)	
2. Осаждение катионов 3-й аналитической группы из анализируемого раствора при нагревании до $80^\circ\text{C}$ на водяной микробане. Проверить на полноту осаждения!	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$	Осадок 1: $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , $\text{MnS}$ , $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , $\text{FeS}$ , $\text{CoS}$ , $\text{NiS}$ , $\text{ZnS}$ . Осадку дают постоять 30 мин. Центрифугат не исследуют
3. Осадок 1 промывают водой, содержащей несколько капель раствора $\text{NH}_4\text{Cl}$ (коагулянт), и растворяют в $\text{HCl}$	1 н. $\text{HCl}$	Осадок 2: $\text{CoS}$ , $\text{NiS}$ . Центрифугат 1: $\text{AlCl}_3$ , $\text{CrCl}_3$ , $\text{MnCl}_2$ , $\text{FeCl}_2$ , $\text{ZnCl}_2$ , избыток $\text{HCl}$ и $\text{H}_2\text{S}$
4. Осадок 2 промывают водой, содержащей несколько капель $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$ растворяют в смеси 2 н. $\text{HCl}$ и 3%-ной $\text{H}_2\text{O}_2$	2 н. $\text{HCl}$ , 3%-ная $\text{H}_2\text{O}_2$	Осадок 3: $\text{S}^0$ (отбрасывают). Центрифугат 2: $\text{CoCl}_2$ , $\text{NiCl}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ . Делят на 2 части—2-а и 2-б
5. Центрифугат 2-а кипятят для разложения $\text{H}_2\text{O}_2$ . Обнаруживают кобальт	Насыщенный раствор, $\text{NH}_4\text{SCN}$ или $\text{KSCN}$ , смесь равных объемов диэтилового эфира и изоамилового спирта	Раствор содержит тетранитратокобальтат аммония или калия (синий), растворимый в смеси эфира и изоамилового спирта
6. Центрифугат 2-б кипятят для разложения $\text{H}_2\text{O}_2$ . Обнаруживают никель	6 н. $\text{NH}_4\text{OH}$ , гидроксид аммония 1%-ный спиртовый раствор диметилглиоксима	Осадок: диметилглиоксимат никеля (малиново-красный)
7. Центрифугат 1 кипятят для удаления $\text{H}_2\text{S}$ . Нейтрализуют с помощью $\text{NH}_4\text{OH}$ . Добавляют формиатный буфер и пропускают $\text{H}_2\text{S}$ . Отделяют цинк. Проверить полноту осаждения!	Формиатная буферная смесь, $\text{H}_2\text{S}$	Осадок 4: $\text{ZnS}$ (белый). Центрифугат 3: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{S}$

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
8. Осадок 4 промывают водой с несколькими каплями раствора $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Растворяют в $\text{HCl}$	2 н. $\text{HCl}$	Раствор 1: $\text{ZnCl}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ . Сероводород удаляют кипячением. Раствор исследуют на цинк (см. табл. 40, п. 13)
9. Центрифугат 3 кипятят для удаления $\text{H}_2\text{S}$ . Отделяют $\text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$	6 н. раствор $\text{NaOH}$ , 3%-ная $\text{H}_2\text{O}_2$	Осадок 5: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{MnO}(\text{OH})_2$ . Центрифугат 4: $\text{AlO}_2^-$ , $\text{CrO}_2^-$ , избыток $\text{NaOH}$ и $\text{H}_2\text{O}_2$
10. Осадок 5 промывают горячей водой. Обнаруживают марганец	2 н. $\text{HNO}_3$ , $\text{NaBiO}_3$ (1—2 кристалла)	Раствор: $\text{MnO}_4^-$ (красно-фиолетовый)
11. Центрифугат 4 подкисляют соляной кислотой. Кипятят для разрушения $\text{H}_2\text{O}_2$ . Осаждают $\text{Al}^{3+}$ . Нагревают на водяной бане. Проверить на полноту осаждения!	6 н. $\text{HCl}$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ (до щелочной реакции)	Осадок: $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Промывают водой и исследуют на $\text{Al}^{3+}$ с ализарином С (табл. 40, п. 11). Центрифугат 5: $\text{CrO}_4^{2-}$ избыток $\text{NH}_4\text{OH}$
12. Центрифугат 5 подкисляют серной кислотой. Обнаруживают хром	6 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , диэтиловый эфир, 3%-ная $\text{H}_2\text{O}_2$	Раствор: перекиси хрома $\text{CrO}_5$ (синяя). Экстрагируют эфиром (синий экстракт)

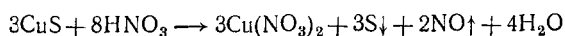
**П р и м е ч а н и е.** Щелочно-перекисный метод позволяет подразделить катионы на две подгруппы: 1) алюминат, хромит (переходящий в хромат) и цинкат (бериллат) и 2) гидроокиси марганца, железа, кобальта, никеля. Метод с применением  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  позволяет подразделить катионы тоже на две подгруппы: 1) гидроокиси алюминия, хрома, цинка (бериллия) и 2) сульфиды марганца, железа, кобальта, никеля. Щелочно-перекисный метод, кроме того, является бессероводородным методом.

В три полумикропробирки помещают по капле раствора сульфата меди  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{OH})(\text{HSO}_4)$ . В первую добавляют по каплям раствор  $\text{NaOH}$ , во вторую — раствор аммиака, в третью — раствор карбоната натрия. Наблюдают окраски. Содержимое первой пробирки нагревают до кипения. Сине-зеленая гидроокись меди превращается в черную окись меди, растворимую в винной кислоте (синее окрашивание).

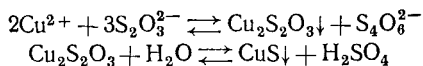
2. Сероводород и растворимые сульфиды осаждают черный сульфид меди (II) из кислых и из щелочных растворов:



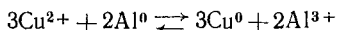
Осадок растворяется в 2 н.  $\text{HNO}_3$  и не растворяется в  $\text{HCl}$  (конц.):



Тиосульфат натрия при кипячении восстанавливает медь (II) в медь (I) и выделяет черный осадок  $\text{Cu}_2\text{S}$ :



3. Вытеснение меди металлами. Алюминий, железо, цинк вытесняют из растворов солей меди (II) красный губчатый осадок металлической меди:



Это позволяет отделять медь от кадмия в присутствии разбавленной серной кислоты, так как  $\text{Cd}^0$  в ней растворим. Азотная кислота должна отсутствовать, так как она растворяет медь.  $\text{HNO}_3$  удаляют, выпаривая раствор с серной кислотой до появления белых паров.

В полумикропробирку вносят 5 капель раствора медного купороса и погружают стружку алюминия или очищенную железную проволоку. Металл покрывается красным налетом металлической меди. Добавляют по каплям азотную кислоту — медь растворяется.

Таблица 42

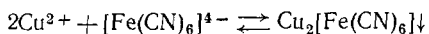
Анализ смеси катионов 1, 2, 3-й аналитических групп  
по сероводородному методу  
Смесь катионов: все катионы 1, 2, 3-й групп

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. В отдельных порциях анализируемого раствора обнаруживают $\text{NH}_4^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	а) $\text{NaOH}$ ; б) $\text{HCl}$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в) $\text{HCl}$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	См. табл. 30, п. 1 См. табл. 40, п. 1 См. табл. 40, п. 1
2. Осаждают катионы группы из анализируемой смеси солей в растворе при нагревании до $70^\circ\text{C}$ . Проверяют полноту осаждения	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ . pH 8—9	Осадок I: гидроокиси и сульфиды катионов 3-й группы. Исследуют по табл. 41, п. 2—12. Центрифугат I: катионы 2-й и 1-й групп
3. Центрифугат I подкисляют $\text{HCl}$ , выпаривают досуха. Прокаливают до полного удаления аммонийных солей (проба на аммиак). Растворяют сухой остаток в дистиллированной воде, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты	Дистиллированная вода и $\text{HCl}$	Раствор I исследуют на катионы 2-й и 1-й групп (см. табл. 30, пп. 2—20)

Важнейшие свойства катионов аналитических подгрупп меди (II) и хрома (III)

Свойства	Медь	Кадмий	Ртуть	Хром	Молибден	Вольфрам	Рений
Атомный номер	29	48	80	24	42	74	75
Электронные оболочки	...3p <sup>6</sup> 3d <sup>9</sup>	...4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup>	...5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup>	...3p <sup>6</sup> 3d <sup>3</sup>	...4p <sup>6</sup> 4d <sup>3</sup>	...5p <sup>6</sup> 5d <sup>3</sup>	...5p <sup>6</sup> 5d <sup>4</sup>
Катион	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	ReO <sub>4</sub> <sup>3+</sup>
Нормальный окислительный потенциал, $\epsilon$	Cu <sup>2+</sup> → Cu <sup>+</sup> +0,153 Cu <sup>2+</sup> → Cu <sup>0</sup> 0,337	-0,402	+0,850	-0,744	Mo <sup>3+</sup> -0,200 MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,05	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -1,05	Re <sup>3+</sup> +0,300 ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -0,6
Радиус катиона, Å	(II) 0,72	(II) 0,84	(II) 0,69	(III) 0,64	(VI) 0,42	(VI) 0,41	(VII) 0,40
Ионный потенциал, $\frac{1}{0-1}$ ад, Å	2,5	1,9	1,8	4,6	—	—	—
lg I <sup>2</sup> p · I <sub>i</sub>	2,52	2,46	2,59	2,82 (III) 3,45 (VI)	3,56	3,38	3,36
Микрорекристалло-скопические реакции	Тройной нитрит калия-свинца-меди K <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ], 0,01 мкг	Тетрабромкадмий бромид [C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> HI] <sub>2</sub> · [CdBr <sub>4</sub> ], 0,1 мкг	Тетрародано-меркуриат кобальта Co[Hg(SCN) <sub>4</sub> ], 0,01 мкг	Бихромат се-ребра Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , 0,03 мкг	Фосфомолиб-дат аммония (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 12MoO <sub>3</sub> , 0,1 мкг	Вольфрамат таллия Tl <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , 0,08 мкг	Перренат сербора, цезия, тал-лия MeReO <sub>4</sub> , 0,1 мкг

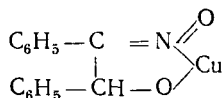
4. Осадочно-хроматографическая реакция. Гексацианоферроат калия образует с катионами меди красно-коричневый осадок гексацианоферроата меди:



не растворимый в разбавленных кислотах и растворимый в растворе аммиака. Малое количество меди образует красно-коричневый золь.  $\text{Fe}^{3+}$  можно маскировать сегнетовой солью  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Обнаруживаемый минимум 10 мкг. Предельное разбавление  $G$  1 :  $10^7$ ;  $pG$  7. При осадочной хроматографии присутствие  $\text{Fe}^{3+}$  не мешает, так как медь и железо (III) в виде ферроцианидов отлагаются в разных зонах на хроматограмме.

Пропитывают полоски фильтровальной бумаги «голубая лента» 5%-ным раствором гексацианоферроата калия. Воздушносухую бумагу нарезают кусками  $5 \times 5$  см. В центр бумаги наносят смесь равных частей (1 : 1) растворов сульфатов меди и железа. В центре помещают 2 капли этой смеси. Проявляют дистиллированной водой, нанося пять капель в центр пятна и каждый раз давая впитаться капле воды. В центре остается ферроцианид меди, на периферию перемещается ферроцианид железа. Таким образом,  $\text{Fe}^{3+}$  не мешает открыть  $\text{Cu}^{2+}$ .

5. Капельная реакция с купроном (1-бензоинноксим). Купрон дает с солями меди (II) хлопьевидный зеленый осадок внутрикомплексного соединения, не растворимый в гидроокиси аммония. Бензоинноксим — двухосновная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_5$ . Зеленый осадок отвечает составу

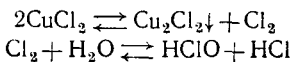


Чувствительность 0,1 мкг;  $G$  1 :  $5 \cdot 10^5$ ;  $pG$  5,7.

На кусок фильтровальной бумаги  $5 \times 5$  см помещают капилляром каплю слабокислого раствора соли меди (II), добавляют по капле 5%-ного спиртового раствора бензоинноксима и гидроокиси аммония. Если присутствуют большие количества других ионов, то сначала наносят каплю сегнетовой соли, затем испытуемый раствор, бензоинноксим и раствор аммиака. Можно также наносить испытуемый раствор на реактивную бумагу. Пропитывают ее предварительно раствором бензоинноксима в спирте, подсушивают и хранят в таком виде. Для повышения чувствительности рекомендуется помещать на реактивную бумагу капли подогретого раствора, содержащего медь (II).

6. Осаждение с восстановлением меди (II) в медь (I). Катион  $\text{Cu}^{2+}$  легко переходит в катион  $\text{Cu}^+$ , когда  $\text{Cu}^{2+}$  находится в составе иодида, цианида или роданида.

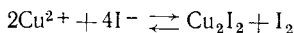
Иодид — белый, как цианид и роданид. Эти три соединения меди устойчивы. Хлорид и бромид меди (II) неустойчивы в растворе, так как происходят реакции:



Нормальный редокспотенциал  $\text{HClO} + 1,59 \text{ в}$ , вследствие чего равновесие реакции сдвигается влево и препятствует образованию осадка  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

Все галогениды меди (I) растворяются в галогеноводородных кислотах, образуя комплексные анионы.

а. В полумикропробирку вносят по 2 капли растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{KI}$ . Выпадает осадок иодида меди (I), окрашенный выделившимся иодом в желтый цвет:



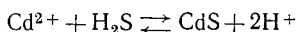
Иод восстанавливают тиосульфатом натрия, прибавляя его раствор по каплям до получения белого осадка иодида меди (I).

б. В полумикропробирку вводят по 2 капли раствора хлорида меди (II), роданида калия или роданида аммония. Выпадает черный осадок роданида меди (II), который постепенно при разбавлении водой превращается в белый осадок роданида меди (I). Реакция идет быстро, если прибавлять по каплям раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

#### § 84. Реакции катиона $\text{Cd}^{2+}$ (... $4p^6 4d^{10}$ )

1. Осаждение щелочами, аммиаком, карбонатами натрия и аммония. Гидроокись кадмия обладает основным характером, выпадает при pH 8,3. Кадмий — *d*-элемент с максимальным числом *d*-электронов на предпоследнем уровне. Гидроокись кадмия, не растворимая в щелочах, растворяется в растворе аммиака, образуя аммиачный комплексный катион  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Как и у цинка, его тартратные и цитратные комплексы непрочны. Он образует, как и цинк, комплекс с дитизоном, растворимый в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и реэкстрагуемый 0,01 н.  $\text{HCl}$ .

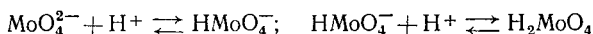
2. Сероводород при pH 4 и выше с катионами кадмия образует ярко-желтый осадок сульфида кадмия:



Осадок имеет цвет светло-желтый (при pH 0,5) до желто-оранжевого и коричневого (при  $\text{pH} < 0,4$ ). Он на холоду не растворяется в разбавленных кислотах и растворяется в кипящих разбавленных кислотах [в отличие от сульфида меди (II)]. Не растворяется в растворе аммиака, растворяется в насыщенных растворах  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ , образуя комплекс  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ .

#### § 85. Реакции катиона молибдена $[\text{MoO}_2]^{2+}$

1. Действие кислот и щелочей. Молибдат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  выделяет под действием кислот молибденовую кислоту:

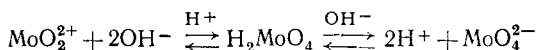


Это белый осадок, растворимый в щелочах, растворах аммиака и карбонатов щелочных металлов с образованием солей молибденовой  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и двумолибденовой  $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  кислот (аналогично хромовой  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и двуххромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

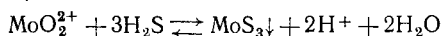


Существует комплексный катион молибденил  $[\text{MoO}_2]^{2+}$ , аналогичный вольфраму  $[\text{WO}_2]^{2+}$  и уранилу  $[\text{UO}_2]^{2+}$ . Хром, молибден и вольфрам относятся к *d*-элементам.

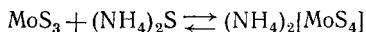
Белый осадок молибденовой кислоты выделяется из раствора только при небольшом прибавлении соляной, серной и азотной кислот. В избытке кислоты он растворяется, образуя ацидокомплекс. Фосфорная кислота образует  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  желтого цвета (реакция на фосфат-ион, образование ее аммонийной соли):



2. Действие сероводорода и сульфида аммония. Эти реактивы образуют темно-коричневый осадок сульфида молибдена (VI) и частично восстанавливают молибден (VI) до молибденовой сини (синее окрашивание):



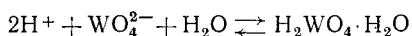
не растворимый в соляной и серной кислотах, но растворимый в щелочах и в растворе сульфида аммония с образованием темно-красных тиосолей:



3. Осаждение солями алкалоидов. Фосформолибденовая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  — один из наиболее чувствительных реагентов на алкалоиды — образуются аморфные бурые осадки. Из них выделяют свободные основания алкалоидов щелочью или карбонатом натрия.

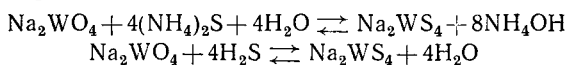
## § 86. Реакции катиона вольфрамила $[\text{WO}_2]^{2+}$

1. Действие кислот и щелочей. Разбавленные минеральные кислоты —  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  — выделяют из растворов вольфрамов белый осадок трехокси вольфрама или вольфрамовой кислоты:

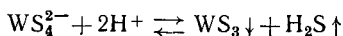


При кипячении наблюдается потеря воды и образуется желтая  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Если промыть водой желтый осадок  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , то он пептизируется, образуя коллоидные растворы (золи). Вольфрамовая кислота дает очень устойчивые комплексные соединения с борной, фосфорной, щавелевой, винной и лимонной кислотами.

2. Действие сероводорода и сульфида аммония. Сероводород в солянокислом растворе не осаждает вольфрама из его солей. В щелочной среде образуется растворимая тиосоле — тиюольфрамат натрия:



Если раствор тиосолей вылить в 6 н. серную кислоту, то выпадает светло-бурый трисульфид вольфрама:



## Анализ смеси катионов 4-й и 5-й аналитических групп по сероводородному методу

Смесь катионов: а) подгруппа серебра—серебро, ртуть (I), свинец (II); б) подгруппа меди—медь (II), кадмий, висмут (III), свинец (II); мышьяк (III), сурьма (III), олово (II), ртуть (II)

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. Осаждение катионов подгруппы серебра из анализируемого раствора	6 н. HCl	Осадок 1: хлориды катионов подгруппы серебра. Центрифугат 1: катионы подгруппы меди и 5-й группы
2. Осадок 1 анализируют по табл. 33, пп. 3, 4, 5, 6		
3. В центрифугате 1 окисляют олово (II) перекисью водорода; кипятят для разложения избытка перекиси	3%-ная $H_2O_2$	Раствор 1: катионы подгруппы меди и 5-й группы; олово (IV)
4. Раствор 1: устанавливают кислотность 0,3 н. по HCl. Осаждают сероводородом подогретый раствор. Проверяют полноту осаждения	2 н. $NH_4OH$ и 0,6 н. HCl	Осадок 2: сульфиды меди, кадмия, висмута, свинца, мышьяка, олова, сурьмы, ртути. Центрифугат не исследуют
5. Осадок 2 растворяют (катионы 5-й группы—в щелочном растворе сульфида натрия). Повторяют обработку 2—3 раза	Смесь растворов $Na_2S$ и NaOH	Осадок 3: $CuS$ , $CdS$ , $Bi_2S_3$ , $PbS$ . Центрифугат 2: тиосоли мышьяка, сурьмы, олова, ртути
6. Осадок 3 растворяют в 2 н. $HNO_3$ при нагревании	2 н. $HNO_3$	Раствор 2: $Cu(NO_3)_2$ , $Cd(NO_3)_2$ , $Pb(NO_3)_2$ , $Bi(NO_3)_3$
7. Раствор 2 обрабатывают гидроокисью аммония в избытке	2 н. $NH_4OH$	Осадок 4: $Pb(OH)_2$ , $Bi(OH)_3$ . Центрифугат 3: аммиакаты меди и кадмия. Синяя окраска центрифугата— $Cu^{2+}$
8. Осадок 4 растворяют в $HNO_3$	2 н. $HNO_3$	Раствор 3: $Pb(NO_3)_2$ и $Bi(NO_3)_3$ . Делят на 2 части—3-а, 3-б

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
9. В растворе 3-а обнаруживают свинец, осаждают серной кислотой	2 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$	Осадок: $\text{PbSO}_4$ (белый)
10. В растворе 3-б обнаруживают висмут, действуя щелочным раствором $\text{Na}_2\text{SnO}_2$	$\text{Na}_2\text{SnO}_2$	$\text{Bi}^0$ (черный осадок)
11. Центрифугат 3 делят на две части: 3-а — поверочная реакция на медь (подкисляют уксусной кислотой, осаждают медь гексацианоферроатом калия); 3-б — подкисляют серной кислотой, добавляют водный раствор глицерина и осаждают кадмий сероводородом	3-а 2 н. $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 3-б 2 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$ (до слабокислой реакции) глицерин — вода (1:1)	Осадок: а) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красно-коричневый); б) $\text{CdS}$ (желтый)
12. Центрифугат 2: разрушение тиосолей соляной кислотой	2 н. $\text{HCl}$ (до кислой реакции)	Осадок 5: сульфиды мышьяка, олова, ртути, сурьмы. Центрифугат не исследуют
13. Осадок 5 обрабатывают концентрированной соляной кислотой для получения комплексных хлоридов олова (IV) и сурьмы (III) при нагревании	$\text{HCl}$ (конц.)	Осадок 6: $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{HgS}$ . Центрифугат 4: $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ , $[\text{SbCl}_6]^{3-}$
14. Осадок 6 обрабатывают насыщенным раствором карбоната аммония при кипячении	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (насыщенный раствор)	Осадок 7: $\text{HgS}$ (черный). Центрифугат 5: тиосоле мышьяка
15. Осадок 7: поверочная реакция на ртуть (II) (растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании; действуют медной пластинкой или $\text{SnCl}_2$ )	$\text{HNO}_3$ , $\text{Cu}$ (пластинка) или $\text{SnCl}_2$	Раствор упаривают до небольшого объема, разбавляют в 3 раза водой, выделяют ртуть на медной пластинке или действуя $\text{SnCl}_2$
16. В центрифугате 5 разрушают тиосоли соляной кислотой (кислая реакция). Осадок сульфида мышьяка отделяют и растворяют при нагревании в концентрированной азотной кислоте	2 н. $\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ (конц.)	Раствор упаривают до небольшого объема и добавляют молибдат аммония, выпадает желтый арсеномолибдат аммония $(\text{NH}_4)_3(\text{OH})_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
17. В центрифугате 4 отделяют олово, погружая чистую железную проволоку и нагревают 3 мин на водяной бане. Проволоку вынимают, осадок центрифугируют	Чистая блестящая железная проволока	Осадок: $Sb^0$ (черные хлопья). Центрифугат: $SnCl_2$ . Добавляют $HgCl_2$ — выделяется $Hg^0$ (черная)

Примечание. Тщательно перемешивая раствор, прибавляют к нему по каплям 25%-ную  $NH_4OH$  до щелочной реакции. Избыток аммиака нейтрализуют 2 н.  $HCl$ , добавляя по каплям до кислой реакции. Вносят избыток  $HCl$  (1/5 от объема раствора). Пробирку с полученным раствором помещают на водяную баню, нагревают почти до кипения и в горячий раствор пропускают три минуты сероводород. Содержимое пробирки разбавляют равным объемом холодной воды, тщательно перемешивают и вновь осаждают две минуты. После этого исследуют по пп. 4—17.

Таблица 45

**Анализ смеси катионов шести аналитических групп  
по кислотно-щелочному методу**

Смесь катионов: все шесть аналитических групп

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. Обнаруживает в отдельных пробах анализируемого раствора катионы $NH_4^+$ , $Fe^{3+}$ , $Fe^{2+}$ по табл. 30, п. 1, по табл. 40, пп. 1 и 2	См. табл. 30 и табл. 40	
2. Отделяют катионы 2-й аналитической группы	6 н. $HCl$	Осадок 1 исследуют по табл. 33, пп. 3, 4, 5, 6. Центрифугат 1 содержит катионы 1, 3, 4, 5, 6-й групп
3. В центрифугате 1 отделяют катионы 3-й группы (осаждают сульфатом аммония при нагревании)	2 н. $(NH_4)_2SO_4$	Осадок 2: $CaSO_4$ , $SrSO_4$ , $BaSO_4$ , $PbSO_4$ Исследуют по табл. 31, пп. 2—6. Центрифугат 2 делят на 2 части: 2-а и 2-б. Содержит катионы 1, 4, 5, 6-й групп и часть $Ca^{2+}$
4. Центрифугат 2-а нейтрализуют до слабощелочной реакции аммиаком. Отделяют катионы 4, 5, 6-й групп и $CaCO_3$	$NH_4OH$ (конц.) до слабощелочной реакции на лакмус	Осадок 3: гидроокиси, основные соли, карбонаты. Центрифугат 3: катионы 1-й группы. Исследуют по табл. 31, пп. 2, 5, 6

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
5. В центрифугате 2-6 осаждают катионы 5-й, 6-й групп при нагревании	6 н. NaOH до щелочной реакции на лакмус плюс $H_2O_2$ (3%-ная)	Осадок 4: гидроокиси 5-й и 6-й групп. Центрифугат 4: $CrO_4^{2-}$ , $AlO_2^-$ , $ZnO_2^{2-}$ , $AsO_4^{3-}$ , $SnO_3^{2-}$
6. Осадок 4 растворяют в $HNO_3$ при нагревании и разбавляют $H_2O$ (дист.)	2 н. $HNO_3$ , $H_2O$ (дист.)	Осадок 5: $HSbO_3$ . Исследуют по табл. 39, п. 3. Центрифугат 5: нитраты 5-й и 6-й групп. Исследуют по табл. 39, пп. 8, 9, 10, 11, 12
7. Центрифугат 4 подкисляют HCl по лакмусу. Осаждают карбонатом натрия	2 н. HCl, 2 н. $Na_2CO_3$	Осадок 6: $Al(OH)_3$ , $(SnOH)_2CO_3$ , $Sn(OH)_4$ (табл. 35, пп. 1,2). Центрифугат 6: $CrO_4^{2-}$ , $AsO_4^{3-}$ (табл. 35, пп. 4,5)

Примечание. Если анализируемый раствор содержит осадок, то раствор с осадком обрабатывают 2 н.  $HNO_3$  и 6 н. HCl. Полученный после этого осадок содержит хлориды 2-й и сульфаты 3-й аналитических групп. Исследуют по табл. 34, пп. 1—3.

Таблица 46

**Анализ смеси катионов пяти аналитических групп  
по сероводородному методу**  
Смесь катионов: все аналитические группы

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
1. В отдельных пробах анализируемого раствора обнаруживают $NH_4^+$ , $Fe^{3+}$ , $Fe^{2+}$	См. табл. 30, п. 1, табл. 40, пп. 1,2	
2. Осаждают катионы подгруппы серебра из анализируемого раствора. Проверяют полноту осаждения	6 н. HCl	Осадок 1: $AgCl$ , $Hg_2Cl_2$ , $PbCl_2$ . Исследуют по табл. 44, пп. 1, 2. Центрифугат 1: катионы 1, 2, 3, 4, 5-й групп, частично $Pb^{2+}$
3. Центрифугат 1: устанавливают кислотность до 0,3 н. по HCl. Осаждают сероводородом из нагретого раствора ( $60^\circ C$ ) сульфиды металлов. Проверяют полноту осаждения	$NH_4OH$ до нейтральной реакции; 2 н. HCl; $H_2S$	Осадок 2: сульфиды 4 группы, подгруппа меди и сульфиды 5-й групп. Исследуют по табл. 44, пп. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 до 16. Центрифугат 2: катионы 1, 2, 3 групп. Удаляют $H_2S$ кипячением. Исследуют по табл. 42, пп. 1, 2,3

**Анализ смеси катионов пяти аналитических групп аммично-фосфатным методом**

Смесь катионов: все аналитические группы

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
<p>1. В отдельных пробах анализируемого раствора обнаруживают: а) <math>\text{NH}_4^+</math>, б) <math>\text{Fe}^{2+}</math>, <math>\text{Fe}^{3+}</math>; в) <math>\text{Cr}^{3+}</math>, г) <math>\text{Sn}^{2+}</math>, <math>\text{Sn(IV)}</math>; д) <math>\text{AsO}_3^{-3}</math>, <math>\text{AsO}_4^{3-}</math></p> <p>Устанавливают реакцию раствора по индикатору. Весь раствор окисляют <math>\text{HNO}_3</math> (конц). <math>\text{Fe}^{2+}</math> до <math>\text{Fe}^{3+}</math> <math>\text{As(III)}</math> до <math>\text{As(V)}</math>, <math>\text{Sn}^{2+}</math> до <math>\text{Sn(IV)}</math></p>	<p>а) <math>\text{NaOH}</math>;  б) <math>\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]</math> и <math>\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]</math>;  в) бн. <math>\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2</math> (3%-ная), <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> (<math>\text{C}_2\text{H}_5</math>)<sub>2</sub><math>\text{O} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}</math>  г) <math>\text{NaOH}</math> (2н.), <math>\text{Fe}</math>, <math>\text{HgCl}_2</math>  д) магниезильная смесь <math>(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3</math></p>	Смотри при соответственных реакциях катионов
2. Осаждают хлориды катионов 5-й группы	$\text{HCl}$	Осадок 1: $\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . См. § 63—65. Центрифугат 1: катионы 1, 2, 3, 4-й групп; $\text{Cl}^-$ , следы $\text{Pb}^{2+}$
3. В центрифугате 1: осаждают катионы 4-й группы при нагревании	$\text{HNO}_3$ ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{SnCl}_4$ )	Осадок 2: $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_n$ , $(\text{H}_3\text{AsO}_4)_m$ , $(\text{H}_3\text{PO}_4)_l$ , $\text{HSbO}_3$ . Центрифугат 2: катионы 1, 2, 3-й групп; следы $\text{Pb}^{2+}$
4. Осадок 2: растворяют в $\text{HCl}$ при нагревании	$\text{HCl}$	Раствор 1: $[\text{SbCl}_6]^-$ , $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ , $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
5. В растворе 1 отделяют $\text{Sb(V)}$ и $\text{Sn(IV)}$ от $\text{As(V)}$ при нагревании	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Осадок 3: $[\text{SbO}](\text{OH})_3$ , $\text{Sn(OH)}_4$ . Центрифугат 3: $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ; не исследуют
6. В осадке 3 отделяют сурьму от олова при нагревании	$\text{HCl} + \text{Fe}$	Осадок 4: $\text{Sb}$ (черные хлопья). Центрифугат 4: $\text{Sn}^{2+}$ ; не исследуют
7. В центрифугате 2 осаждают фосфаты 2-й группы катионов	$\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Осадок 5: $\text{AlPO}_4$ , $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ , $\text{CrPO}_4$ , $\text{NH}_4\text{MnPO}_4$ , $\text{FePO}_4$ , $\text{BiPO}_4$ , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (2-я группа катионов). Центрифугат 5: $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (3-я группа катионов)

Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
8. В осадке 5: разделяют фосфаты 2-й группы катионов на подгруппы	$\text{HCO}_2\text{CH}_3$	Осадок 6: $\text{AlPO}_4$ , $\text{CrPO}_4$ , $\text{FePO}_4$ , $\text{BiPO}_4$ . Центрифугат 6: $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+} + \text{HCO}_2\text{CH}_3$
9. В осадке 5 отделяют $\text{Al}^{3+}$ и $\text{Cr}^{3+}$ от $\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Bi}^{3+}$ при нагревании	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	Осадок 7: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Центрифугат 7: $\text{AlO}_2^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$
10. Осадок 7 растворяют в $\text{HNO}_3$ при нагревании	$\text{HNO}_3$	Раствор 2: $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ . Обнаруживают $\text{Bi}^{3+}$ действием $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{NaOH} + \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (см. § 73) (маскирование)
11. В центрифугате 7 обнаруживают $\text{Al}^{3+}$ при нагревании	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (конц.)	Осадок 8: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (см. § 69), Центрифугат 8: $\text{CrO}_4^{2-}$ (желтая окраска) (см. § 76)
12. В центрифугате 6 осаждают $\text{BaCrO}_4$ и $\text{PbCrO}_4$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	Осадок 9: $\text{BaCrO}_4$ , $\text{PbCrO}_4$ (желтый). Центрифугат 9: $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
13. В осадке 9 отделяют $\text{BaCrO}_4$ от $\text{Pb}^{2+}$	$\text{NaOH}$	Осадок 10: $\text{BaCrO}_4$ (см. § 60). Центрифугат 10: $\text{PbO}_2^{2-}$ ; не исследуют
14. В центрифугате 9 отделяют $\text{Mn}^{2+}$ при нагревании	$\text{HNO}_3 + \text{KBrO}_3$	Осадок 11: $\text{H}_2\text{MnO}_3$ (бурый) (см. § 77). Центрифугат 11: $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$
15. В центрифугате 11: осаждают $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	Осадок 12: $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ . Центрифугат 12: $\text{CrO}_4^{2-}$ ; не исследуют
16. Осадок 12 растворяют в $\text{HCO}_2\text{CH}_3$	2н. $\text{HCO}_2\text{CH}_3$	Раствор 3: $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$
17. В растворе 3 осаждают $\text{Sr}^{2+}$ при нагревании	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Осадок 13: $\text{SrO}_4$ (белый) (см. § 59). Центрифугат 13: $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , $\text{Mg}^{2+}$
18. В центрифугате 13 обнаруживают и отделяют $\text{Ca}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Осадок 14: $\text{CaC}_2\text{O}_4$ (белый) (см. § 58). Центрифугат 14: $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ . Обнаруживают $\text{Mg}^{2+}$ действием $\text{NH}_4\text{OH}$ осадок $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ (белый)



Выполняемая работа	Реактивы	Продукты реакции
19. В центрифугате 5 разлагают аммиакат	$H_2SO_4$	Раствор 4: $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Na^+$ , $K^+$ , $NH_4^+$
20. В растворе 4 отделяют $Cu^{2+}$ и $Hg^{2+}$ в виде сульфидов при нагревании	$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$	Осадок 15: $HgS$ , $Cu_2S$ , $S$ . Центрифугат 15: $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$ , $S^{2-}$
21. В осадке 15 отделяют $HgS$ при нагревании	$HNO_3$	Осадок 16: $HgS$ , $S$ . Центрифугат 16: $Cu^{2+}$ ; обнаруживают действием $NH_4OH$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ (см. § 83)
22. В осадке 16 растворяют $HgS$	$HCl + H_2O_2$	Раствор 5: $H_2[HgCl_4]$ (см. § 64)
23. В центрифугате 15 отделяют $Zn^{2+}$ от $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cd^{2+}$ действием избытка $NaOH$	$NaOH$	Осадок 17: $Co(OH)_2$ , $Ni(OH)_2$ , $Cd(OH)_2$ . Центрифугат 17: $ZnO_2^{2-}$ (см. § 81)
24. Осадок 17 растворяют в $HCl$	$HCl$	Раствор 6: $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cd^{2+}$ . Делят на три части: а) $Co^{2+}$ ; обнаруживают: $KCNS$ + этиловый эфир (§ 79); б) $Ni^{2+}$ обнаруживают диметилглиоксимом + $NH_4OH$ (см. § 80); в) $Cd^{2+}$ — обнаруживают действием $K[BiI_4]$ . Выпадает $BiI_3$ (черный)
25. Обнаруживают: а) $Na^+$ , б) $K^+$ — в отдельных порциях первоначального раствора. Осаждают соответствующим карбонатом при нагревании на водяной бане до полного удаления $NH_4^+$	а) $K_2CO_3$ , б) $Na_2CO_3$	а) Осадок 18 отбрасывают. б) Осадок 19 отбрасывают. а) Центрифугат 18 нейтрализуют $HCO_2CH_3$ и обнаруживают $Na^+$ (см. § 52). б) Центрифугат 19 нейтрализуют $HCO_2CH_3$ и обнаруживают $K^+$ (см. § 53).

Примечания: 1. Аммиачно-фосфатный метод использует особенности кислот — соляной (отвечает формуле гидридов VII группы (HR), серной ( $H_2R$ , VI группа) и фосфорной ( $H_3R$ , V группа), образующих осадки с катионами металлов. 2. Если отсутствует  $Fe^{3+}$ , то для полноты осаждения  $Cr^{3+}$  надо добавить в анализируемый раствор  $Fe^{3+}$ . 3.  $KNaC_4H_4O_6$  прибавляют в п. 10 для маскировки мешающих катионов металлов. Метод предложен А. П. Крешковым.

3. Действие органических реактивов. 6- и 8-толуинальдин общей формулы  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}$  осаждает вольфраматы в виде светло-желтых кристаллических осадков [Р. Б. Голубцова, Ф. М. Шемякин (1948)]. Действие этих реактивов аналогично действию 2-нафтохинолина  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ . Молибден дает подобные же осадки, но они не выпадают в сильноокислой среде.

Пирамидон полностью осаждает вольфрамовую кислоту (С. И. Гусев). Вольфрам — более основной элемент, чем молибден. Вольфрам и молибден образуют осадки с 1-бензоинноксимом и купфероном, экстрагирующиеся  $\text{CHCl}_3$  и изоамиловым спиртом.

4. Осаждение солями алкалоидов. Чувствительным реактивом на алкалоиды является фосфорновольфрамовая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ . В результате образуются белые аморфные осадки (фосфорномолибденовая кислота образует бурые аморфные осадки — отличие от вольфрама).

5. Восстановление. Молибден (VI) и вольфрам (VI) легко переходят в средние степени окисления. Al и Zn в серноокислых растворах восстанавливают Mo (VI) до Mo (V) (синий раствор), до Mo (IV) (оливково-зеленый раствор) и до Mo (III) (бурый раствор). Можно получить, пропуская молибдат аммония через колонку редуктора Джонса (см. рис. 72). Аналогично вольфрамат натрия в солянокислой среде восстанавливается до раствора вольфрамовой сини. Ее также можно получить действием на кислый раствор вольфрамата натрия сульфатом железа (II), хлоридом олова (II). Al, Fe, Zn восстанавливают вольфрамат до  $\text{W}_2\text{O}_6$  (синий цвет), затем до коричневого соединения вольфрама.

### § 87. Классификация анионов. Групповые реагенты на анионы

Анионы — отрицательно заряженные частицы, в состав которых входят отдельные атомы или группы атомов различных химических элементов. Анион в зависимости от его состава может нести один или несколько отрицательных зарядов. Анионы наряду с катионами являются продуктом электролитической диссоциации молекул солей, кислот и оснований. Анионы существуют в водных и неводных растворах, а также в расплавах и кристаллах веществ с ионной решеткой. Большинство анионов имеет более сложный состав, чем катионы. В состав многих анионов входит несколько атомов, в то время как большинство катионов состоит только из одного атома.

Было предложено много методов систематического хода анализа смеси анионов. Чаще всего применяются капельный и дробный методы анализа анионов, разработанные Н. А. Тананаевым.

Классификация анионов, как и катионов, непосредственно вытекает из положения в периодической системе Д. И. Менделеева образующих их химических элементов (§ 7).

В качестве групповых реагентов предложены  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; смесь этих солей кальция и бария;  $\text{SrCl}_2$  или  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Pb}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  или  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Кроме того, были предложены  $\text{HCl}$ , растворы окислителей и восстановителей — таких, как раствор  $\text{KMnO}_4$ , раствор иода в иодиде калия, раствор иодида калия (в смеси с крахмалом).

Значение групповых реагентов на анионы в виду большей сложности состава и строения анионов по сравнению с катионами не является решающим в ходе анализа смеси анионов. Поэтому групповые реагенты применяют при анализе смеси анионов только в предварительных испытаниях. Можно, однако, рекомендовать определенную последовательность обнаружения анионов в смеси, обеспечивающую устранение мешающего влияния других анионов, присутствующих в той же смеси и реагирующих с добавляемыми реагентами.

Важное значение имеет нагревание вещества в сухой пробирке, позволяющее наблюдать выделение различных газообразных продуктов разложения солей или кислот, содержащих обнаруживаемые анионы (летучие кислоты). Действуя разбавленными и концентрированными кислотами на исследуемый образец или его раствор, можно наблюдать выделение газов и осадков, а отсюда делать выводы о присутствии или отсутствии тех или иных анионов.

Обнаруживать некоторые анионы можно в отдельных пробах исследуемого раствора. Для обнаружения других анионов необходимо готовить специальную «содовую вытяжку», получаемую кипячением исследуемого раствора с раствором карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Предварительная обработка исследуемого раствора раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  имеет целью удалить мешающие анализу катионы — перевести в нерастворимые карбонаты и гидроокиси. В этих условиях в растворе

остаются только катионы  $\text{Na}^+$ , которые не мешают обнаружению анионов.

Однако не все катионы можно полностью удалить этим способом из раствора. Соли алюминия, сурьмы, олова и др. растворяются в избытке  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и остаются в растворе в виде алюминатов, антимонатов и солей оловянной кислоты. Но при нейтрализации содовой вытяжки кислотами  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  или  $\text{HNO}_3$  они разрушаются и выпадают в осадок в виде гидроокисей или основных солей, которые необходимо отцентрифугировать.

В некоторых случаях необходимо учитывать возможность образования прочных комплексных соединений анионов с различными катионами металлов, например образование цианидных комплексов никеля, железа, оксалатных комплексов хрома и различных комплексных соединений катионов металлов с винной или лимонной кислотами. Вследствие этого индивидуальные свойства соответствующих анионов маскируются свойствами образующихся комплексных анионов, хотя и содержащих искомые анионы, но в виде аддендов во внутренней сфере комплексных соединений.

Нельзя указать общих правил, позволяющих устранять эти затруднения. В каждом отдельном случае надо решать вопрос соответственно составу присутствующих ионов и возможностей их взаимодействия между собой.

Важное значение имеют окислительно-восстановительные свойства анионов. Н. А. Тананаев предложил делить анионы на окислители, восстановители и индифферентные в условиях анализа. Если раствор содержит избыток окислителей, то в нем отсутствуют все анионы-восстановители; если же в растворе есть избыток восстановителей, то в нем нет всех анионов-окислителей. Это значительно упрощает исследование смеси анионов.

Окислители обнаруживают, применяя в качестве реагента раствор  $\text{KI}$ . Окислители выделяют из него свободный иод, который обнаруживают, например, крахмалом (синее окрашивание). Восстановители можно обнаружить по обесцвечиванию раствора  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}[\text{I}_3]$ .

Можно наметить следующие четыре типа реагентов на анионы: а) кислоты —  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разлагающие анионы с выделением газообразных продуктов; б) раствор  $\text{KMnO}_4$  и раствор  $\text{I}_2$  в  $\text{KI}$ , применяемые для обнаружения анионов-восстановителей; в) реагенты-восстановители, например раствор  $\text{KI}$ , выделяющий иод под действием анионов-окислителей; г) осадители, выделяющие из растворов, содержащих анионы, осадки различного цвета и различной кристаллической формы, например,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , смесь  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  и др. Все они, кроме  $\text{AgNO}_3$ , применяются в нейтральной среде, а  $\text{AgNO}_3$  — в 2 н.  $\text{HNO}_3$ . Реагенты-осадители выделяют осадки, различно относящиеся к изменению рН среды.

Основываясь на действии групповых реагентов, можно разбить все анионы на несколько групп. Например, при действии разбавленных кислот на исследуемый раствор наблюдается выделение различных газов. Для этой цели удобнее всего пользоваться разбавленной соляной кислотой. Таким образом, анионы кислот  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,

$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HClO}$  относятся одинаково к действию одного и того же реагента — 2 н.  $\text{HCl}$  или 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Все эти анионы можно выделить в группу анионов летучих кислот.

Другую группу составляют анионы кислот, образующие в нейтральной среде осадки с раствором, содержащим смесь  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ .

Применение солей серебра, кальция и бария позволяет в качестве осадителей подразделить анионы на три группы:

первая группа — труднополяризуемые анионы, образующие осадки малорастворимых солей серебра;

вторая группа — легко поляризуемые анионы, образующие осадки малорастворимых кальциевых и бариевых солей;

третья группа — неполяризуемые анионы.

Для осаждения анионов второй группы применяют смеси солей кальция и бария, чтобы обеспечить достаточную полноту осаждения. Некоторые анионы образуют менее растворимые кальциевые соли, а другие — менее растворимые бариевые соли. Ниже приведены показатели произведения растворимости солей кальция и бария:

	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$pL_p$ соли Ca . . . . .	8,1	4,4	32,5	1,6	10,5	8,7
$pL_p$ соли Ba . . . . .	8,2	10,0	28,9	9,8	5,8	6,9

Отсюда видно, что карбонаты кальция и бария имеют одинаковую растворимость, сульфат кальция более растворим, чем сульфат бария; фосфат, фторид и оксалат кальция менее растворимы, чем те же соли бария. Хромат кальция более растворим, чем хромат бария.

Анионы тем больше поляризуются, чем больше их радиус. С увеличением заряда аниона поляризуемость увеличивается.

Катионы серебра, ртути и свинца имеют большую электроотрицательность (1,4—1,6), чем катионы кальция и бария (1,0). Это способствует образованию малорастворимых соединений серебра, ртути и свинца с рядом анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ). Катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  оттягивают к себе электроны от соответствующих анионов (поляризующее действие). Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  — более слабые поляризаторы и образуют осадки, содержащие ионные кристаллические решетки. Третью группу составляют неполяризуемые анионы (нитрат, нитрит, ацетат).

## § 88. Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах

Анионы-окислители и анионы-восстановители. К кислотам, содержащим анионы-окислители, относят перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , азотистую кислоту  $\text{HNO}_2$ , азотную  $\text{HNO}_3$ , хлорноватистую  $\text{HClO}$ , хлорную  $\text{HClO}_4$ , бромноватую  $\text{HBrO}_3$ , иодноватую  $\text{HIO}_3$ , ванадиевую  $\text{HVO}_3$ , двуххромовую  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , марганцовую  $\text{HMnO}_4$ , железосинеродистую  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , висмутовую  $\text{HBiO}_3$ . Эти кислоты выделяют  $\text{I}_2$  из иодида калия  $\text{KI}$  при подкислении 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Кислоты, содержащие анионы-восстановители, делятся на две группы. К первой группе относятся кислоты, обесцвечивающие 0,01 н. раствор  $I_2$  в растворе KI. В нее входят сероводородная кислота  $H_2S$ , тиосерная  $H_2S_2O_3$ , ортомышьяковистая  $H_3AsO_3$ . Кислоты второй группы обесцвечивают 0,1 н. раствор  $KMnO_4$  при подкислении 2 н.  $H_2SO_4$ . В нее входят азотистая кислота  $HNO_2$ , ортомышьяковистая  $H_3AsO_3$ , сероводородная  $H_2S$ , сернистая  $H_2SO_3$ , тиосерная  $H_2S_2O_3$ , щавелевая  $H_2C_2O_4$ , винная  $H_2C_4H_4O_6$ , лимонная  $H_3C_6H_5O_7$ , цианистоводородная  $HCN$ , роданистоводородная  $HSCN$ , соляная  $HCl$ , бромистоводородная  $HBr$ , иодистоводородная  $HI$ .

Анионы, не участвующие в окислительно-восстановительных процессах в условиях анализа. Ряд анионов не реагирует с KI, раствором  $I_2$  в KI и с  $KMnO_4$ . Эти анионы не проявляют окислительно-восстановительных свойств в условиях проведения анализа. К их числу относятся метабора-ионы  $BO_2^-$ , карбонат-ионы  $CO_3^{2-}$ , гидрокарбонат-ионы  $HCO_3^-$ , метасиликат-ионы  $SiO_3^{2-}$ , метафосфат-ионы  $PO_3^-$ , ортофосфат-ионы  $PO_4^{3-}$ , гидрофосфат-ионы  $HPO_4^{2-}$ , дигидрофосфат-ионы  $H_2PO_4^-$ , сульфат-ионы  $SO_4^{2-}$ , гидросульфат-ионы  $HSO_4^-$ . Борная кислота  $H_3BO_3$ , тетраборат натрия, кремниевая кислота и ее соли не принимают участия в окислительно-восстановительных процессах. В условиях анализа не окисляются также фтористоводородная кислота  $HF$  и фторид-ионы  $F^-$ . Реакции  $2F^- \rightleftharpoons F_2 + 2e^-$  отвечает окислительный потенциал  $E_0 = 2,85$  в, что делает практически невозможным подбор более сильных окислителей. Поэтому фторид-ион не способен окисляться под действием применяемых химических реагентов до свободного фтора.

В условиях качественного анализа фосфорная и серная кислоты обычно не восстанавливаются. Это требует специальных условий. Окислительные свойства для них нехарактерны, особенно в разбавленных растворах. Однако концентрированная серная кислота, в особенности при нагревании — сильный окислитель, что используется в предварительных испытаниях на анионы.

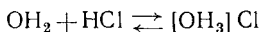
Систематический ход анализа анионов нельзя проводить подобно систематическому анализу катионов, потому что растворимость серебряных, бариевых, свинцовых и ртутных солей с анионами различных кислот не так четко различается при изменении кислотности среды, как растворимость сульфидов катионов разных металлов. При осаждении серебряных, бариевых и свинцовых солей сильно сказываются изоморфизм (§ 22) и сорбция (§ 24), которые обуславливают соосаждение ряда анионов и делают невозможным их четкое разделение по ходу качественного анализа анионов (§ 108).

## ПЕРВАЯ ГРУППА АНИОНОВ

К первой группе анионов относятся ионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^{2-}$  и др. Групповой реагент —  $AgNO_3$  в азотно-кислом растворе, так как образуемые ими соли серебра мало растворимы в воде и в разбавленной  $HNO_3$ .

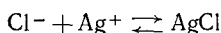
## § 89. Реакции хлорид-иона $\text{Cl}^-$

Хлорид-ион — анион соляной кислоты, которая представляет собой бесцветный прозрачный раствор газа  $\text{HCl}$  с резким запахом. Концентрированная  $\text{HCl}$  (пл.  $> 1,12$ ) дымит на воздухе. Соляная кислота очень сильная, 20,24%-ная  $\text{HCl}$  (6,1 н.) кипит при постоянной температуре  $110^\circ \text{C}$ . Соляную кислоту можно рассматривать как раствор хлорида оксония  $[\text{OH}_3]\text{Cl}$ :



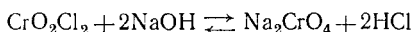
Хлористый водород — бесцветный газ с острым запахом, во влажном воздухе образует туман. Очень хорошо растворим в воде. Растворим также в этиловом спирте, бензоле и эфире.

1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  дает с ионом  $\text{Cl}^-$  белый творожистый осадок хлорида серебра



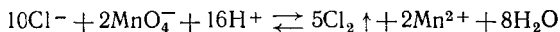
не растворимый в разбавленных кислотах, но растворимый в концентрированной  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , растворах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{KCN}$  с образованием комплексных соединений (§ 63).

2. Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в смеси с серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взаимодействуя с твердыми хлоридами при нагревании, образуют хлорид хрома (§ 76, п. 3). В сухую полумикропробирку помещают на кончике шпателя порошок твердого хлорида и такое же количество порошка дихромата калия. Смесь смачивают 5 каплями концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Слегка нагревают. Выделяющиеся пары хлорида хрома  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  пропускают через раствор щелочи:



Раствор окрашивается в желтый цвет, свойственный хромат-иону  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Реакция селективна для хлорид-иона. Не мешают ионы бромид, иодид. Если от действия концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяются свободные бром или иод, то пары их щелочью обесцвечиваются сейчас же.

3. Окисление до свободного хлора.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  или  $\text{PbO}_2$  окисляют концентрированную соляную кислоту до элементарного хлора:



Разбавленная соляная кислота, разбавленные растворы хлоридов или твердые хлориды окисляются  $\text{KMnO}_4$  только в присутствии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и при нагревании.

4. Разложение малорастворимых хлоридов. Осадок малорастворимого хлорида, например  $\text{AgCl}$ , взмучивают в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вносят в раствор кусочек алюминия или цинка и каплю насыщенного раствора  $\text{CuSO}_4$ . На поверхности металла выделяется свободная медь и образуется гальваническая пара  $\text{Al}|\text{Cu}$  или  $\text{Zn}|\text{Cu}$ .

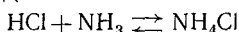


Реакция протекает практически мгновенно:



Серо-черный порошок серебра центрифугируют. В центрифугате обнаруживают ион  $\text{Cl}^-$  обычным путем. Можно растворить  $\text{AgCl}$  в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  или в специальной смеси, содержащей 0,25 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,25 моль/л  $\text{KNO}_3$  и 0,01 моль/л  $\text{AgNO}_3$ . Если раствор мутный, его центрифугируют. К прозрачному центрифугату прибавляют  $\text{KBr}$  или  $\text{KI}$ . Образование осадка  $\text{AgBr}$  или  $\text{AgI}$  указывает на присутствие  $\text{Cl}^-$ .

5. Образование белого дыма  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Пары хлористого водорода при взаимодействии с газообразным аммиаком образуют густой белый дым хлорида аммония:

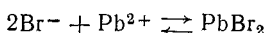


## § 90. Реакции бромид-иона $\text{Br}^-$

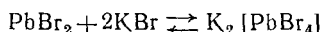
Бромид-ион — анион бромистоводородной кислоты, представляющий собой водный раствор бромистого водорода  $\text{OH}_3\text{Br}$ , — очень сильная кислота. Медленно окисляется на воздухе до элементарного брома. 46,8%-ная  $\text{HBr}$  кипит при  $126^\circ \text{C}$  (азеотропная смесь). Вызывает ожоги кожи. Ее соли — бромиды легко растворимы в воде. Плохо растворимы  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ .

Бромистый водород — бесцветный газ, сильно дымящий в присутствии влаги.

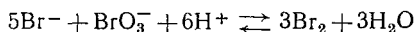
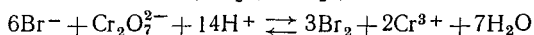
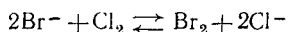
1. Ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  дает с  $\text{Br}^-$  белый осадок бромида свинца



растворимый в избытке бромида калия:



2. Действие окислителей. Свободный хлор, хлорная вода,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBrO}_3$  и другие окислители окисляют бромид-ионы в кислой среде до элементарного брома:



Свободный бром извлекают хлороформом, сероуглеродом или бензолом, при этом слой растворителя окрашивается бромом в желто-коричневый цвет.

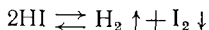
Азотистая  $\text{HNO}_2$  и хлорная  $\text{HClO}_4$  кислоты не вытесняют брома из растворов бромидов.

3. Разложение малорастворимых бромидов. Малорастворимые бромиды, например  $\text{AgBr}$ , разрушаются при действии цинка в сернокислой среде:

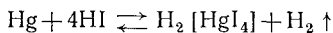


## § 91. Реакции иодид-иона $I^-$

Иодид-ион — анион иодистоводородной кислоты, представляющей собой водный раствор иодистого водорода. Кислота бесцветная, дымящая на воздухе, окрашенная иодом:



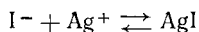
$HI$  — сильная одноосновная кислота. В отличие от соляной кислоты растворяет металлическую ртуть, образуя прочный комплекс:



Даже в сильноразбавленных растворах  $HI$  проявляет сильные восстановительные свойства.

Иодистый водород — бесцветный газ с резким запахом.

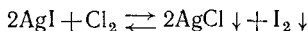
1. Нитрат серебра  $AgNO_3$  с ионами  $I^-$  дает желтый творожистый осадок



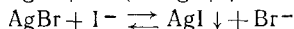
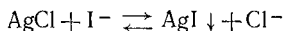
не растворимый в  $HNO_3$ , мало растворимый в  $NH_4OH$ , хорошо растворимый в растворах  $KCN$  и  $Na_2S_2O_3$ .

$BaCl_2$  не выделяет осадка иодида.

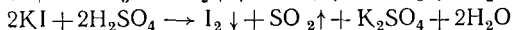
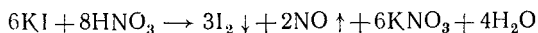
2. Хлорная вода превращает иодид серебра в хлорид серебра:



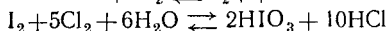
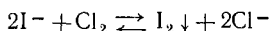
$AgCl$  и  $AgBr$  при обработке иодидом калия превращаются в  $AgI$ , что объясняется меньшей растворимостью последнего:



3. Действие окислителей. Хлорная вода,  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$ , соли железа (III) окисляют иодид-ион до свободного иода. К испытуемому раствору прибавляют немного  $KNO_2$  или  $NaNO_2$  и несколько капель уксусной кислоты. Выделяющийся  $I_2$  окрашивает раствор в темно-коричневый цвет. Его идентифицируют по реакции с крахмалом или извлекают хлороформом, бензином, причем иод придает раствору фиолетовую окраску. Концентрированная азотная или серная кислоты также вызывают выделение иода:



Хлорная вода сначала осаждает свободный иод (см. п. 2), затем окисляет его до иодат-иона:



4. Реакция Петрашеня. Окислять ион  $I^-$  хлорной водой можно в присутствии  $Mg(OH)_2$  в щелочной среде. Выделяющийся иод адсорбируется осадком  $Mg(OH)_2$  и окрашивает его в красно-бурый цвет.

Реакцию необходимо вести с нейтральным испытуемым раствором в отсутствие аммонийных солей, так как осадок растворим в их присутствии. Он растворяется также в кислотах; щелочи обесцвечивают иод. По исследованию В. И. Кузнецова, осадок содержит гипоиодит магния  $\text{Mg}(\text{OI})_2$ .

5. Иодкрахмальная реакция. Иод окрашивает раствор крахмала в ярко-синий цвет. Полоску фильтровальной бумаги пропитывают 1%-ным раствором крахмала (рисового или картофельного). Эта реакция специфична на свободный иод. Другие анионы и катионы не дают такой реакции с крахмалом.

При выполнении реакции по Н. А. Тананаеву на крахмальную бумагу помещают каплю раствора  $\text{NaNO}_2$  или  $\text{KNO}_2$ , затем каплю испытуемого подкисленного раствора и сверху еще каплю нитрата. В зависимости от количества иодида появляется темное или синее пятно. Можно обнаруживать  $1,3 \cdot 10^{-4}$  г иода в 1 мл. Слабое синее окрашивание получается, если концентрация иода  $4 \cdot 10^{-5}$  г/мл.

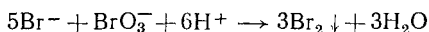
## § 92. Реакции бромат-иона $\text{BrO}_3^-$

Бромат-ион — анион бромноватой кислоты  $\text{HBrO}_3$ . Это сильная одноосновная кислота. Большинство броматов плохо растворимо в воде. Хорошо растворимы только броматы щелочных металлов. Бромат калия  $\text{KBrO}_3$  имеет важное значение при количественном анализе ряда лекарственных веществ (броматометрия).

Известны 50%-ные водные растворы бромноватой кислоты.

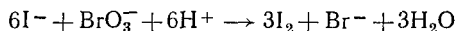
1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  при взаимодействии с бромат-ионом дает бледно-желтый осадок  $\text{AgBrO}_3$ . Он растворяется в воде в соотношении 1 : 170 (при  $20^\circ \text{C}$ ), в разбавленных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , в растворах  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

2. Восстановление растворимыми бромидами и иодидами в кислой среде. Бромиды, взаимодействуя с броматами, выделяют свободный жидкий бром:



Выделяющийся бром извлекают хлороформом, бензолом, сероуглеродом.

Растворимые броматы взаимодействуют с растворимыми иодидами, выделяя свободный иод:



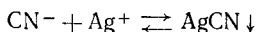
Сульфиды, сульфиты и тиосульфаты в кислой среде окисляются броматами до сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$ .

3. Сульфат марганца (II)  $\text{MnSO}_4$  в сернокислой среде с растворимыми броматами дает характерное красное окрашивание, свойственное образуемому промежуточному тетрабромиду марганца  $\text{MnBr}_4$ . При кипячении идет гидролиз  $\text{MnBr}_4$ , выделяется бурая двуокись марганца  $\text{MnO}_2$ .

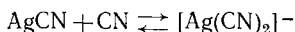
Хлорат-ион  $\text{ClO}_3^-$  и иодат-ион  $\text{IO}_3^-$  не дают этой реакции.

### § 93. Реакции цианид-иона $\text{CN}^-$

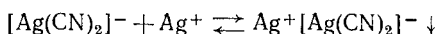
1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  с ионами  $\text{CN}^-$  дает белый осадок цианида серебра



растворимый в избытке цианида:

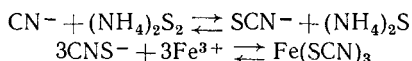


Из раствора полученного комплекса катион  $\text{Ag}^+$  выделяет осадок



также не растворимый в разбавленных кислотах, но легко растворимый в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , избытке цианида. Минеральные кислоты вытесняют свободную летучую цианистоводородную кислоту.

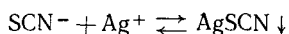
2. Цветная реакция с хлоридом железа (III). К 5 каплям исследуемого раствора добавляют 5 капель свежеприготовленного полисульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ . Выпаривают раствор в микротигле досуха на водяной бане. Сухой остаток подкисляют каплей разбавленной  $\text{HCl}$ . Вносят 2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$ . В присутствии цианидов появляется интенсивное красное окрашивание роданида железа (III):



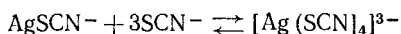
Можно также поместить каплю испытуемого раствора вместе с каплей раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  на часовое стекло и нагреть до появления желтой каемки серы. Затем добавляют 2 капли  $\text{FeCl}_3$ . Появляется красное окрашивание.

### § 94. Реакции роданид-иона $\text{SCN}^-$

1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  с ионом  $\text{SCN}^-$  дает белый творожистый осадок роданида серебра

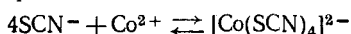


не растворимый в минеральных кислотах, но растворимый в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , растворе  $\text{KCN}$ , в избытке  $\text{KSCN}$ ; при этом образуются комплексные соединения серебра:

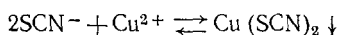


$\text{BaCl}_2$  не дает осадка с роданидами, так как  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ , подобно  $\text{BaCl}_2$ , хорошо растворим.

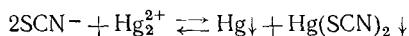
2. Взаимодействие с растворимыми солями кобальта, меди, ртути и свинца. Соль кобальта (II) с  $\text{SCN}^-$  образует комплексный роданид розового цвета:



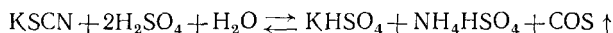
В присутствии ацетата розовое окрашивание переходит в яркое синее. Соли меди вызывают сначала изумрудно-зеленое окрашивание, затем выделяется черный осадок роданида меди (II)  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ :



Соли меди (I) образуют белый осадок  $\text{CuSCN}$ . Соли ртути (I) выделяют белый осадок роданида ртути (II):

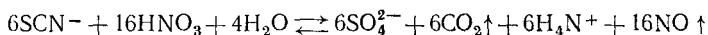


3. Действие кислот. 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не реагирует с роданидами, 12 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разлагает их; при этом выделяется тиоокись углерода  $\text{COS}$ :

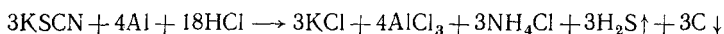


Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность 1,84) бурно реагирует с роданидами, выделяя  $\text{COS}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{S}$ . Тиоокись углерода  $\text{COS}$  ядовита, горит синим пламенем.

4. Действие окислителей и восстановителей. Азотная кислота, взаимодействуя с роданидами, выделяет  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}$ :



Все сильные окислители разлагают роданиды с выделением ряда продуктов. Металлы (магний, алюминий, цинк) в кислой среде восстанавливают роданиды с выделением углерода и сероводорода, например:



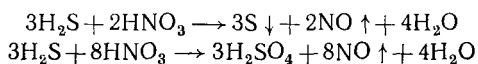
5. Капельная реакция с хлоридом железа (III). На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю испытуемого раствора и в центр полученного влажного пятна помещают каплю раствора  $\text{FeCl}_3$ . Образуется красное пятно.

Можно также поместить в микротигель каплю испытуемого раствора и 3 капли концентрированной  $\text{HCl}$ . Тигель закрывают часовым стеклом, к нижней поверхности которого прикрепляют кусочек влажной фильтровальной бумаги, смоченной 0,1 н. раствором  $\text{FeCl}_3$ . Микротигель слегка нагревают. Летучая роданистоводородная кислота  $\text{HSCN}$  окрашивает бумагу в красный цвет. Рекомендуется избегать сильного нагревания, так как окраска может исчезнуть.

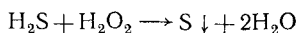
## § 95. Реакции сульфид-иона $\text{S}^{2-}$

1. Осаждение катионами металлов. Катионы металлов 3, 4 и 5-й аналитических групп дают характерно окрашенные осадки сульфидов различного состава.

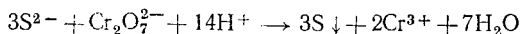
2. Ион  $\text{S}^{2-}$  окисляется азотной кислотой  $\text{HNO}_3$ , перекисью водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , бихроматом калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ . Концентрированная  $\text{HNO}_3$  окисляет  $\text{S}^{2-}$  или до элементарной серы, или до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



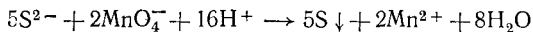
$\text{H}_2\text{O}_2$  окисляет  $\text{S}^{2-}$  до элементарной серы:



Желто-оранжевый раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  под действием  $\text{H}_2\text{S}$  окрашивается в зеленый цвет, свойственный иону  $\text{Cr}^{3+}$ :



Подкисленный красно-фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  от  $\text{H}_2\text{S}$  обесцвечивается:

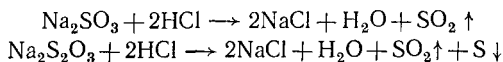


3. Цветная реакция с нитропруссидом натрия  $\text{Na}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ . Раствор нитропруссид натрия дает в аммиачной среде с сероводородом ярко-фиолетовое окрашивание. Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором, а затем держат в атмосфере газообразного аммиака. При действии на бумагу сероводорода появляется фиолетовое пятно вследствие образования комплексной соли  $\text{Na}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{S}]^{4-}$ .

На предметное или часовое стекло помещают по капле раствора сульфида натрия, 2 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 1 %-ного раствора  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . Появляется красно-фиолетовое окрашивание. Реакция селективна для иона  $\text{S}^{2-}$ . Ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  не мешают. Предельное разбавление  $G \ 1 : 5 \cdot 10^4$ .

## ВТОРАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Во 2-ю группу анионов входят ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ . Они образуют с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  мало растворимые в воде, но растворимые в кислотах (за исключением  $\text{BaSO}_4$ ) соли:

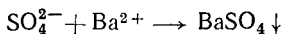


Соли, образуемые анионами 2-й группы с ионами  $\text{Ag}^+$ , растворимы в разбавленных кислотах и даже в воде ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgF}$ ).

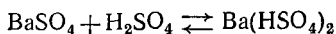
### § 96. Реакции аниона $\text{SO}_4^{2-}$

1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  образует с  $\text{SO}_4^{2-}$  белый кристаллический осадок  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  только в очень концентрированных растворах сульфатов. В 100 г воды растворяется 0,8 г  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$ .

2. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  с  $\text{SO}_4^{2-}$  образует белый кристаллический осадок сульфата бария



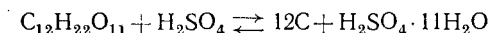
не растворимый в минеральных кислотах, но заметно растворимый в концентрированной серной кислоте:



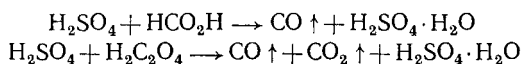
## § 97. Реакции с концентрированной серной кислотой $\text{H}_2\text{SO}_4$

Для концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  характерны реакции окисления, а для разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  — реакции осаждения.

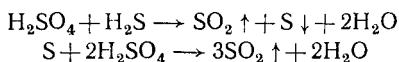
1. Обугливание органических веществ. В сухую пробирку помещают 0,5 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , обломок спички или клочок газетной бумаги, которые сразу же обугливаются. Жидкость окрашивается в бурый цвет. Если концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  меньше 85%, то обугливания не наблюдается. Сахар  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  немедленно обугливается, смесь разогревается, и идет реакция по уравнению



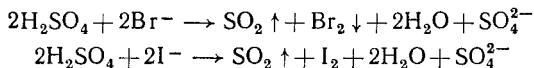
Муравьиная и щавелевая кислоты также разрушаются серной кислотой с выделением  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ :



2. Окисление сульфидов и сероводорода. При взаимодействии сероводорода с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяются элементарная сера и двуокись серы:



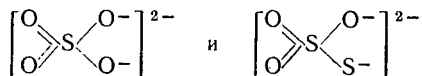
3. Бромиды и иодиды под действием концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисляются до элементарных брома, иода:



Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не окисляет хлоридов, а вытесняет из них хлористый водород, разрушает нитраты (§ 106) и роданиды (§ 94).

## § 98. Реакции тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Тиосульфат-ион — анион тиосерной (серноватистой) кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Она в свободном состоянии неизвестна. Устойчивы только ее соли. Ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  аналогичен по строению сульфат-иону: его можно рассматривать как ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , у которого один ион кислорода во внутренней координационной сфере замещен на сульфид-ион:



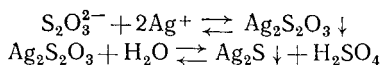
Водные растворы тиосульфатов щелочных металлов имеют нейтральную реакцию, т. е. тиосульфаты не гидролизуются. Это показывает, что тиосерная кислота сильная. Тиосульфаты меди и серебра гидролизуются, выделяя малорастворимые сульфиды:



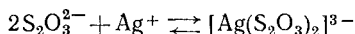
Мало растворимы тиосульфаты меди, серебра, бария, свинца (II), висмута (III).



1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  с ионом  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  образует белый осадок тиосульфата серебра, который быстро желтеет, буреет, и, наконец, чернеет, превращаясь в сульфид серебра:

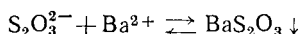


Если к концентрированному раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  добавлять по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$ , то осадок вначале не выделяется: образуется растворимая комплексная соль:



По этой же причине  $\text{AgCl}$  растворим в растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

2. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  с ионом  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  дает белый осадок тиосульфата бария

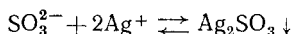


заметно растворимый в воде при нагревании; растворяется в разбавленных минеральных кислотах, выделяя серу.

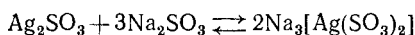
3. Нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  вызывает интенсивное синее окрашивание, которое усиливается от нагревания или от прибавления нескольких капель раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{NaOH}$ .

### § 99. Реакции сульфит-иона $\text{SO}_3^{2-}$

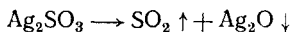
1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  с ионами  $\text{SO}_3^{2-}$  дает белый осадок сульфита серебра:



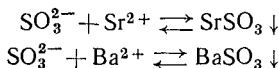
растворимый в избытке сульфита натрия:



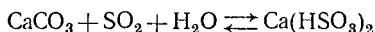
$\text{Ag}_2\text{SO}_3$  растворяется также в разбавленной  $\text{HNO}_3$ . Характерно для осадка  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  его почернение при кипячении вследствие выделения окиси серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



2. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  и хлорид стронция  $\text{SrCl}_2$  с ионом  $\text{SO}_3^{2-}$  образуют белые осадки:



Осадки легко растворимы в разбавленных кислотах. Тиосульфаты в этих условиях не осаждаются.  $\text{CaSO}_3$  растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , образуя кислую соль — гидросульфит кальция:



3. Нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  окрашивает нейтральные растворы сульфитов в розово-красный цвет. Добавление избытка  $\text{ZnSO}_3$ , усиливает окраску. От внесения  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  выделяется

красный осадок. Подкисление раствора разрушает окраску. Сульфид-ион мешает (§ 95, п. 3). Тиосульфат-ион не дает этой реакции.

К 5 каплям насыщенного раствора  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$  добавляют 5 капель 20%-ного раствора  $\text{ZnSO}_3$ , каплю раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 5 капель 10%-ного раствора нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . Появляется кроваво-красное окрашивание. Добавление нескольких капель раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  усиливает окраску.

4. Окислительно-восстановительные реакции. Нейтральные растворы сульфитов обесцвечивают водные растворы органических красителей, например раствор фуксина  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$ , малахитовой зелени  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$ . Если раствор сульфита имеет кислую реакцию, то его нейтрализуют гидрокарбонатом натрия  $\text{NaHCO}_3$ ; если реакция щелочная, то в раствор пропускают  $\text{CO}_2$  до получения нейтральной реакции.

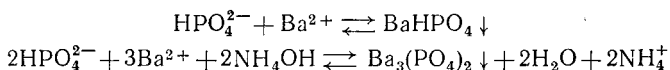
К 10 каплям нейтрального раствора сульфита добавляют по каплям смесь 3 объемов водного раствора фуксина и 1 объема малахитовой зелени. После добавления ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO}$  раствор становится фиолетовым. Тиосульфат-ион не мешает. Сульфид-ион осаждают нитратом кадмия.

Реакции фторид-иона не рассматриваются.

### ТРЕТЬЯ ГРУППА АНИОНОВ

#### § 100. Реакции фосфат-иона $\text{PO}_4^{3-}$

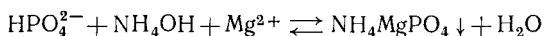
1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  с фосфатами образует белый осадок гидрофосфата бария  $\text{BaHPO}_4$  или фосфата бария  $\text{Ba}(\text{PO}_4)_2$ . Последний образуется в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



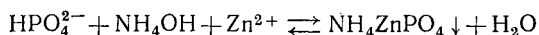
Свежеосажденные фосфаты легко растворимы в уксусной и минеральных кислотах. Из полученных растворов они вновь осаждаются раствором аммиака. Осадок  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  при стоянии постепенно становится кристаллическим, с трудом растворимым в уксусной кислоте.

Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  также осаждают гидрофосфаты  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{SrHPO}_4$ .

2. Магнезиальная смесь ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ) осаждает из растворов фосфатов белый кристаллический фосфат аммония-магния:

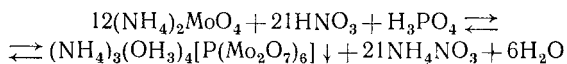


Катионы  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  также дают при pH 6,6 белый кристаллический осадок аммоний-цинковой соли:



3. Действие молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Наиболее селективная реакция на фосфаты — образование желтого кристаллического осадка фосфомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_3(\text{OH})_4[\text{P}(\text{MoO}_7)_6]$ ,

или  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Осадок выпадает от добавления к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  концентрированной  $\text{HNO}_3$  по каплям до растворения появляющейся вначале мути молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и от последующего приливания 2—3 капель раствора фосфата:

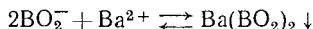


При малом количестве фосфата раствор только окрашивается в желтый цвет: осадок не выделяется. Аналогичную реакцию дает мышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , но осадок выделяется только при нагревании (§ 72). Чувствительность обнаружения фосфата повышается от добавления твердого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , так как добавление иона  $\text{NH}_4^+$  понижает, по закону действия масс, растворимость осадка; рГ 5. Мешают анионы-восстановители, например,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , так как они восстанавливают Мо (VI) до молибденовой сини (§ 85, п. 2). Для удаления анионов-восстановителей 2 капли раствора кипятят с 3 каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

## ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА АНИОНОВ

### § 101. Реакции, характерные для борной кислоты $\text{H}_3\text{BO}_3$ и ее солей

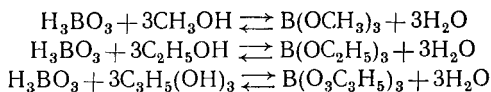
1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  из умеренно концентрированных растворов тетрабората натрия осаждает белый метаборат бария:



Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  дают такие же осадки.

2. Окрашивание пламени. Летучие соединения бора окрашивают пламя горелки в зеленый цвет. Реакцию рекомендуется проводить в микроигле или на часовом стекле.

В микротигель помещают 5 капель раствора тетрабората натрия. Выпаривают досуха. После охлаждения вносят 3 капли концентрированной серной кислоты и 6 капель метилового или этилового спирта или глицерина:

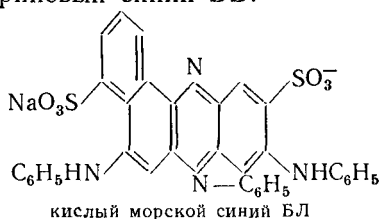


Смесь поджигают. Пламя спирта окрашивается в зеленый цвет по краям.

3. Цветные реакции с хинализарином и органическими красителями. Раствор хинализарина  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_4$  в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вызывает в растворах  $\text{H}_3\text{BO}_3$  синее окрашивание. Образуется внутрикомплексное соединение борной кислоты с хинализарином  $[\text{B}(\text{OH})_2\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4(\text{OH})_2]$ .

Ф. М. Шемякин и С. И. Барская предложили новые цветные реакции на борную кислоту со следующими органическими красителями: кислый морской синий БЛ, кислый морской синий ЕБЛ, кислый

ализариновый синий ББ:

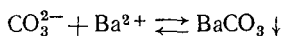


Преимущество этих реакций по сравнению с реакцией с хинализарином в том, что они не требуют применения концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (реакцию можно вести и с разбавленной кислотой), не мешают хлориды, катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.

Обнаруживаемый минимум:  $10^{-5}$  г бора в 1 мл раствора; рН 5.

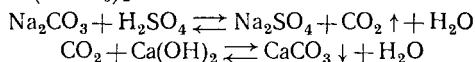
## § 102. Реакции карбонат-иона $\text{CO}_3^{2-}$

1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  из раствора карбонатов осаждает белый кристаллический  $\text{BaCO}_3$ :



Аналогичные осадки образуют ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Они растворимы в уксусной и разбавленных минеральных кислотах.

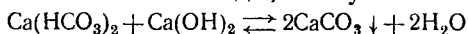
2. Разбавленные кислоты вытесняют из карбонатов двуокись углерода  $\text{CO}_2$ . Если  $\text{CO}_2$  пропустить через известковую воду, то выделяется белый осадок карбоната кальция, растворяющийся при дальнейшем пропускании  $\text{CO}_2$ , образуя более растворимый гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ :



Для выделения  $\text{CO}_2$  исследуемый раствор упаривают, так как заметная муть с известковой водой получается при содержании карбонатов в растворе не менее чем 4%. Твердые карбонаты под действием кислот вспучиваются и бурно выделяют пузырьки  $\text{CO}_2$ .

Если в исследуемом образце присутствуют сульфиты и тиосульфаты, то их разрушают с помощью  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Для этого выделяющийся газ пропускают через сосуд, содержащий раствор одного из этих веществ. Известковая вода должна быть свежеприготовленной и совершенно прозрачной. Можно также применять баритовую воду.

В склянку помещают несколько капель исследуемого раствора или щепотку твердого образца. Приливают 2 н.  $\text{HCl}$ , к которой добавлены 1—2 капли известковой или баритовой воды. Затем в горло склянки плотно вставляют пробку с пипеткой и проверяют герметичность прибора. Прибор герметичен, если капля известковой воды поднимается внутри пипетки. Склянку держат против света. Постукивая по нижней ее части пальцем (для лучшего перемешивания раствора), наблюдают помутнение капли известковой воды в пипетке. В дальнейшем помутнение может исчезнуть вследствие образования гидрокарбоната кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  под действием избытка  $\text{CO}_2$ . Если в пипетку добавить еще каплю свежей известковой воды, то муть вновь появляется:

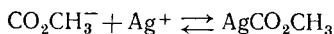


## ПЯТАЯ ГРУППА АНИОНОВ

К 5-й группе анионов относятся ионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . Соли бария и серебра, образуемые анионами этой группы, хорошо растворимы в воде. Группового реагента нет. Анионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  бесцветны,  $\text{MnO}_4^-$  малиново-фиолетовый.

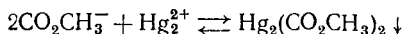
### § 103. Реакции ацетат-иона $\text{CO}_2\text{CH}_3^-$

1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  из достаточно концентрированных растворов ацетатов осаждает белый кристаллический ацетат серебра  $\text{AgCO}_2\text{CH}_3$ :



Растворимость 1 г в 100 г воды при 20° С. При разбавлении водой и нагревании осадок легко растворяется.

2. Нитрат ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  из концентрированных растворов ацетатов осаждает белый ацетат ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ :



Растворимость его — 1 г в 130 г воды при 15° С.

3. Хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$  при действии на нейтральные растворы ацетатов образует темно-красное комплексное соединение. При кипячении выпадает объемистый хлопьевидный бурый осадок оксиацетата железа  $[\text{Fe}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6(\text{OH})_2]\text{CO}_2\text{CH}_3$ :



Мешают ионы, осаждающие железо (III):  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Должны отсутствовать ионы, придающие раствору красно-бурю окраску в условиях реакции, например  $\text{SCN}^-$ , образующий  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , и  $\text{I}^-$ , легко окисляющийся до  $\text{I}_2$ . Их можно удалить, осаждая из нейтрального раствора нитратом или сульфатом серебра.

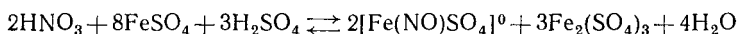
4. Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вытесняет из ацетатов свободную уксусную кислоту  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ . При нагревании раствора выделяются пары уксусной кислоты с характерным запахом. Ее запах заметен также при тщательном растирании в микроступке порошка твердого ацетата с твердыми  $\text{KHSO}_4$  или  $\text{NaHSO}_4$ . Все кислоты, более диссоциирующие, чем уксусная, вытесняют ее из солей.

### § 104. Общие реакции азотной и азотистой кислот и их солей

1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  и ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  не осаждают ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ . Только при добавлении  $\text{AgNO}_3$  к концентрированным растворам нитритов выделяется нитрит серебра  $\text{AgNO}_2$ , так как он менее растворим:  $L_{\text{pAgNO}_2} = 7 \cdot 10^{-4}$ .

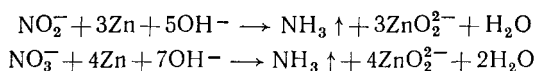
2. Концентрированная серная кислота разлагает твердые нитраты и нитриты с выделением бурых окислов азота. Разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разлагает только нитриты.

3. Цветная реакция получения бурого кольца с сульфатом железа (II). На предметное или часовое стекло помещают каплю раствора нитрата или нитрита. Вносят в нее маленький кристаллик  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и добавляют каплю концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вокруг кристалла образуется бурое кольцо комплексного соединения  $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]^\circ$ :

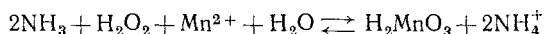


Нитриты дают ту же реакцию не только с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но и с разбавленными кислотами, в том числе с уксусной. Мешают  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

4. Восстановление металлами в щелочной среде. Нитриты и нитраты восстанавливаются алюминием или цинком до аммиака:

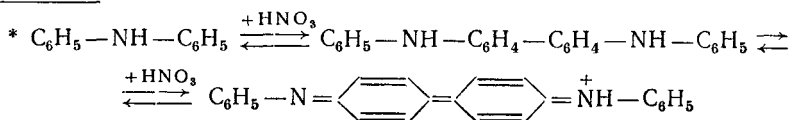


В полумикропробирке к 3—4 каплям нитрата или нитрита добавляют несколько капель 25%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , не касаясь каплями стенок пробирки, и помещают 1—2 кусочка металлического алюминия или цинка. Пробирку неплотно закрывают ватным тампоном толщиной 1 см для задержания брызг щелочи, уносимых выделяющимся газом. Поверх тампона помещают кусочек влажной фенолфталеиновой или лакмусовой бумаги. Присутствие нитратов или нитритов доказывается изменением цвета бумаги. Для ускорения реакции смесь вначале слегка нагревают. Если в растворе присутствует ион  $\text{NH}_4^+$ , то его удаляют кипячением со щелочью. Бумагу можно также смочить растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{MnSO}_4$ . Тогда от аммиака бумага бурет:



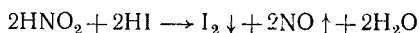
5. Дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  с нитратами и нитритами в концентрированной серной кислоте образует ярко-синее окрашивание вследствие образования органического красителя \*. Темно-синяя окраска при стоянии переходит в бурую, затем в желтую.

В фарфоровую микрочашку помещают 5 капель реагента и в центр чашки — каплю раствора нитрата или нитрита. У стенок чашки появляется синее кольцо. Мешают  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и другие окислители, а также сильные восстановители.



## § 105. Селективные реакции азотистой кислоты и нитритов

1. Цветная реакция с иодидом калия. В присутствии разбавленной уксусной кислоты нитриты выделяют из KI свободный иод:

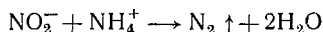


Мешают все сильные окислители.

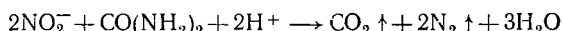
2. Смесь сульфаниловой кислоты  $\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$  и 1-нафтиламина  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$  с ионом  $\text{NO}_2^-$  дает красное окрашивание. Ион  $\text{NO}_3^-$  не дает этой реакции. Обнаруживаемый минимум 1 мкг  $\text{HNO}_2$  в 1 мл; рG 6.

2 капли нейтрального или уксуснокислого испытуемого раствора помещают на часовое стекло, добавляют каплю 1%-ного раствора сульфаниловой кислоты в 30%-ной  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  и каплю 0,3%-ного раствора 1-нафтиламина в 30%-ной уксусной кислоте. Появляется характерная красная окраска вследствие образования азокрасителя. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  должен быть замаскирован винной кислотой.

3. Нитриты разрушают при осторожном нагревании их насыщенных растворов с твердым  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При этом ион  $\text{NO}_2^-$  реагирует с ионом  $\text{NH}_4^+$ , образуя свободный азот и воду:

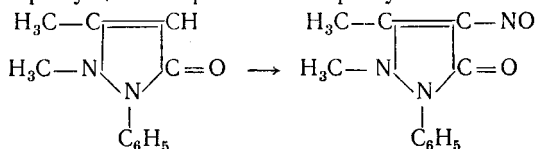


Можно также разлагать нитриты мочевиной  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в кислой среде:



В 4 каплях раствора нитрита растворяют 0,1 г твердой мочевины. Полученный раствор по каплям добавляют к 2—3 каплям 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в микротигле. Каждую последующую каплю вносят только после окончания бурной реакции. Жидкости дают постоять. Отдельную порцию ее испытывают на отсутствие  $\text{NO}_2^-$  по реакции с KI в присутствии крахмала.

4. Цветная реакция с антипирином  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . К 5 каплям 5%-ного водного раствора антипирина добавляют 2 капли раствора нитрита и маленькую каплю концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Тщательно перемешивают стеклянной микропалочкой. Появляется ярко-зеленое окрашивание, присущее нитрозоантипирину:

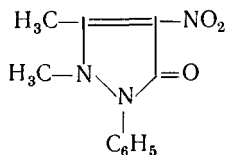


## § 106. Селективные реакции азотной кислоты и нитратов

1. Цветная реакция с антипирином  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . К 2 каплям раствора нитрата добавляют каплю 5%-ного водного раствора антипирина и 3 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При осторожном перемешивании появляется ярко-красное окрашивание, присущее

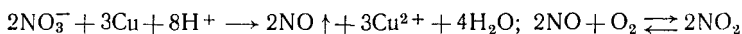


нитроантипирину:



После разбавления водой раствор становится карминово-красным.

2. Восстановление нитрат-иона в кислой среде. В полумикропробирку помещают 5 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , несколько медных стружек и твердый нитрат. Выделяются бурые пары вследствие окисления образующейся окиси азота кислородом воздуха в двуокись азота:



Металлические алюминий и цинк восстанавливает ион  $\text{NO}_3^-$  в слабокислой среде до  $\text{NO}_2^-$ :

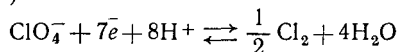


Для ускорения реакции вливают 2 капли раствора  $\text{CuSO}_4$ .

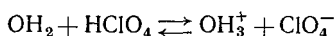
К 5 каплям раствора нитрата добавляют 5 капель  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ , кусочек металлического алюминия или цинка и 2 капли разбавленного раствора  $\text{CuSO}_4$ . Смесь нагревают. Медь осаждается на цинке, образуя гальваническую пару  $\text{Zn}/\text{Cu}$ . Затем обнаруживают образовавшийся  $\text{NO}_2^-$ . Если в растворе уже присутствует  $\text{NO}_2^-$ , то его предварительно разрушают действием  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или мочевины (см. выше).

## § 107. Реакции перхлорат-иона $\text{ClO}_4^-$

Перхлорат-ион — анион хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$ . Концентрированная дымящая хлорная кислота — очень гигроскопичная жидкость, нестойка, может взрываться при хранении. В нагретом состоянии реагирует с веществами, способными окисляться (окислительный потенциал  $E_0 = 1,34$ ):



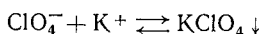
При растворении в воде сильно разогревается, образуя оксониевую соль:



Если концентрация кислоты ниже 74%, то она теряет окислительные свойства. В химическом анализе применяется для растворения ферросплавов и сталей.  $\text{HClO}_4$  — сильная кислота. При соприкосновении с органическими веществами (уголь, бумага, дерево) взрывается. Соли ее называются перхлоратами. Перхлораты калия, рубидия, цезия мало растворимы в воде, что используется в микрокристаллоскопическом анализе.

1. Действие осадителей.  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Pb}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  с  $\text{ClO}_4^-$  не образуют осадков, так как перхлораты серебра, бария, свинца (II) растворимы.

2. Соли калия при взаимодействии с  $\text{ClO}_4^-$  образуют белый кристаллический осадок перхлората калия  $\text{KClO}_4$



не растворимый в минеральных кислотах и в этиловом спирте, насыщенном хлорной кислотой.

3. Микрокристаллоскопическая реакция с 2-нафтохинолином. Помещают на предметное стекло по капле перхлората натрия и раствора 2-нафтохинолина в серной кислоте. Наблюдается образование кристаллов в виде пучков игл  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HClO}_4$  (Ф. М. Шемякин, Р. Б. Голубцова, 1948). Реакция более селективна, чем ранее предложенные. Не мешают анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

### § 108. Систематический и дробный анализы смеси анионов

В противоположность катионам большинство анионов не мешает обнаружению друг друга, поэтому к разделению их приходится прибегать сравнительно редко.

Групповые реагенты — соли кальция и бария, реже соли ртути и свинца. Смесь солей кальция и бария применяют обычно не для разделения анионов на аналитические группы, а только для обнаружения различных групп анионов в растворе. Важное значение имеют реагенты, позволяющие установить присутствие или отсутствие анионов-восстановителей и анионов-окислителей, взаимно исключающих присутствие друг друга.

Отдельные анионы можно обнаруживать непосредственно в испытуемом растворе, содержащем катионы различных металлов. Ряд анионов можно обнаруживать в сухом веществе.

Из результатов систематического анализа катионов можно сделать некоторые заключения о возможном присутствии ряда анионов. Например, если в растворе найден  $\text{Ag}^+$ , а раствор слегка кислый и прозрачный, то, несомненно, отсутствуют  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и другие анионы, дающие в этих условиях осадок серебряных солей. Если при осаждении сероводородом цвет раствора изменяется из желто-оранжевого в зеленый, то в растворе присутствует  $\text{CrO}_4^{2-}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Если цвет раствора изменяется из фиолетового в бесцветный, то присутствует  $\text{MnO}_4^-$ . Ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  могут быть обнаружены по ходу анализа катионов.

Выбирая реакцию, позволяющую обнаружить тот или иной анион, важно знать, присутствует ли в растворе соответствующая свободная кислота или ее соль. Если кислота неизвестна в свободном состоянии или малоустойчива, то можно с уверенностью искать только соль этой кислоты. Если возможно существование нескольких кислот сходного состава, например ортофосфорной и метафосфорной и гидрофосфат-иона, то задача усложняется. В этом случае целесообразно приготовить искусственную смесь, заведомо содержащую только определен-

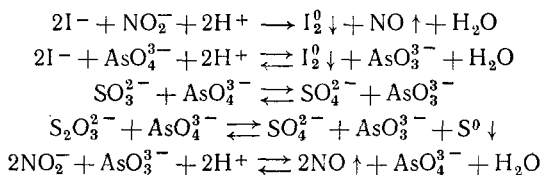
ные соли, например содовую вытяжку, которая содержит только натриевые соли. Наряду с  $\text{Na}^+$  в ней могут содержаться катионы тех металлов, которые в условиях приготовления содовой вытяжки не осаждаются, например,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ .

Ход анализа смеси анионов зависит от состава исследуемого образца. Если известно, что образец содержит только соли щелочных металлов и аммония, то после его растворения можно сразу проводить анализ на анионы. Если образец содержит соли тяжелых и цветных металлов, то необходимо сначала приготовить содовую вытяжку. Если образец — сухое вещество, то для обнаружения в нем анионов его необходимо прежде всего перевести в раствор и далее проводить анализ, как указано ниже.

Особую задачу представляет обнаружение отдельных анионов, вносящих осложнения в систематический ход анализа, например,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ .

**Систематический ход анализа анионов в растворе, содержащем только соли щелочных металлов и аммония.** Если при анализе катионов установлено, что отсутствуют катионы всех металлов, кроме щелочных, или приготовлена содовая вытяжка, то можно провести систематический анализ смеси анионов в таком растворе.

1. Определение реакции среды. Если среда кислая, то невозможно присутствие  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . В кислой среде одновременно не могут присутствовать  $\text{I}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{AsO}_3^{3-}$ . В перечисленных сочетаниях протекают реакции:



В щелочной среде могут присутствовать все анионы.

Если вещество содержит и другие катионы, кроме катионов щелочных металлов и аммония, то готовят содовую вытяжку. Отдельную порцию исследуемого раствора проверяют на присутствие  $\text{CO}_3^{2-}$  (§ 102).

Для приготовления содовой вытяжки 0,1 г вещества растирают в порошок и в микротигле смешивают с 0,4 г чистого безводного карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Добавляют 3 мл воды. Смесь нагревают, перемешивая ее стеклянной микропалочкой; доводят жидкость до кипения. Кипятят на слабом огне 5 мин, добавляя по каплям воду взамен испаряющейся. Полученную смесь раствора с осадком помещают в коническую центрифужную пробирку и отделяют осадок центрифугированием. Прозрачный центрифугат сливают. Осадок сохраняют для дополнительного исследования на анионы. В полученном прозрачном центрифугате проводят систематическое обнаружение анионов.

Если вещество — чистый раствор или раствор с осадком, то помещают 25 капель раствора в микротигель (сначала равномерно взмутив

осадок) и слегка подщелачивают, добавляя по каплям 3 н. раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . После этого вносят еще 25 капель 3 н. раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нагревают раствор до кипения, помешивая палочкой. Кипятят 5 мин, приливая по каплям воду по мере ее испарения.

Если исследуемое вещество малорастворимо и его приходится сплавлять (§ 110), то анионы обнаруживают в растворе, полученном после обработки плава водой.

Перед анализом на присутствие анионов содовую вытяжку нейтрализуют уксусной кислотой, чтобы удалить избыток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Небольшую часть центрифугата нейтрализуют  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в ней обнаруживают ацетат-ион  $\text{CO}_3\text{CH}_3^-$ .

2. Проверка окислительно-восстановительных свойств исследуемого раствора. К испытываемому раствору в нейтральной или слабокислой среде добавляют раствор  $\text{I}_2$  в  $\text{KI}$  ( $\text{KI}_3$ ). Если раствор обесцвечивается, то возможно присутствие анионов-восстановителей, например  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ . В другую порцию раствора вливают в слабокислой среде раствор  $\text{KI}$ . Если выделяется элементный иод, то возможно присутствие анионов-окислителей, например  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  (ионы  $\text{NO}_2^-$  проявляют также и свойства восстановителя).

3. Осаждение групповыми реагентами. Сначала берут пробу на присутствие отдельных групп анионов. В качестве групповых реагентов используют растворы  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

*Осаждение анионов 1-й группы.* К части исходного раствора, подкисленного 2 н.  $\text{HNO}_3$ , добавляют раствор  $\text{AgNO}_3$ . В осадок могут выпасть  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCNS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Сульфид серебра образуется при разложении тиосульфата серебра  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Если осадок не выделяется, то анионы 1-й аналитической группы отсутствуют. Если осадок выделяется, то его центрифугируют и промывают 2 раза водой. Центрифугат отбрасывают.

*Осаждение анионов 2-й, 3-й, 4-й групп.* а. К части испытываемого раствора; нагретого до  $60-70^\circ\text{C}$  и имеющего нейтральную или слабощелочную реакцию, добавляют несколько капель насыщенного раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Если выделяется осадок, то он может содержать  $\text{Sr}(\text{SO}_3)$ ,  $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ . Осадок центрифугируют. Центрифугат сохраняют для дальнейших испытаний. Осадок тщательно промывают холодной водой до полного удаления нитратов и роданидов. Промывные воды отбрасывают.

б. Если к первоначальному нейтральному или слабощелочному исследуемому раствору добавить раствор  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , то может выделиться осадок, содержащий  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{BO}_3)_2$ . Если осадок полностью не растворяется в 2 н.  $\text{HCl}$ , то нерастворившаяся часть может содержать  $\text{BaSO}_4$  и элементную серу вследствие разложения  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  кислотой. При систематическом ходе анализа осаждают нитратом бария после выделения осадка солей стронция. Для этого к полученному центрифугату, нагретому до  $60-70^\circ$ , добавляют 10—20 капель насыщенного раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Раствор с осадком оставляют стоять 1 ч. Этот осадок может содержать только  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{BO}_3)_2$ .

Раствор с осадком центрифугируют. Центрифугат сохраняют для дальнейших испытаний. Осадок промывают два раза холодной водой. Промывные воды отбрасывают.

4. Исследование осадка серебряных солей. Обнаружение тиосульфат-иона. Если окраска осадка быстро изменяется, проходя ряд различных оттенков от белого до черно-бурого, то присутствует ион  $S_2O_3^{2-}$ .

*Обнаружение роданид-иона.* Небольшую часть осадка помещают на крышку микротигля или в микрочашку, добавляют 3 капли  $H_2SO_4$  (1 : 4). Не перемешивая, вносят 2 капли  $FeCl_3$ . Появление розовой окраски характерно для иона  $SCN^-$ .

*Обнаружение хлорид-иона.* К оставшемуся осадку приливают 10 капель раствора аммиака, тщательно перемешивают и центрифугируют. Осадок сохраняют. Центрифугат сливают в пробирку и добавляют к нему по каплям 2 н.  $HNO_3$  до кислой реакции. Если появляется муть, растворимая в растворе аммиака, это указывает на присутствие иона  $Cl^-$ .

*Обнаружение бромид- и иодид-ионов.* К оставшемуся осадку добавляют 10 капель 2 н.  $H_2SO_4$  и несколько кусочков гранулированного цинка. Оставляют стоять 20 мин. Если присутствует роданид-ион, то восстановление цинком продолжают до полного удаления сероводорода, что контролируют свинцовой бумажкой. Раствор сливают в другую пробирку, вносят 5 капель хлороформа и по каплям — хлорную воду. При встряхивании слой хлороформа окрашивается в присутствии иона  $I^-$  в фиолетовый цвет ( $I_2$ ). При дальнейшем добавлении хлорной воды окраска исчезает вследствие окисления иода до иодат-иона, а затем, если присутствует ион  $Br^-$ , появляется желто-оранжевая окраска ( $Br_2$ ).

5. Исследование осадка стронциевых солей. *Обнаружение сульфит- и сульфат-ионов.* К части осадка в отдельной пробирке приливают 2 н.  $HCl$ . Быстро закрывают пробкой, снабженной газоотводной трубкой. Помещают пробирку в нагретую водяную баню. Выделяющийся газ пропускают в разбавленный раствор  $KMnO_4$ . Полное или частичное обесцвечивание раствора указывает на присутствие иона  $SO_3^{2-}$ . В другую пробирку помещают первоначальный раствор перманганата калия и сравнивают окраски в обеих пробирках. Наличие осадка, не растворимого в соляной кислоте, указывает на присутствие иона  $SO_4^{2-}$ .

Выделение двуокиси серы можно также доказать пробой на иодкрахмальную бумагу. К части осадка добавляют 2 н.  $HCl$  и над пробиркой держат иодкрахмальную бумагу. Появление синего пятна подтверждает выделение двуокиси серы.

*Обнаружение фосфат- и арсенит-ионов.* Испытание на фосфорную и мышьяковистую кислоты целесообразно проводить непосредственно в первоначальном растворе.

6. Исследование осадка бариевых солей. *Обнаружение тиосульфат-иона.* К осадку в центрифужной пробирке добавляют 10 капель 2 н.  $HCl$ , несколько капель  $KIO_3$  и прозрачный свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала. Помутнение раствора (выделе-

ние серы) с одновременным окрашиванием крахмала в синий цвет указывает на присутствие иона  $S_2O_3^{2-}$ .

*Обнаружение арсенат- и метаборат-ионов.* Осадок на их присутствие не исследуют (обнаружение производят в первоначальном растворе).

7. Осаждение анионов 3-й аналитической группы. К части первоначального раствора (10—20 капель) в нейтральной среде добавляют раствор магниезальной смеси до прекращения выделения осадка. Оставляют стоять 10—15 мин. Осадок может содержать фосфат- и арсенат-ионы.

Существует также и другой способ. Первоначальный раствор в азотнокислой среде (1 : 1) осаждают молибденовой жидкостью. Подогревают. Выделение желтого осадка указывает на присутствие ионов  $PO_4^{3-}$  и  $AsO_4^{3-}$ .

*Обнаружение арсенит-иона.* Если осадок, полученный после действия на раствор магниезальной смесью (см. выше), отцентрифугировать, то центрифугат содержит арсенит-ионы, не осаждаемые магниезальной смесью. К центрифугату приливают 2 н. HCl до кислой реакции. Пропускают сероводород. Выделение желтого осадка  $As_2S_3$  указывает на присутствие иона  $AsO_3^{3-}$ . Можно провести поверочные реакции (§ 72).

*Обнаружение арсенат-иона.* Осадок аммоний-магниев-фосфата и аммоний-магниев-арсената промывают в центрифужной пробирке два раза холодной водой, содержащей немного аммиака, и растворяют в нескольких каплях 2 н. HCl. Вносят по каплям 2 н.  $NH_4OH$  до щелочной реакции. Выделившийся осадок вновь центрифугируют и растворяют в нескольких каплях HCl (1 : 1). Раствор подогревают. Пропускают сероводород. Выпадение желтого осадка  $As_2S_5$  указывает на присутствие иона  $AsO_4^{3-}$ . Осадок центрифугируют и отбрасывают, а в центрифугате обнаруживают ион  $PO_4^{3-}$  после удаления сероводорода.

*Обнаружение фосфат-иона.* Центрифугат, полученный при обнаружении арсенат-иона, нагревают в микротигле до исчезновения запаха сероводорода, добавляют 10 капель  $HNO_3$  (1 : 2) и 5 капель молибденовой жидкости. Выделение желтого кристаллического осадка указывает на присутствие иона  $PO_4^{3-}$ .

8. Анализ анионов 4-й аналитической группы. Отдельные анионы 4-й аналитической группы обнаруживают в первоначальном растворе.

*Обнаружение борат-иона.* 5 капель первоначального раствора выпаривают в микротигле почти досуха, охлаждают на воздухе и смешивают с 2 каплями концентрированной  $H_2SO_4$ . Добавляют 10 капель метилового или этилового спирта. После перемешивания зажигают. Зеленая окраска пламени указывает на присутствие борат-иона. Если при добавлении концентрированной  $H_2SO_4$  выделяются бурые пары окислов азота, брома или йода, маскирующие зеленую окраску пламени, то раствор нагревают до прекращения выделения бурых паров, вновь добавляют 2 капли концентрированной  $H_2SO_4$ , затем спирт. Поджигают. Наблюдают окраску пламени.



Карбонат-ион обнаруживают непосредственно в первоначальном испытуемом веществе до приготовления содовой вытяжки.

9. Анализ анионов 5-й аналитической группы. *Обнаружение ацетат-иона.* 10 капель первоначального раствора выпаривают на водяной бане досуха. Прибавляют 5 капель этилового спирта и 5 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Перемешивают стеклянной палочкой. Если ощущается характерный запах уксусноэтилового эфира, то присутствует ион  $\text{CO}_2\text{CH}_3^-$ .

Можно также выпарить 10 капель испытуемого раствора в фарфоровой микрочашке на водяной бане, внести щепотку твердого гидросульфата натрия или калия и растереть микропестиком. В присутствии ацетат-иона ощущается запах уксусной кислоты. К части содовой вытяжки, нейтрализованной уксусной кислотой до нейтральной или очень слабой щелочной реакции, добавляют твердый  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  или твердый  $\text{Pb}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  (примерно около 0,1 г соли на 25 капель жидкости). Тщательно перемешивают. Выделяющийся осадок центрифугируют. Центрифугат отделяют и сохраняют для исследования. Осадок отбрасывают. Центрифугат упаривают до половины и проводят с ним испытания на нитриты и нитраты.

*Обнаружение нитритов и нитратов (окислителей).* На крышку микроигля помещают по 2 капли испытуемого раствора и сернокислого раствора дифениламина. Синяя окраска указывает на присутствие окислителей.

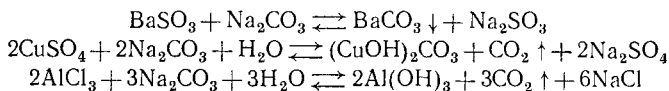
Сначала производят испытание на нитрат-ион. К 10 каплям испытуемого раствора приливают 2—3 капли 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1—2 капли 0,05 н. раствор  $\text{KMnO}_4$ . Если присутствует ион  $\text{NO}_3^-$ , то добавляемый перманганат калия обесцвечивается. От избыточной капли  $\text{KMnO}_4$  раствор окрашивается в слабо-розовый цвет. В другую полумикропробирку помещают то же число капель  $\text{KMnO}_4$  в смеси с 10 каплями дистиллированной воды и 3 каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сравнивают полученные окраски. Нитрит-ион можно также обнаружить по выделению бурых окислов азота при подкислении отдельной порции первоначального раствора уксусной кислотой. При обнаружении нитрит-иона в питьевой воде можно применить реакцию с 1-нафтиламином и *n*-сульфаниловой кислотой, так как анион азотной кислоты в этих условиях не мешает и не уменьшает чувствительности (§ 105).

Дальше производят испытание на нитрат-ион. К 3 каплям испытуемого раствора приливают 9 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3 капли раствора бруцина. Перемешивают стеклянной палочкой. В присутствии иона  $\text{NO}_3^-$  появляется ярко-розовое окрашивание, переходящее в золотистое. Если присутствует нитрит-ион, то его разрушают одним из способов, описанных в § 106, и обнаруживают нитрат-ион. Для этого к 5 каплям раствора добавляют 5 капель 30%-ного раствора щелочи и несколько кусочков металлического цинка или сплава Де-варда. Оставляют стоять на холоду 20 мин. Открытый конец полумикропробирки накрывают фильтровальной бумажкой, смоченной реактивом Неслера. Выделяющийся аммиак дает красно-коричневое пятно.

**Анализ смеси анионов в присутствии катионов тяжелых и цветных**



**металлов.** Если раствор, исследуемый на анионы, содержит катионы других металлов, кроме щелочных, то их удаляют, приготовляя содовую вытяжку. Удаляют катионы щелочноземельных, цветных и тяжелых металлов кипячением исследуемого раствора с содой. При этом анионы, входящие в состав исследуемого вещества, или остаются в растворе, или переходят в раствор из осадка в виде натриевых солей, а все другие катионы осаждаются в виде карбонатов или гидроокисей, например:



Некоторые галогениды серебра, а также фториды, сульфиды и фосфаты ряда металлов трудно разлагаются при кипячении с содой и практически не переходят в содовую вытяжку. Поэтому осадок, оставшийся после приготовления содовой вытяжки, нужно испытать на присутствие галогенидов, сульфидов и фосфатов. Если вещество содержит и другие катионы, то сначала обнаруживают в отдельной порции карбонат-ион, а затем готовят содовую вытяжку.

При приготовлении содовой вытяжки в раствор могут частично перейти ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ . Однако обнаружению анионов мешают только ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Их удаляют, нагревая раствор, нейтрализованный уксусной кислотой до слабощелочной реакции. Для создания определенной щелочности раствора добавляют еще несколько капель 2 н.  $\text{NaOH}$ . После нагревания выпадает осадок гидроокисей никеля и меди, который отделяют центрифугированием. Если нужно обнаружить ацетат-ион, то это необходимо сделать до введения уксусной кислоты.

Можно также испытуемый раствор, содержащий окрашенные ионы, например хроматы или перманганаты, восстановить, пропуская в подкисленный раствор сероводород. При этом  $\text{CrO}_4^{2-}$  переходит в  $\text{Cr}^{3+}$ , а  $\text{MnO}_4^-$  — в  $\text{Mn}^{2+}$  и выделяется элементарная сера. Если присутствуют арсениты, то выпадает желтый осадок  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Если присутствует арсенат-ион, то  $\text{As}_2\text{S}_5$  можно выделить только в сильноокислом растворе (6 н.  $\text{HCl}$ ).

**Обнаружение отдельных анионов.** Иодид-ион. К 5 каплям раствора добавляют по каплям хлорную воду и бензол. Выделяющийся иод окрашивает бензол в фиолетовый цвет.

**Роданид-ион.** В отсутствие иодид-иона роданид-ион можно обнаруживать непосредственно по реакции с  $\text{FeCl}_3$ . Иодид-ион мешает, окисляясь катионами  $\text{Fe}^{3+}$  до элементарного иода. Иодид-ион осаждают нитратом серебра. Полученный осадок  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$  обрабатывают смесью  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Тогда роданид-ион переходит в раствор, а в осадке остается  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{AgI}$ . Смесь центрифугируют. К центрифугату добавляют по каплям 2 н.  $\text{HCl}$  до кислой реакции. Раствор нагревают до полного разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и удаляют  $\text{H}_2\text{S}$ . Затем вносят  $\text{FeCl}_3$  для обнаружения роданид-иона. Не мешают хлорид- и бромид-ионы.

Можно также к первоначальному раствору прилить 5 капель хлороформа и несколько капель раствора  $\text{FeCl}_3$ , перемешать и дать отстояться. При совместном присутствии роданид- и иодид-ионов водный слой будет окрашен в красный цвет роданидом железа, а хлороформ — в фиолетовый цвет от элементарного иода.

Обнаружение хлоридов и бромидов в присутствии иодидов и роданидов. Иодиды и роданиды мешают обнаружению хлоридов и бромидов. Поэтому к 5 каплям испытуемого раствора добавляют 2 н.  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции и осаждают хлориды, бромиды, иодиды, роданиды раствором  $\text{AgNO}_3$ . Осадок центрифугируют и промывают. Центрифугат отбрасывают. Осадок обрабатывают раствором аммиака, в котором  $\text{AgI}$  не растворяется. Последний отделяют центрифугированием. Свободный от иодидов центрифугат обрабатывают 2 н.  $\text{HNO}_3$ . Выпавшие серебряные соли отделяют центрифугированием. Осадок подсушивают в фарфоровой чашке. Приливают к нему концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Нагревают 30 мин на водяной бане. При этом  $\text{AgSCN}$  разрушается, выделяя  $\text{CO}_2$  и окислы азота. Смесь  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  разбавляют водой и отделяют центрифугированием. Осадок промывают и обрабатывают раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  — в раствор переходит только  $\text{AgCl}$ , а  $\text{AgBr}$  остается в осадке. Ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  обнаруживают по § 89 и 90.

Обнаружение сульфат-иона. Если к испытуемому раствору добавить 2 капли растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{BaCl}_2$ , то выделяется белый мелкокристаллический осадок, не растворимый в минеральных кислотах. Сера, которая в этих условиях может выделиться из тиосульфата, имеет желтоватый цвет и по внешнему виду отличается от сульфата бария.

Обнаружение сульфид-, сульфит- и тиосульфат-ионов в их смеси. Предварительно осаждают сульфид-ион в виде желтого  $\text{CdS}$  карбонатом кадмия. Для обнаружения иона  $\text{S}^{2-}$  к капле щелочного исследуемого раствора добавляют каплю раствора нитропруссид натрия. Красно-фиолетовая окраска указывает на присутствие сульфид-иона. Тогда в 5 капель раствора всыпают немного порошка  $\text{CdCO}_3$ . Взбалтывают. Выделяющийся осадок центрифугируют. Проверяют центрифугат на полноту осаждения, унося каплю нитропруссид натрия. Промытый осадок  $\text{CdS}$  обрабатывают 3 каплями 2 н.  $\text{HCl}$ . Вливают каплю раствора  $\text{CuSO}_4$ . Образуется черный осадок  $\text{CuS}$ .

Центрифугат исследуют на сульфит- и тиосульфат-ионы. Если 2 капли центрифугата подкислить 2 каплями 2 н.  $\text{HCl}$ , то образование белой или желтоватой мути серы указывает на присутствие иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Если этот ион отсутствует, то  $\text{SO}_3^{2-}$  обнаруживают по обесцвечиванию синего иодкрахмального раствора. В присутствии тиосульфат-иона сульфит-ион осаждают в виде  $\text{SrSO}_3$  раствором  $\text{SrCl}_2$  или  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Раствору с осадком дают постоять 10 мин для полного осаждения. Отделяют его центрифугированием. Три раза промывают водой для полного удаления тиосульфат-ионов. Центрифугат отбрасывают. Осадок обрабатывают 2 н.  $\text{HCl}$ . Обнаруживают ион  $\text{SO}_3^{2-}$  по выделению  $\text{SO}_2$  и по обесцвечиванию иодкрахмального раствора.

## § 109. Предварительные испытания

Предварительные испытания позволяют сделать заключение о присутствии химических элементов или соединений в исследуемом образце еще до выполнения систематического анализа. Это облегчает выбор хода анализа. К числу предварительных испытаний относятся:

1) органолептическая оценка, позволяющая установить, является ли исследуемое вещество твердым или жидким (исследование газов не входит в наш курс), определить его цвет, однородность состава, форму кристаллов, которая исследуется также и под микроскопом, запах (на вкус не следует пробовать ввиду возможной ядовитости исследуемого вещества);

2) нагревание в сухой тугоплавкой пробирке;

3) окрашивание бесцветного пламени горелки;

4) испытание на растворимость в воде, разбавленных и концентрированных кислотах, определение кислотности раствора;

5) некоторые индивидуальные реакции.

Предварительные испытания помогают выбрать наилучший растворитель для исследуемого вещества, правильно провести дальнейший ход анализа и сделать правильное заключение о характере анализируемого вещества.

Предварительные испытания в полумикроанализе. Так как в полумикроанализе работают со значительно меньшим количеством вещества, чем в макроанализе, то и предварительные испытания производят в посуде уменьшенного размера. Это требует тщательности и аккуратности выполнения. Прежде всего необходимо исследовать образец с помощью лупы. Однородность или неоднородность частиц образца можно заметить под микроскопом. Однако исследование под микроскопом надо сочетать с исследованием при помощи лупы и рассмотрением невооруженным глазом. При очень сильном увеличении окраска различных частиц менее заметна. Микроскоп позволяет наиболее точно уловить форму и оценить величину отдельных частиц, особенно мелких. Если имеются частицы разного цвета и разной кристаллической формы, то это указывает на наличие механической смеси нескольких веществ. Например, синие кристаллы пентагидрат-сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  легко отличить от светло-зеленых кристаллов гептагидрат-сульфата железа (II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , розовых кристаллов солей кобальта или бесцветных характерной формы кристаллов алюмокалиевых квасцов.

Никаких окончательных заключений на основании таких наблюдений делать, конечно, нельзя. Но они позволяют более сознательно выполнять систематический качественный полумикроанализ. Если образец представляет собой однородную жидкость, то необходимо отметить ее консистенцию, цвет и реакцию по индикатору (лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин). Несколько капель исследуемой

жидкости нужно выпарить досуха, чтобы выяснить, остается ли сухой остаток, или она испаряется без остатка, или разлагается при нагревании. Если жидкость содержит осадок, то предварительное исследование проводят отдельно как с жидкостью, так и с осадком, отметив цвет и форму частиц осадка.

Допустим, вещество частично летуче. В этом случае могут выделяться разнообразные пары и газы. Выделяющуюся воду, которая конденсируется в верхней холодной части запаянной трубки, испытывают на индикатор (лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин). Щелочная реакция указывает на присутствие в воде аммонийных солей, которые разлагаются с выделением газообразного аммиака, растворяющегося затем в конденсирующейся воде. Кислая реакция указывает на присутствие легкоразлагаемых солей сильных кислот, а также фторидов. В последнем случае стекло пробирки сильно разъедается. Для испытания на присутствие органических веществ рекомендуется поместить вещества в микротигель, добавить каплю концентрированной  $H_2SO_4$  и осторожно нагреть. Обугливание пробы указывает на присутствие органических веществ (табл. 48).

Далее проверяют окрашивание бесцветного пламени газовой или спиртовой горелки. Немного сухого порошка испытуемого вещества смачивают каплей  $HCl$ , вносят на ушке чистой платиновой проволоки в бесцветное пламя горелки и наблюдают окрашивание пламени. Если пламя окрашено в интенсивный желтый цвет, свойственный натрию, то может маскироваться окраска других ионов. В этом случае пламя рассматривают через светофильтр (индиговую призму, сине-зеленое или синее стекло). Индиговая призма — стеклянный флакон, наполненный водным раствором сине-зеленого органического красителя

Таблица 48

Продукты разложения и химический состав исследуемого вещества

Выделяющееся вещество	Химический состав разлагающегося вещества
Кислород $O_2$	Перекиси; нитраты; хлориды; нодаты; окислы ртути
Вода $H_2O$	Вещества, содержащие кристаллизационную воду: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; гидрофосфаты; $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и другие органические вещества; аммонийные соли оксикислот
Двуокись углерода $CO_2$	Карбонаты и органические вещества, кроме карбонатов щелочных металлов
Сера S	Многие сульфиды и тиосульфаты
Хлор $Cl_2$	Хлориды железа, меди, золота, платины и др.
Мышьяк As	Арсениты и арсенаты в присутствии органических веществ
Иод $I_2$	Иодиды в присутствии окислителей
Углерод, окись углерода CO, двуокись углерода $CO_2$ , продукты разложения (сухой перегонки) органических веществ	Органические соединения

индиго. Лучше, если флакон сужен в одну сторону, так как это позволяет наблюдать пламя через слой окрашенной жидкости разной толщины. Раствор индиго или синее стекло поглощают желтые лучи. Вместо платиновой проволоки можно пользоваться нихромовой проволокой или прокаленным графитовым стержнем.

Для испытания на окрашивание пламени берут проволоку длиной 60 мм, диаметром 0,3 мм. Один конец ее сгибают в петлю диаметром 2—3 мм, другой конец впаивают в стеклянную палочку, которая служит ручкой. Проволока должна быть хорошо очищена многократным прокаливанием в наиболее горячей части несветящегося пламени горелки. Прокаливание чередуют с опусканием конца проволоки в концентрированную соляную кислоту. Признаком полной чистоты проволоки служит отсутствие малейшей окраски при внесении ее в пламя. Если пламя остается желтым, то надо сменить соляную кислоту, применяемую для очистки проволоки. В соляную кислоту нужно погружать только нижнюю часть проволоки на глубину не более 1 см, иначе горячее стекло, в которое впаяна проволока, может растрескаться. Проволоку хранят погруженной в пробирку, содержащую концентрированную соляную кислоту.

Различные ионы окрашивают пламя горелки в следующие цвета:

Карминово-красный . . . . .	$\text{Sr}^{2+} + \text{Li}^{+}$
Кирпично-красный . . . . .	$\text{Ca}^{2+}$
Желтый . . . . .	$\text{Na}^{+}$
Желто-зеленый . . . . .	$\text{Ba}^{2+}$
Зеленый . . . . .	$\text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+} \quad \text{Tl}^{3+}$
Сине-зеленый . . . . .	$\text{Te}$
Светло-голубой . . . . .	$\text{As}, \text{Sb}, \text{Pb}^{2+}$
Ярко-голубой . . . . .	$\text{Cu}, \text{Se}$
Фиолетовый . . . . .	$\text{K}^{+}, \text{Rb}^{+} \text{ или } \text{Cs}^{+}$

## § 110. Подготовка вещества к анализу

Прежде всего выясняют растворимость образца в воде. Для этого 5 мг его помещают в полумикропробирку и приливают 1 мл воды. Несколько минут взбалтывают. Если вещество не растворяется в холодной воде, то пробирку помещают в кипящую водяную баню. Окраска полученного раствора указывает на возможное присутствие солей хрома (III), железа (III), железа (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II). Желтая или светло-оранжевая окраска присуща хроматам, бихроматам, гексацианоферриатам, растворимым тиосолям мышьяка, сурьмы и олова.

Устанавливают реакцию полученного водного раствора. Щелочная реакция указывает на присутствие или свободных оснований, или же солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой: боратов, карбонатов, силикатов, фосфатов, сульфидов, цианидов и арсенитов. Кислая реакция указывает на присутствие свободных кислот или кислых солей, например  $\text{KHSO}_4$ , и солей слабых оснований и сильных кислот, например  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В кислых растворах не могут содержаться карбонаты и тиосульфаты.

Если вещество полностью или частично не растворяется в воде, то испытывают растворение его в кислотах и щелочах. Для этого используют вещество, находящееся в этой же пробирке. Сливают воду с нерастворившегося осадка или центрифугируют его. Осадок обрабатывают 5 каплями 6 н.  $\text{HCl}$  вначале при комнатной температуре, а затем и при нагревании на водяной бане. При этом наблюдается выделение газов, если присутствуют вещества, могущие их выделить. Если вещество нерастворимо, то в другой пробирке 2 мг исследуемого образца обрабатывают 5 каплями концентрированной  $\text{HCl}$  — тоже сначала на холоду, затем при нагревании.

Ценные наблюдения может дать испытание раствором 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для этого 3 мг сухого испытуемого вещества обливают несколькими каплями разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и наблюдают, что происходит на холоду и при нагревании (табл. 49). Если затем подействовать концентриро-

Таблица 49

Действие на вещества разбавленной серной кислоты

Выделяющийся газ	Свойства	Присутствующие анионы
Двуокись углерода $\text{CO}_2$	Вызывает помутнение капли известковой или баритовой воды	$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$
Двуокись серы $\text{SO}_2$	Запах горящей серы. Вызывает помутнение баритовой воды	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (в последнем случае одновременно выделяется сера)
Двуокись азота $\text{NO}_2$	Острый запах окислов азота. Красно-бурые пары	$\text{NO}_2^-$
Пары уксусной кислоты $\text{HCO}_2\text{CH}_3$	Острый запах уксуса	$\text{CO}_2\text{CH}_3^-$
Цианистый водород — $\text{HCN}$	Запах горьких миндалей (весьма ядовит!)	$\text{CN}^-$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (последние два при продолжительном кипячении с разбавленной $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
Сероводород $\text{H}_2\text{S}$	Запах тухлых яиц. Бу-мажка, смоченная раствором ацетата свинца или плюмбита натрия, чернеет	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в присутствии свободных металлов
Элементный бром $\text{Br}_2$	Острый своеобразный запах. Красно-бурые пары	$\text{Br}^-$ (в присутствии окислителей)
Элементный иод $\text{I}_2$	Своеобразный запах. Фиолетовые пары	$\text{I}^-$

ванной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то можно сделать ряд дополнительных наблюдений (табл. 50). При этом концентрированная кислота должна действовать на ту же порцию вещества, которая была предварительно обработана разбавленной кислотой. И разбавленную и концентрированную кислоту прибавляют только по каплям, так как в большом объеме раствора трудно наблюдать характерные явления.

## Действие на вещества концентрированной серной кислоты

Выделяющийся газ	Свойства	Присутствующие анионы
Оксид углерода CO	Без запаха. При зажигании горит синим пламенем	$\text{CN}^-$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
Оксид и диоксид углерода CO и CO <sub>2</sub>	Помутнение капли известковой воды	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Диоксид азота NO <sub>2</sub>	Красно-бурые пары с острым запахом окислов азота	$\text{NO}_3^-$
Кислород O <sub>2</sub>	Без запаха. Тлеющая лучина вспыхивает в нем	$\text{MnO}_4^-$ , $\text{ClO}^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , перекиси
Диоксид серы SO <sub>2</sub>	Запах горящей серы. Помутнение баритовой воды	$\text{S}^{2-}$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ и органические вещества (разложение концентрированной серной кислоты) *
Диоксид серы и оксид углерода SO <sub>2</sub> и CO	Помутнение баритовой воды. Одновременно обугливается	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$
Диоксид хлора ClO <sub>2</sub>	Темно-желтые пары с острым запахом, могут взрываться	$\text{ClO}_3^-$
Фтористый водород H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Удушливый газ, разъедает стекло стенок пробирки	$\text{F}^-$
Четырехфтористый кремний SiF <sub>4</sub>	Удушливый газ, вызывает помутнение капли воды	$\text{F}^-$ (в присутствии SiO <sub>2</sub> )
Хлористый водород HCl бромистый водород HBr, элементный бром Br <sub>2</sub>	Удушливый газ. Капля AgNO <sub>3</sub> покрывается белым налетом AgCl. Вокруг палочки, смоченной NH <sub>4</sub> OH, образуется белый дым	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$
Сероводород H <sub>2</sub> S	Запах тухлых яиц. Бумажка, смоченная раствором Pb (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> или Na <sub>2</sub> PbO <sub>3</sub> , чернеет	$\text{S}^{2-}$ *
Элементный хлор Cl <sub>2</sub>	Желто-зеленый удушливый газ	$\text{Cl}^-$ в присутствии окислителей $\text{ClO}_3^-$ при разложении ClO <sub>2</sub>
Хлористый хромил CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Красно-бурые пары со своеобразным удушливым запахом	$\text{Cl}^-$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Элементный бром Br <sub>2</sub>	Красно-бурые пары с острым запахом	$\text{Br}^-$
Элементный йод I <sub>2</sub>	Фиолетовые пары с запахом иода	$\text{I}^-$

\* Аналогичное действие производят металлы и иодиды металлов.



Работая с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соблюдают осторожность, так как можно получить сильные ожоги, а также испортить одежду. При действии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на неизвестное вещество может разбрызгаться кислота, так как, например, хлораты разлагаются со взрывом (бертолетова соль  $\text{KClO}_3$ ).

Не растворимые в кислотах вещества нужно испытать на растворимость в 2 н. растворе  $\text{NaOH}$ .

Далее испытывают растворимость в разбавленной и концентрированной  $\text{HNO}_3$ , наконец, в царской водке или в смеси Комаровского ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Большинство исследуемых веществ растворяется или в воде, или в  $\text{HCl}$ , или в  $\text{HNO}_3$ . Пользоваться более энергичными растворителями приходится в редких случаях. В кислотах не растворяются оксид сурьмы (III)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , дисульфид олова  $\text{SnS}_2$  и берлинская лазурь  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Они растворяются только после продолжительной обработки в царской водке или в смеси Комаровского.

Не растворяются в царской водке хлорид, бромид, иодид и цианид серебра, сульфаты стронция, бария и свинца, фторид кальция, сплавленный хромат свинца, окись алюминия, окись хрома, двуокись олова, двуокись кремния, элементные углерод и кремний, карборунд и многие силикаты. Чтобы перевести в раствор, их разлагают. Из числа веществ, встречающихся в качественном анализе, в органических растворителях (например, в диэтиловом эфире, этиловом спирте, хлороформе, бензоле, сероуглероде, четыреххлористом углероде) растворимы элементные бром и иод. Аморфная сера не растворяется в сероуглероде. Моноклинная сера растворяется в сероуглероде, а ромбическая сера — в сероуглероде и толуоле. Желтый фосфор хорошо растворим в сероуглероде и бензоле, а красный фосфор не растворим в растворе аммиака, эфире, спирте и сероуглероде.

В ходе анализа приходится переводить в раствор труднорастворимые вещества. Не растворимые в воде и кислотах вещества (фториды, силикаты и сульфаты) сплавляют с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или со смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Сплавлять удобно в ушке платиновой или нихромовой проволоки, вплавленной в стеклянную палочку.

Для сплавления берут 20 мг вещества и тщательно перемешивают с 0,1 г безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или безводного  $\text{KNaCO}_3$ . Можно также взять смесь равных частей безводных карбонатов натрия и калия. Применение карбонатов снижает температуру плавления получаемого плава. Горячим концом платиновой проволоки захватывают часть приготовленной смеси и вносят ее в несветящееся пламя горелки, осторожно нагревая до полного расплавления. После прекращения выделения  $\text{CO}_2$  нагревают еще 3 мин. Затем стряхивают горячую жидкую массу в фарфоровую микрочашку. Ушком проволоки захватывают новое количество приготовленной смеси и опять повторяют сплавление до использования всей приготовленной смеси. Собранный в микрочашке плав измельчают в ступке, переносят в полумикропробирку, добавляя 15 капель воды и нагревают на кипящей водяной бане до растворения.

Труднорастворимые окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и другие

сплавляют с  $\text{NaHSO}_4$  или с  $\text{KHSO}_4$ , или с пиросульфатом калия. Около 20 мг хорошо измельченной окиси помещают в пробирку или микро-тигель. Добавляют 0,2 г одной из этих солей. Полученную смесь нагревают 15 мин, постепенно повышая температуру до слабо-красного каления ( $\approx 700^\circ \text{C}$ ), пока не получится совершенно прозрачная жидкость. Если расплавленная масса затвердеет, после охлаждения добавляют 3 капли концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и вновь повторяют сплавление. Остывший плав растворяют при нагревании в воде. Можно влить несколько капель концентрированной  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если плав не растворяется в воде, то вещество содержит или кремниевую кислоту  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , или силикаты, а также двуокись олова и сульфаты стронция, бария и свинца.

Соединения сурьмы и висмута при растворении плава в воде гидролизуются и образуется осадок. Добавление  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  предотвращает гидролиз. При действии  $\text{HCl}$  может выделяться осадок  $\text{AgCl}$ , однако он растворим в  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Рекомендуется также сплавление с  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Сплавляют в железных, никелевых или серебряных тиглях. При этом необходимо учитывать возможное загрязнение конечного продукта металлами, входящими в состав вещества тигля.  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{O}_2$  рекомендуется брать в количестве, превышающем в 5—10 раз массу пробы. Нерастворимые галогенидные соединения серебра сначала нагревают до плавления, а затем охлаждают плав и обливают его разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После этого погружают в раствор кусочек цинка с таким расчетом, чтобы он соприкасался с исследуемым веществом. Через некоторое время полученную жидкость сливают с осадка и исследуют на присутствие  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Нерастворившийся остаток промывают водой и растворяют выделившееся серебро в разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

# Часть третья

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### Глава X

#### СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

#### § 111. Задачи и методы количественного химического анализа

Задача количественного анализа — возможно точнее определить количественное содержание химических элементов или соединений в исследуемом веществе или смеси веществ.

Методы количественного анализа применяются при решении различных задач. Например, бывает нужно установить количественное содержание всех химических элементов в исследуемом веществе или же основных ингредиентов (составных частей), или только примесей. Иногда важно выяснить количественные соотношения химических соединений, например, как распределяется железо между его гидроксидом и карбонатом.

Современный уровень химической науки позволяет решать эти задачи разными методами. К ним относятся гравиметрический (весовой), титриметрический (объемный), газовый, физико-химический методы и др. Широко распространенные физико-химические методы анализа \* позволили значительно сократить продолжительность анализа и увеличить точность определений. Некоторые методы, например спектральный, полярографический, позволяют одновременно получить сведения о качественном и количественном составе исследуемого образца.

Гравиметрический анализ основан на выделении осадка и получении так называемой весовой формы определенного химического состава.

Титриметрический анализ основан на титровании, представляющем добавление раствора какого-либо химического вещества известной концентрации к раствору другого вещества неизвестной концентрации, но реагирующего с добавляемым веществом в эквивалентных количествах. По объему добавляемого раствора известной концентрации и объему титруемого раствора вычисляют концентрацию последнего.

В табл. 51 дана классификация методов количественного анализа, предложенная А. И. Бусевым. Сущность указанных в таблице методов кратко изложена в соответствующих разделах учебника.

---

\* Методы физико-химического анализа подробно описаны в четвертой части.

## Классификация методов количественного анализа по А. И. Бусеву

Измеряемая физическая величина (свойство)	Методы анализа	Количество вещества, доступное определению
Масса. Вес	Гравиметрические (весовые)	Макро-, микро- и ультрамикроколичества
Объем	Масс-спектральные Титриметрические. Газоволюмометрические	Микроколичества Макро-, микро- и ультрамикроколичества
Плотность	Объемно-седиментометрические (по объему осадка) Денситометрические	Макро-, микро- и субмикроколичества Макро- и микроколичества
Поглощение и испускание ИК лучей (колебания молекул)	Инфракрасная спектроскопия. Комбинационное рассеяние	Макро- и микроколичества
Поглощение и испускание видимых, УФ и рентгеновских лучей (колебания атомов)	Визуальная, УФ и рентгеноноскопия. Фотометрия пламени	Полумикро- и микроколичества Микро- и полумикроколичества
Рассеяние света	Фотометрия (колориметрия и спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия) Флуорометрия, измерение люминесценции и хемилюминесценции	Полумикро- и микроколичества Микроколичества
Показатель преломления	Рефрактометрические и интерферометрические	Макроколичества
Вращение плоскости поляризации	Поляриметрические	Макроколичества
Сила диффузионного тока при восстановлении или окислении на электроде	Амперометрические (полярографические)	Полумикро- и микроколичества
Количество электричества для электродной реакции	Кулонометрические	Микро- и субмикроколичества
Электродный потенциал	Потенциометрические	Макро- и микроколичества
Электропроводность	Кондуктометрические. Высокочастотное титрование	Макро- и микроколичества
Диэлектрическая проницаемость	Диэлометрические	Микроколичества
Радиоактивность	Метод радиоактивных индикаторов Метод изотопного разбавления Радиоактивационные Радиометрические Фотонейтронные	Макро-, микро- и субмикроколичества Микро-, субмикроколичества Макро- и микроколичества
Скорость реакции	Кинетические. Хронометрические	Макро- и микроколичества
Тепловой эффект реакции	Термометрические. Дифференциальный термический анализ	Макроколичества

Примечание. Макроколичества (грамм-метод) — от 1 до 10 г. Полумикрометод (сантиграмм-метод) — от 0,05 до 0,5 г. Микрометод (миллиграмм-метод) — от 0,001 до  $10^{-6}$  г. Субмикрометод (нанограмм-метод) — от  $10^{-9}$  до  $10^{-12}$  г.

В аналитической химии для получения надежных результатов количественного анализа производят предварительное разделение сложных смесей различных компонентов, из которых может состоять анализируемый образец. Таким путем также освобождают определяемые компоненты от мешающих анализу примесей.

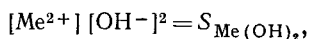
Количественные разделения можно производить химическими или физическими методами (табл. 52). К числу химических методов относятся фракционное осаждение, соосаждение на коллекторах, применение органических реагентов-осадителей, электрохимическое разделение (электролиз на ртутном катоде и внутренний электролиз), хроматографическое разделение, например путем ионообменной хроматографии. К числу физических методов относятся экстракция при помощи органических растворителей, возгонка (сублимация), дистилляция (отгонка летучих компонентов).

Методы фракционного осаждения применяют при разделении гидроксидов металлов. Предварительно устанавливают определенное значение pH раствора, оптимальное для выпадения данной гидроксиды. Этого можно достигнуть, добавляя буферный раствор или малорастворимую гидроксиды, или малорастворимую соль слабой кислоты. Разделяют и в щелочной среде гидроксиды натрия. Примером фракционного осаждения служит выделение сульфидов в аммиачной среде или из буферированного раствора. Разделять можно также, используя реакции окисления — восстановления и реакции комплексообразования.

Дистилляцию (отгонку) применяют для летучих соединений и для соединений, которые можно перевести в летучие (соединения мышьяка, фтористый водород, двуокись углерода и др.). Сублимацию (возгонку) применяют, если вещество улетучивается при сравнительно низкой температуре, например хлорное железо в токе хлористого водорода.

Анализируемый образец может содержать несколько компонентов, подлежащих количественному определению (каждый из которых нужно предварительно количественно разделить), или главный компонент (который нужно предварительно также отделить от примесей, прежде чем можно будет определить его количественное содержание и состав). Примеси, подлежащие определению, могут присутствовать в макроколичествах (больше 0,1 %) или в микроколичествах (меньше 0,01 %), или следов ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  %).

Наиболее часто в количественном анализе надо разделить гидроксиды. В этих случаях наблюдается равновесие осадка с маточным раствором, из которого он выпадает. Например, для гидроксиды Me(OH)<sub>2</sub> можно написать:



где  $S_{\text{Me(OH)}_2}$  — растворимость гидроксиды металла.

Система, состоящая из гидроксиды металла и раствора его соли, проявляет буферное действие:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{S_{\text{Me(OH)}_2}}{[\text{Me}^{2+}]}} \quad , \quad [\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{\frac{[\text{Me}^{2+}]}{S_{\text{Me(OH)}_2}}}.$$

## Методы количественного разделения компонентов анализируемых смесей

Метод	Примеры
-------	---------

## Химические методы

Фракционное осаждение основано на разделении веществ, обладающих различной растворимостью

Соосаждение на коллекторах для отделения малых количеств определяемого вещества, содержащегося в основном компоненте

Органические реагенты, применяемые для осаждения различных элементов из очень сложных смесей

Электрохимическое разделение путем осаждения металла, окиси или соли на поверхности электрода: а) электролиз на ртутном катоде; б) внутренний электролиз

Хроматографическое разделение — ионообменная хроматография на катионите или анионите

Из смеси ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  растворимой солью серебра сначала осаждается  $\text{AgI}$  ( $L_p = 10^{-16}$ ), затем  $\text{AgCl}$  ( $L_p = 10^{-10}$ )

Образование осадка  $\text{CuS}$  используют как коллектор для соосаждения  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Сульфид свинца используют для соосаждения  $\text{Cu}^{2+}$

Выделение катионов  $\text{Ni}^{2+}$  диметилглиоксимом из смеси со многими другими катионами

Выделение Fe, Co, Ni, Cu, Zn на ртутном катоде при постоянной силе тока. Селективность метода повышается при электролизе с контролируемой величиной потенциала

а. Отделение катионов от анионов — вытеснение катионов гидроксония катионом соли  $\text{Me}^+\text{A}^-$ , например для  $\text{PbCl}_2$  на катионите КУ-2.

б. Отделение из той же соли иона  $\text{Cl}^-$  на анионите АВ-17.

в. Выделение малых количеств катионов и анионов при обессоливании воды (КУ-2 + АВ-17 + активированный уголь).

г. Разделение катионов металлов или анионов кислот друг от друга на катионитах или анионитах.

д. Концентрирование ионов микропримесей из растворов, например, золота из морской воды, серебра из отходов производств и сточных вод

## Физические методы

Экстракция при помощи органических растворителей: а) из твердых веществ, б) из растворов

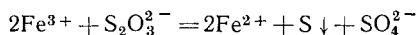
а. Выделение  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  абсолютным спиртом из смеси твердых безводных  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Затем смесь  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  переводят выпариванием с концентрированной  $\text{HCl}$  в твердые безводные хлориды. Извлекают  $\text{SrCl}_2$  абсолютным спиртом.  $\text{BaCl}_2$  в этих условиях не растворяется.

б. Железо в виде комплекса  $\text{H}[\text{FeCl}_4]$  отделяют от катионов других элементов, извлекая  $\text{Fe}^{3+}$  этиловым эфиром из водного раствора смеси катионов

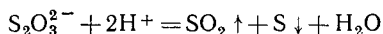
Метод	Примеры
Возгонка (сублимация)	а. Отделение $\text{HgCl}_2$ от $\text{AgCl}$ возгонкой. б. Очистка твердого $\text{I}_2$ от посторонних примесей возгонкой
Дистилляция (отгонка летучих компонентов)	а. Отделение бора в виде летучих эфиров борной кислоты. б. Отделение мышьяка в виде $\text{AsCl}_3$ (т. кип. $130,6^\circ\text{C}$ ) от смеси с нелетучими компонентами

Прибавление кислоты или щелочи изменяет концентрацию катионов металла в растворе и изменяет  $[\text{H}^+]$ . Стократное уменьшение  $[\text{Me}^{2+}]$  соответствует по формуле десятикратному уменьшению  $[\text{H}^+]$ . По величине  $L_p$  гидроокиси, пользуясь этой формулой, можно вычислить, при каком pH осаждение гидроокиси будет количественным.

Количественно разделить алюминий и железо можно тиосульфат-ионом:



Гидроокись железа (II) — более сильное основание, чем гидроокись алюминия, поэтому не осаждается при  $\text{pH} < 6$ , а гидроокись алюминия осаждается. Так отделяют железо от алюминия. Избыток тиосульфата удаляют, разлагая его кипячением:



Алюминий количественно осаждается в смеси с серой; после центрифугирования, промывания и прокаливания определяется в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Применение органических осадителей в целях разделения имеет ряд преимуществ: 1) можно выделять один компонент из очень сложной смеси; 2) осадки хорошо фильтруются или центрифугируются и промываются; 3) получаемые соединения имеют большой молекулярный вес, что повышает точность анализа; 4) осадки содержат мало примесей.



**§ 112. Допустимая точность результатов количественного анализа.  
Допустимая ошибка определения. Вычисление ошибок**

Точностью результата анализа называют его воспроизводимость. Правильностью результата анализа называют его близость к истинной величине.

Окончательный результат количественного определения выражается числом, указывающим содержание определяемого компонента в образце исследуемого вещества. Этот результат обычно получают не путем непосредственного измерения, а после нескольких химических операций, следующих одна за другой (растворение, осаждение, фильтрование, сушка, прокаливание и др.), что, конечно, сильно влияет на точность получаемого результата.

Ошибку может вызвать и неправильный отбор средней пробы исследуемого вещества. Как известно, в анализе получаются величины, измеряемые с некоторыми ошибками. Их называют погрешностями определения. Если погрешности одинаковы по величине и противоположны по знаку, то ошибка исключается.

Ошибки подразделяют на систематические, случайные и грубые. Грубые ошибки зависят от неверных отсчетов и недостаточной тщательности в работе. Величины, полученные с грубыми ошибками, отбрасывают. Систематические ошибки зависят от постоянно действующих причин и повторяются при всех отсчетах. К ним относятся ошибки инструмента, например весов, бюретки, пипетки, индивидуальные ошибки наблюдателя, ошибки принятого метода определения и др. Случайные ошибки определяются случайными причинами, помехами и зависят от несовершенства приборов и органов чувств наблюдателя. Теория ошибок позволяет уменьшить влияние случайных ошибок на окончательный результат измерений и довольно точно установить возможную ошибку.

На приборах можно производить прямые и косвенные измерения. При прямом измерении экспериментатор сразу получает числовое значение измеряемой величины. Например, при отсчете по шкале бюретки находят объем раствора в миллилитрах; по отсчету на шкале барабана фотоколориметра находят оптическую плотность. Измеренная величина может включать случайную ошибку. Косвенным называют измерение, на основании которого вычисляют новую величину по определенной формуле. Вычисленная величина — функция непосредственно измеренной величины.

Для оценки точности прямых измерений (имеющих приблизительно одинаковую точность) вычисляют следующие величины: среднее арифметическое  $\bar{x}$ , среднюю квадратичную ошибку  $S$ , среднюю квадратичную ошибку среднего арифметического  $S_{\bar{x}}$ , коэффициент нормированных отклонений  $t_{\alpha, K}$ , интервальное значение  $a$  измеряемой величины.

Среднее арифметическое значение вычисляют по результатам отдельных измерений

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i,$$

где  $n$  — число измерений;  $x_i$  — отдельное измерение.

Вычисленная величина  $\bar{x}$  рассматривается как приближенное значение действительной величины  $a$  (интервальное значение действительной величины), поэтому пишут  $a \approx \bar{x}$ .

Среднюю квадратичную ошибку отдельного измерения, или стандартное отклонение, находят по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

Эта величина характеризует воспроизводимость метода. Чем меньше  $S$ , тем больше воспроизводимость метода.

Можно найти среднюю квадратичную ошибку среднего арифметического по формуле

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

Коэффициент нормированных отклонений зависит от  $n$  (число измерений) и от  $\alpha$  (доверительная вероятность, или надежность). Надежность — доля случаев, в которых среднее арифметическое (при числе определений  $n$ ) лежит в определенных пределах. Чаще всего пользуются надежностью 0,95, более редко 0,99 и 0,999.

Зная коэффициент нормированных отклонений, можно вычислить вероятное квадратичное отклонение среднего арифметического:

$$\epsilon_a = |\bar{x} - a| = t_{\alpha, K} S_{\bar{x}}.$$

Полученная величина  $\epsilon_a$  называется еще доверительным интервалом. Таким образом, наиболее вероятно значение  $a = \bar{x} \pm \epsilon_a$ . Например, при титровании кислоты средняя арифметическая 21,32 мл. Доверительный интервал среднего арифметического равен

$$3,182 \cdot 1,56 \cdot 10^{-2} = 4,96 \cdot 10^{-2} \approx 0,05.$$

Число 3,182 находят по специальной таблице коэффициентов нормированных отклонений при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$  и  $K = n - 1$ , где  $n$  — число измерений. Если  $n = 4$ , то  $K = 4 - 1 = 3$ . Число  $1,56 \cdot 10^{-2}$  — средняя квадратичная ошибка среднего арифметического.

Процентная относительная ошибка при  $\alpha = 0,95$  равна  $\frac{\epsilon_{0,95} \cdot 100\%}{\bar{x}}$ .

Величину  $\alpha$  при различных  $K = n - 1$  (число степеней свободы) можно найти в справочниках. В окончательном результате вычислений обычно погрешность имеет одну или две значащих цифры, а число, выра-

жающее среднее значение измеряемой величины, оканчивается разрядом, которым начинается погрешность. Например:  $a = 25,35 \pm 0,05$  мл при  $n=4$  и надежности  $\alpha=0,95$ .

Таким образом, истинное (интервальное) значение, например, объема кислоты, расходуемой на титрование, находится в пределах  $25,30 < a < 25,40$  с вероятностью 95%. Отдельные результаты измерений не должны отличаться друг от друга больше чем на  $\varepsilon_{\alpha} \sqrt{2}$ ; все большие величины — грубые ошибки и должны быть отброшены.

В косвенных измерениях полученная величина есть функция нескольких измеряемых величин:  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ . Каждая из этих величин  $x_i$  имеет свою ошибку. Эти ошибки различно влияют на ошибку результата.

С подробностями вычисления ошибок результатов косвенных измерений можно ознакомиться в специальных руководствах по физико-химическим инструментальным методам анализа.

Каждому методу анализа присущи свои ошибки, которые могут отсутствовать в других методах. Например, ошибки, связанные с потерей вещества при прокаливании, наблюдаются в гравиметрическом анализе, но их нет в титриметрическом анализе. Ошибки, связанные с применением индикаторов, характерны для титриметрического анализа, но отсутствуют в гравиметрическом анализе. Указание на эти ошибки дано при каждом отдельном методе. Есть ошибки, которые характерны для всех методов количественного анализа. Например, взвешивая на аналитических весах, можно всегда сделать ошибку, равную  $\pm 0,0002$  г. В тщательно проводимом анализе неорганических веществ относительная ошибка не должна превышать  $\pm 0,1\%$ . Поэтому навеска вещества для анализа не должна быть меньше 0,2 г.

В титриметрическом анализе получают ошибки при отсчетах на градуированной посуде (бюретках). Например, пользуясь бюреткой на 50 мл, при каждом отсчете мы делаем ошибку 0,02 мл. При отсчете объема в 10 мл ошибка не должна превышать 0,2%. Поэтому надо в случае бюреток на 50 мл работать с объемами растворов не менее 20 мл.

Однако на практике приходится иногда отсчитывать объем около 10 мл. Если приходится отсчитывать объемы менее 10 мл, то следует пользоваться специальной бюреткой на 10 мл, по которой отсчеты производят с точностью до 0,01—0,005 мл. Целесообразно определять среднее арифметическое, воспроизводимость результатов, максимальную ошибку.

### **§ 113. Вычисления в гравиметрическом анализе. Расчет навески осаждаемого вещества и количества осадителя.**

#### **Аналитический множитель, или фактор пересчета.**

#### **Факторные навески**

Анализируя, нужно ясно понимать химизм реакции. Перед началом анализа надо составить план работы (в произвольной форме), который должен отразить задачу анализа, уравнения реакций, свойства осаждаемой и весовой форм, метод отделения мешающих элементов,

объяснение основных операций методики, схему определения и его результаты.

Результаты анализа рекомендуется записывать на двух соседних страницах развернутой тетради. На левой стороне записывают навеску, объем осаждаемого раствора и осадителя, объем промывной жидкости, массу осадка, массу пустых тиглей, часовых стекол, бюксов. Форму записи подготавливают до начала анализа. На этой же стороне вычисляют результаты анализа. На смежной (правой) странице записывают массы всех веществ по ходу анализа и производят вычисления. Категорически воспрещается записывать на клочках бумаги.

Задача гравиметрического анализа обычно состоит в установлении процентного содержания определяемого вещества. Вычисляют на основе уравнения реакции образования взвешиваемого осадка постоянного состава, получаемого прокаливанием или высушиванием первоначального осадка, выделенного из исследуемого образца реагентом-осадителем. Полученный после прокаливания или высушивания осадок постоянного состава называется весовой формой. В простейшем случае количество определяемого элемента или радикала можно вычислить, зная количество весовой формы полученного соединения, атомный вес определяемого элемента и молекулярный вес выделенного соединения (весовой формы).

Пример 1. Вычислить содержание  $x$  % серебра в полученном количестве  $a$  хлорида серебра.

*Решение.*

$$\frac{x}{a} = \frac{A_{\text{Ag}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{107,88}{143,34} = F;$$
$$x = \frac{107,88}{143,34} \cdot a = 0,7526 \cdot a = Fa.$$

$F$  — фактор пересчета, или аналитический множитель, он соответствует содержанию определяемого вещества в 1 г выделенного соединения;  $a$  — масса весовой формы.

При всех гравиметрических определениях численные значения фактора пересчета даны в десятичных логарифмах. Полученный результат (в граммах) представляет собой произведение найденного количества весовой формы (в граммах) на величину фактора пересчета  $F$ . Зная навеску  $b$  исследуемого образца, взятую для анализа, вычисляют процентное содержание определяемого элемента:

$$\frac{x \cdot 100}{b} = \frac{F \cdot a}{b} \cdot 100\%.$$

Пример 2. При анализе получено 0,1652 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Вычислить процентное содержание железа в исходной навеске. Находим содержание  $x$  железа в весовой форме:

$$\frac{x}{0,1652} = \frac{2A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{111,70}{159,70}; \quad x = \frac{111,70 \cdot 0,1652}{159,70} = 0,1134 \text{ г}.$$

Эта масса железа найдена при осаждении из раствора соли железа, навеска которой была 1,214 г. Поэтому процентное содержание железа равно

$$\frac{0,1134 \cdot 100}{1,214} = 9,34\%.$$

Общая схема для вычисления результатов гравиметрического анализа имеет вид:  $m = aF$ , где  $m$  — масса определяемого элемента, г;  $a$  — масса весовой формы, г;  $F$  — фактор пересчета (аналитический множитель).

Процентное содержание  $x$  элемента в исходном веществе вычисляют по формуле

$$x = \frac{aF}{b} \cdot 100\%,$$

где  $b$  — навеска анализируемого вещества, г.

Общее выражение для фактора пересчета

$$F = \frac{mA}{nM},$$

где  $mA$  — эквивалентное количество определяемого элемента, содержащееся в весовой форме;  $M$  — молекулярный вес весовой формы;  $A$  — атомный вес определяемого элемента или радикала;  $m$  — число искомых атомов, радикалов или молекул;  $n$  — число молекул весовой формы.

Таким образом, фактор пересчета — отношение грамм-эквивалента определяемого вещества к грамм-эквиваленту весовой формы, например:

$$F = \frac{2A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 0,6994; \quad F = \frac{2M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{3M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = 0,9668.$$

Находя фактор пересчета, надо всегда помнить, что масса искомого вещества находится в числителе, а масса весовой формы — в знаменателе. Числитель и знаменатель должны содержать одинаковое число атомов определяемого компонента.

Производить все вычисления с округленными атомными весами нельзя — это усугубляет ошибку определений, так как при округлении произвольно отбрасываются знаки после запятой. Чаше всего атомные веса берут с точностью до двух знаков после запятой. Разница между найденным и вычисленным теоретически процентным содержанием определяемых элементов не должна превышать 0,3%. Процентное содержание составных частей таких солей, как  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgCl}$  и др., находят также с двумя знаками после запятой. Однако это не будет справедливо, например, для радия, атомная масса которого определена с точностью до первого знака после запятой и равна 226,0. Поэтому для соединений радия второй знак после запятой уже не точен, и молекулярная масса  $\text{RaSO}_4$  должна быть принята 322,0. Однако процентное содержание составных частей и для этого соединения может быть вычислено с точностью до сотых долей.

Результаты единичных определений даже для элементов, имеющих в атомных весах два десятичных знака, должны быть округлены до первого знака после запятой. Для параллельных определений, если они расходятся во втором знаке, разрешается оставлять два знака после запятой.

Навеску берут такую, чтобы получить не менее 100 мг весовой формы. Если в одном определении получим весовой формы 100 мг, а в другом — 400 мг и если потери там и там 1 мг, то ошибка определения в первом случае 1%, во втором — 0,25%. Это означает, что при содержании определяемого элемента 50% в первом случае найдут 49,5%, во втором — 49,87%. Это имеет значение для веществ, заметно растворяющихся в воде, например для сульфата свинца (II).

Если в анализируемом образце содержится мало определяемого элемента, то берут возможно большую навеску, так как чем тяжелее весовая форма, тем меньше относительная ошибка. Обычно весовая форма не должна превышать 1 г, в противном случае требуется много времени, чтобы собрать и промыть большое количество осадка. Это имеет особое значение при работе осадками  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Оптимальная весовая форма может колебаться в пределах 300—800 мг.

На результаты анализа влияет степень чистоты анализируемого вещества и реактивов. Разрешается применять только реактивы марки «ч. д. а.» (чистый для анализа).

Навеску вычисляют с точностью до второго знака после запятой, а отвешивая ее на аналитических весах, записывают показания весов с точностью до четвертого знака после запятой.

Реактивы в гравиметрическом анализе применяют в виде растворов и отмеривают их по объему. Поэтому необходимо уметь вычислить объем раствора, нужного для растворения взятой навески, выделения осаждаемой формы, промывания полученного осадка и др.

Объем раствора вычисляют в соответствии с уравнением реакции. Сначала устанавливают нужную массу реактива. Затем уже по заданной концентрации высчитывают объем раствора. Если концентрация значительная, то учитывают и плотность раствора, которая в этом случае заметно отличается от единицы. Это справедливо, например, для концентрированных растворов аммиака, а также азотной, серной и соляной кислот. Концентрацию кислот и щелочей обычно указывают не в весовых процентах, а через плотность. Зная плотность раствора, можно по таблицам найти процентную весовую концентрацию основания или кислоты. Плотность измеряют ареометром.

Разбавленные растворы солей, кислот и оснований требуемой концентрации специально готовят. Их плотность обычно близка к единице. Например, если для осаждения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  нужно приготовить 4%-ный раствор оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , то его готовят, растворяя 40 г этой соли (чда) в дистиллированной воде и доводя объем до 1 л. Концентрация этого раствора составляет  $4 : 1000 = 0,04 \text{ г/мл}$ . Если для осаждения катионов кальция требуется 2 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , то нужно взять  $200 : 0,04 = 50 \text{ мл}$  приготовленного раствора.

Вычисление необходимого количества реагента не требует особой точности, так как для осаждения реагент всегда берут с некоторым избытком.

Приведем еще пример вычисления объема реагента осадителя. Взяли 2,0000 г чистого декагидрата сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Сколько миллилитров раствора, содержащего 90,0 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 1 л

(9%-ный раствор), нужно взять, чтобы осадить сульфат-ион в виде  $\text{BaSO}_4$ ? Ответ: для этого нужно

$$\frac{2,0M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,0 \cdot 244}{322} = 1,516 \text{ г.}$$

1 мл раствора содержит 0,0900 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому нужный объем раствора хлорида бария равен

$$\frac{1,516}{0,0900} = 16,84 \text{ мл.}$$

В гравиметрическом анализе можно упростить результаты вычисления, применяя так называемые факторные навески: берут навеску образца исследуемого вещества в граммах, численно равную фактору пересчета для данной весовой формы. Процентное содержание определяемого элемента

$$x = \frac{aF \cdot 100}{b}.$$

Например, при определении бария нужно брать навеску, кратную 0,5885. Процентное содержание  $x$  иона бария

$$x = \frac{a \cdot 0,5885 \cdot 100}{0,5885 \cdot n},$$

где  $n$  — число молекул весовой формы.

Удобнее брать навеску, не кратную фактору пересчета, а точно равную ему. Такая навеска называется факторной. При употреблении факторных навесок на аналитических весах отвешивают заранее вычисленную массу вещества с точностью до четвертого знака после запятой. При серийных заводских анализах взвешивают с точностью до третьего знака после запятой, если пользуются факторными навесками.

Вычисления в гравиметрическом анализе ведут в соответствии с уравнениями реакций. Если реагируют не элементы, а соединения, что встречается значительно чаще, то в уравнения реакций подставляют молекулярные массы. В расчетах при гравиметрическом анализе нужно пользоваться расчетными и справочными таблицами для химиков, составленными Ю. Ю. Лурье \*, и четырехзначными таблицами логарифмов. Все полученные измерения (взвешиванием, отмериванием объема) и вычисленные числовые величины должны содержать столько значащих цифр, чтобы предпоследний знак был точным. Например, в числе, выражающем массу золы фильтра, 0,00004 г только одна значащая цифра, которая находится за пределами точности взвешивания на аналитических весах; в обычном гравиметрическом анализе ею можно пренебречь. Если масса  $\text{AgCl}$  при взвешивании на аналитических весах равна 0,2474 г, то цифра 7 точная, а 4 — сомнительная.

При умножении и делении предельная относительная ошибка произведения или частного не должна быть меньше, чем относительная

\* Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии, «Химия», М., 1971.



ошибка в наименее точном из взятых чисел. Например, если три числа получены с ошибками 0,6, 0,09 и 0,002% соответственно, то после перемножения чисел максимальная относительная ошибка произведения будет не меньше чем 0,6%. При умножении и делении с помощью логарифмов достаточно иметь в мантиссах столько знаков, сколько значащих цифр имеется в наименее точном из множителей. Поэтому в большинстве вычислений рекомендуется пользоваться таблицей четырехзначных логарифмов.

**Запись лабораторных работ.** Результаты анализа рекомендуется записывать в лабораторный журнал по следующему образцу:

Дата...

Определение процентного содержания бария в безводном  $\text{BaCl}_2$ .

1. Взятие навески  $\text{BaCl}_2$ :

	1-е определение	2-е спределение
Масса бюкса с $\text{BaCl}_2$ . . . . .	15,6546	
» сухого бюкса . . . . .	15,2225	
» $\text{BaCl}_2$ . . . . .	0,4321	
Поправка на разновесы . . . . .	0,0001	
Действительная масса $\text{BaCl}_2$ . . .	0,4320	

2. Доведение пустых тиглей до постоянной массы (г):

	Тигель № 1	Тигель № 2
Масса тигля после 1-го прокалив- вания . . . . .	9,8725	8,8453
То же, после 2-го прокаливания	9,8705	8,8453
То же, после 3-го прокаливания	9,8704	

3. Масса прокаленного осадка  $\text{BaSO}_4$  вместе с тиглем (г):

	1-е определение	2-е определение
После 1-го прокаливания . . . . .	10,3776	
» 2-го « . . . . .	10,3471	
» 3-го « . . . . .	10,3470	
Поправка . . . . .	0,0000	

4. Масса прокаленного осадка  $\text{BaSO}_4$  (весовая форма) (г):

Масса тигля с осадком . . . . .	10,3470
» пустого тигля . . . . .	9,8704
» осадка $\text{BaSO}_4$ . . . . .	0,4766

5. Поправка на разновесы 0,0000.

6. Вычисление процентного содержания бария (производится на соседней странице):

Фактор пересчета

$$F = \frac{A_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0,5884, \quad \lg F = \lg 0,5884 = \bar{1},7697;$$

процентное содержание бария

$$x = \frac{0,5884 \cdot 0,4766 \cdot 100}{0,4320} = 64,91\%.$$

$$\lg x = \lg 0,5884 + \lg 0,4766 + \lg 100 - \lg 0,4320 = 1,8123$$

$$\lg 0,5884 = \bar{1},7697$$

$$\lg 0,4766 = \bar{1},6781$$

$$\lg 100 = 2,0000$$

$$\lg 0,4320 = \bar{1},6355$$

$$\lg x = 1,8123; x = 64,91\%.$$

Теоретически высчитанное содержание бария 65,95%.

Результаты анализа можно выражать также в миллиграмм-эквивалентах или в эквивалент-процентах, например в анализе природных и минеральных вод. Выражение в миллиграмм-эквивалентах часто встречается в адсорбционном и хроматографическом анализах. Эквивалентный вес вещества, обозначенный в миллиграммах, называется миллиграмм-эквивалентным весом. Например, 1 *мг-экв*  $\text{Ca}^{2+}$  равен 40,08 : 2 = 20,04 *мг*. Допустим, вода содержит 4,080 *г/л*  $\text{Ca}^{2+}$ . Отсюда

$$4,080 : 20,04 = 0,2036 \text{ г-экв/л} = 203,6 \text{ мг-экв/л } \text{Ca}^{2+}.$$

Если при анализе воды найдено, что она содержит 9,97 *мг* ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и 39,5 *мг* ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  на 1 л, то это составит

$$\frac{9,97}{12,06} = 0,822 \text{ мг-экв/л } \text{Mg}^{2+} \text{ и } \frac{39,5}{48,03} = 0,822 \text{ мг-экв/л } \text{SO}_4^{2-}.$$

По этим данным видно, что количества ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  эквивалентны, чего нельзя было заметить при выражении результатов анализа в процентах. Это позволяет проверять точность выполнения анализов, так как число миллиграмм-эквивалентов катионов должно равняться числу миллиграмм-эквивалентов анионов в анализируемом образце минеральной воды. Расхождения не должны превышать  $\pm 1\%$ . Кроме того, по разности между числом миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов можно вычислить содержание катионов  $\text{Na}^+$ , которое трудно определить гравиметрическим путем.

Чтобы выразить результаты анализа воды в эквивалент-процентах, найденное количество миллиграмм-эквивалентов каждого иона вычисляют в процентах к общему количеству миллиграмм-эквивалентов, беря отдельно сумму миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов. Например, при анализе пробы минеральной воды число миллиграмм-эквивалентов всех катионов составило 418,7, а катионов  $\text{Ca}^{2+}$  203,6 *мг-экв*; отсюда эквивалент-процент кальция равен

$$\frac{203,6 \cdot 100}{418,7} = 48,63\%.$$

Погрешность анализа можно определить из разности суммарного содержания катионов и анионов. Например, сумма миллиграмм-экви-

валентов всех анионов 416,7; отсюда погрешность анализа 418,7—416,7=2 мг·экв. Ошибка

$$\frac{2 \cdot 100}{418,7 + 416,7} = 0,24\%.$$

При вычислении результатов анализа технических материалов, содержащих гигроскопическую воду (воздушносухое вещество), часто пересчитывают на абсолютно сухое вещество, правильное называемое сухим веществом. Если анализируемое вещество влажное или мокрое, то говорят, что, кроме гигроскопической, оно содержит еще внешнюю влагу. Сухое вещество может быть получено путем удаления внешней или гигроскопической влаги при высушивании до постоянной массы при 105—110° С. Для пересчета результатов на сухое вещество содержание отдельных компонентов технического материала выражают в процентном отношении не к массе всего анализируемого вещества, а только к содержащемуся в нем сухому веществу.

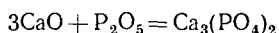
Например, при анализе технического сульфата натрия найдено 87,56% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1,14% NaCl; 11,30% H<sub>2</sub>O (итого 100,00%). Для пересчета на сухое вещество надо вычесть из 100,00% содержание воды: 100,00—11,30=88,70%. Процентное содержание в сухом веществе

$$\frac{87,56 \cdot 100}{88,70} = 98,71\% \text{ Na}_2\text{SO}_4 \text{ и } \frac{1,14 \cdot 100}{88,70} = 1,29\% \text{ NaCl}.$$

Тот же результат можно получить, если подвергнуть анализу заранее высушенную при 105—110° С навеску исследуемого образца технического сульфата натрия.

При гравиметрическом анализе веществ, содержащих кислород, весовая форма может содержать сумму окислов, например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кремний определяют в виде двуокиси кремния SiO<sub>2</sub>. Поэтому часто результаты анализа выражают в пересчете на сумму окислов. Фосфор обычно взвешивают в виде пиррофосфата магния Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и пересчитывают на оксид фосфора (V) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Таким образом, хотя прямо не определяют содержание кислорода, но результат анализа выражают часто в виде суммы окислов. Например, для фосфата кальция Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> вычисляют сумму окислов CaO+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; при этом все содержание кислорода распределяют между кальцием и фосфором на основании уравнения



Если исследуемый образец одновременно содержит алюминий и железо, то весовая форма представляет смесь полуторных окислов R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, из которой некоторое количество приходится на окись алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и остальное — на окись железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так как мы не знаем содержания алюминия и железа в смеси, то на основании данных гравиметрического анализа можно только вычислить содержание суммы полуторных окислов (в %) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## § 114. Теория гравиметрического анализа

В гравиметрическом анализе пользуются методами определений, основанными на измерении количества продуктов реакции путем взвешивания осадка, т. е. нерастворимого соединения, выделенного из раствора. Определяют составные части исследуемого образца, выделяя их в виде малорастворимых соединений постоянного точно известного состава. Выделенное соединение взвешивают. По данным взвешивания рассчитывают содержание определяемого химического элемента или его соединения в образце, например, в сплаве, лекарственном веществе, лекарственном растении и т. д.

При электро-гравиметрическом анализе в осадок выделяют металл из раствора его соли. Чаще же искомое вещество выделяют из раствора в виде какого-либо соединения определенного химического состава, которое образуется в результате ионной реакции. Например, серную кислоту определяют, осаждая из ее раствора сульфат бария добавлением раствора хлорида или нитрата бария. Соединение определенного состава образуется при взаимодействии в растворе ионов, содержащих искомое вещество, с ионами реактива-осадителя. Получаемый осадок должен иметь постоянный химический состав и обладать физическими свойствами, позволяющими производить его дальнейшую обработку с целью практически полного выделения из раствора: промывание, сушку и прокаливание для получения из осажденной формы анализируемого вещества его весовой формы.

Осаждаемой формой называют то соединение, которое выделяется из раствора анализируемого вещества при действии реактива-осадителя. Весовой формой называют соединение, в виде которого взвешивают осадок после доведения его до постоянного веса. Например, при определении содержания кальция его осаждают в виде оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а взвешивают в виде карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , окиси кальция  $\text{CaO}$  или сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ . В этом методе осаждаемая форма — оксалат кальция, весовая форма — карбонат кальция, сульфат кальция или окись кальция. Весовую форму обычно получают прокаливанием осаждаемой формы.

Гравиметрический анализ начинают со взвешивания определенного количества исследуемого образца (берут определенную навеску) и заканчивают взвешиванием полученной весовой формы. На основании веса анализируемого образца и весовой формы можно вычислить содержание определяемого химического элемента или вещества в образце.

Требования, предъявляемые к осаждаемой и весовой формам вещества, различны. Осаждаемая форма должна быть достаточно малорастворимой, чтобы обеспечить практически полное выделение определяемого вещества из раствора. В случае осаждения бинарных электролитов, например,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и др., достигается практически полное осаждение, так как произведение растворимости  $L_p$  этих осадков достаточно мало (менее  $10^{-8}$ ). Навеску анализируемого вещества берут обычно 0,1—0,5 г, чтобы получить осадок определенной массы и определенного объема. Если осадка много, то его

трудно промывать и прокаливать. Если его мало, то ошибка будет заметной.

В гравиметрическом анализе используют реакции обмена, замещения, разложения и комплексообразования.

Гравиометрический анализ разработан как макрометод (навеска 0,1 г), микрометод (навеска до 0,001 г) и ультрамикрометод (навеска  $10^{-6}$  г). Методы ультрамикроанализа в СССР подробно разработаны И. П. Алимариным.

Основное требование к весовой форме — постоянство ее состава; он должен быть точно известен. Только тогда можно вычислить достаточно точно содержание определяемого элемента или соединения в анализируемом образце. Образец и весовую форму нужно взвешивать в макровесовом анализе с точностью до 0,0001 г.

Макрометод позволяет получить наиболее точные результаты при содержании определяемого элемента в пределах 30—90 %. Его можно применять с уверенностью до содержания десятых долей процента определяемого элемента. Гравиметрический анализ применяют при арбитражных определениях. Когда определяемого элемента меньше 0,1 % или следы (порядка  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ ), более надежны физико-химические (инструментальные) методы анализа (фотометрические или электрометрические, спектральные, радиометрические). Однако, значительно увеличивая навеску образца, гравиметрическим методом можно определить и 0,1 % элемента. Чаще всего им определяют щелочные и щелочноземельные металлы, полуторные окислы (сумму окисей железа и алюминия), кремниевую кислоту, сульфат-, хлорид-, фосфат-ионы, металлы (ртуть, свинец, висмут и др.).

Наиболее важна методика получения осадка, который затем превращают в весовую форму. Между выделившимся осадком и маточным раствором устанавливается динамическое равновесие. Раствор над осадком насыщен тем же веществом, что и в осадке. Для этого равновесия соблюдается закон действия масс.

При данной температуре осадок можно характеризовать определенной величиной растворимости и произведения растворимости. Растворимость осадка зависит от температуры, состава растворителя, присутствия посторонних веществ, одноименных ионов, комплексообразования, pH раствора, размера частиц осадка. Наиболее надежные результаты получаются, если осадок крупнокристаллический. После прокаливания его состав должен быть строго постоянным, отвечающим определенной формуле.

Крупнокристаллическими называют осадки, частицы которых имеют поперечник около 0,1 мм и больше. Получение более мелких частиц осадка нежелательно, так как они быстро закрывают поры фильтра, что резко замедляет фильтрование. Кроме того, крупнокристаллический осадок более чистый, так как он захватывает из маточного раствора меньше примесей. Студенистые осадки, например,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , трудно отфильтровываются и увлекают с собой вследствие сорбции примеси посторонних веществ. При осаждении малорастворимых гидроокисей металлов pH раствора остается постоянным, пока в нем имеется избыток катионов осаждаемого металла,

так как они сейчас же связывают вносимые со щелочью ионы гидроксидов в осадок. Если к раствору с осадком гидроокиси металла прибавлять кислоту, то pH тоже не меняется, так как часть осадка растворяется вследствие связывания ионов гидроксидов ионами гидроксония в молекулы воды.

Структура осадка во многом зависит от условий осаждения и его химического состава.

Аморфные студенистые осадки гидроокисей алюминия и железа, имея сильно развитую поверхность, заметно адсорбируют посторонние ионы. Такие осадки рекомендуется переосаждать, так как сорбированные ионы трудно удалить отмыванием. Многие осадки представляют собой соли слабых кислот, соли слабых оснований, слабые основания, поэтому полнота их осаждения сильно зависит от pH раствора (§ 11, 116). Уменьшить растворимость осадков можно, применяя смешанные растворители. Например, осаждая  $PbSO_4$ , добавляют этиловый спирт или ацетон.

Чтобы осадок имел постоянный состав, рекомендуется в процессе осаждения всегда соблюдать требуемые условия в отношении концентрации растворов, температуры, порядка сливания растворов и т. д.

Из взвешиваемого осадка полностью удаляют воду и другие летучие вещества, выделяющиеся при прокаливании, например, аммиак, окись углерода, двуокись углерода.

Желательно, чтобы определяемого вещества в весовой форме было как можно меньше; в этом случае погрешности определения, например, ошибки при взвешивании, небольшие потери от растворимости осадка или от недостаточно полного перенесения его на фильтр, мало влияют на окончательный результат.

Иногда желательно, чтобы осадитель был веществом летучим при прокаливании. Поэтому, например,  $Fe(OH)_3$  осаждают раствором  $NH_4OH$ , а не растворами  $NaOH$  или  $KOH$ ;  $BaSO_4$  осаждают серной кислотой, но не раствором  $K_2SO_4$  или  $Na_2SO_4$ . Это требование не всегда можно выполнить. Например,  $Cu(OH)_2$  растворим в избытке  $NH_4OH$ , но не растворим в едких щелочах. Особенно удобны как осадители органические реагенты, избирательно осаждающие ионы металлов в виде внутрикомплексных соединений (§ 28). Никель осаждается диметилглиоксимом, медь — купроном. Получаемые осадки имеют высокие молекулярные веса, что уменьшает относительную ошибку анализа.

## § 115. Влияние различных факторов на осаждение

Во многих случаях легко образуются пересыщенные растворы. Вант-Гофф в 1907 г. показал, что чем больше заряды ионов электролита, тем легче образуется пересыщенный раствор. Пересыщенный раствор, например, легко образует магний-аммоний-фосфат  $NH_4MgPO_4$ , поэтому для его практически полного выделения из раствора требуется значительное время.

Величина растворимости осадка определяет полноту его осаждения из раствора. Однако осаждение никогда не может быть абсолютно



полным, так как абсолютно нерастворимых веществ нет. В гравиметрическом анализе осаждение вещества считают практически полным, если в растворе остается не больше  $2 \cdot 10^{-4}$  г осаждаемого вещества.

Чтобы получить достаточно чистые крупнокристаллические осадки, необходимо соблюдать следующие условия осаждения:

- 1) осаждают сравнительно разбавленным раствором осадителя из горячего разбавленного раствора осаждаемого вещества;
- 2) осадитель прибавляют по каплям, особенно в начале осаждения;
- 3) в дальнейшем осадитель прибавляют возможно медленнее и в небольшом избытке, постоянно перемешивая осаждаемый раствор, чтобы избежать местных пересыщений и уменьшить скорость агрегации частиц осадка (перемешивают стеклянной палочкой с оплавленным концом).

В начале осаждения растворимость рекомендуют повышать также подкислением раствора. К концу осаждения растворимость вновь уменьшают. Например,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  вначале осаждают из кислого раствора, чтобы получить более крупные кристаллы; в конце для полного осаждения добавляют по каплям аммиак, нейтрализующий избыток кислоты. Нагревание способствует получению более плотных и легко отфильтровываемых осадков.

После осаждения кристаллический осадок рекомендуется оставить стоять в маточном растворе от 1 до 12 ч для «созревания», представляющего собой процесс рекристаллизации частиц осадка. При кристаллизации упорядочивается расположение отдельных ионов в кристаллической решетке, укрупняются первичные частицы осадка, что связано с большей растворимостью мелких частиц осадка. При рекристаллизации частично освобождаются посторонние ионы, захваченные осадком во время и после осаждения. Например, осадок  $\text{BaSO}_4$  захватывает обычные анионы  $\text{Cl}^-$ , осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  катионы  $\text{Mg}^{2+}$ . Старение осадка в процессе рекристаллизации приводит к его частичному самоочищению: образуются кристаллы более правильной формы, более крупные и однородные по размерам, уменьшается соосаждение посторонних ионов. Рекристаллизация усиливается при нагревании (или кипячении) осадка в маточном растворе 2—3 ч.

Очищают осадок от примесей переосаждением, особенно если он легко растворяется в кислотах. Пример этому — очищение гидроксидов железа, алюминия при отделении кальция от магния в виде оксалата.

Иногда наблюдается последующее осаждение. Например, если осаждают кальций в виде оксалата из раствора, содержащего магний, то вначале осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  будет незначительно загрязнен магнием. Но если осадок оставить в маточном растворе на несколько часов, то происходит последующее осаждение  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ , загрязняющего осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Мелкие кристаллы легко срастаются, образуя друзы (стростки), часто включающие маточный раствор, механически ими захваченный (окклюзия). Такие друзы промыть труднее, чем отдельные кристаллы. Большая поверхность мелких кристаллов требует большей затраты раствора для промывания, чем крупнокристаллический осадок.



Аморфные осадки, имеющие большую поверхность, труднее промыть, чем крупнокристаллические. Н. А. Тананаев предложил осажда-ть аморфные осадки из концентрированных растворов концентри-рованным раствором осадителя, прибавлять его быстро, в последую-щем разбавлять раствор. Тогда аморфный осадок быстрее оседает, получается более плотным и легче отмывается от маточного раствора. Осадок в процессе осаждения все время перемешивают. По окончании осаждения его сейчас же отфильтровывают и промывают.

Н. А. Тананаев указал оптимальные условия получения кристал-лических и аморфных осадков (табл. 53).

Т а б л и ц а 53

Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков

Условия осаждения	Кристаллические и аморфные гидрофобные осадки	Аморфные гидрофильные осадки
Навеска: <i>г</i> . . . . . <i>г·экв</i> . . . . .	0,2—1 0,01	0,2—0,5 0,005
Масса осадителя	В 1,5 раза превышает вычисленную массу; избы- точная концентрация осадителя в растворе 0,005 М	
Объем растворителя, <i>мл</i>	100	10
Объем осадителя, <i>мл</i> . .	50	1—5
Температура при осажде- нии, °С . . . . .	100	100
Скорость сливания рас- творов . . . . .	Медленно	Быстро

Растворимость важнейших осадков сопоставлена в табл. 54.

Т а б л и ц а 54

Растворимость некоторых осадков

Осаждаемое вещество	Молекуляр- ный вес	Растворимость, <i>мг</i> на 100 <i>г</i> воды при 18—20°С	В 1 л раство- ра находится соли, <i>моль</i>
Хлорид серебра AgCl . . . . .	143,32	0,15	$1 \cdot 10^{-5}$
Каломель Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	472,09	0,21	$9 \cdot 10^{-5}$
Сульфат бария BaSO <sub>4</sub> . . . . .	233,40	0,25	$1 \cdot 10^{-5}$
Хромат бария BaCrO <sub>4</sub> . . . . .	253,33	0,35	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Оксалат кальция CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O . .	146,12	0,6	$5 \cdot 10^{-5}$
Сульфид цинка ZnS . . . . .	97,43	0,69	—
Сульфат свинца PbSO <sub>4</sub> . . . . .	303,25	4,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Растворимость PbSO<sub>4</sub> в 13 раз больше таковой AgCl или BaSO<sub>4</sub>, и после осаждения PbSO<sub>4</sub> в растворе останется заметное количество катионов Pb<sup>2+</sup>. В таких случаях можно внести поправку на раство-римость в промывных водах. Например, к массе прокаленного PbSO<sub>4</sub> нужно добавить 4,1 *мг* из расчета на каждые 100 *мл* воды, затраченной на промывание осадка.

## § 116. Применение различных весовых форм. Значение pH для осаждения

В гравиметрическом анализе наиболее часто используются в качестве весовой формы хлориды, сульфаты, карбонаты, оксалаты и фосфаты. Например, ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  определяют в виде хлорида серебра, ион  $\text{SO}_4^{2-}$  — в виде сульфата бария, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  — в виде карбоната или оксалата кальция и т. д.

Важное значение имеет температура прокаливания. Например, в зависимости от температуры прокаливания оксалата кальция можно получить карбонат кальция или окись кальция. В первом случае температура должна быть в пределах 675—800° С (температура красного каления) и в тигель необходимо пропускать сухую двуокись углерода  $\text{CO}_2$ . При 900—1000° С  $\text{CaCO}_3$  полностью превращается в  $\text{CaO}$ .

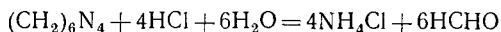
Часто весовой формой служат окислы или сульфиды. У сульфидов металлов осаждаемая форма совпадает с весовой формой. У кислородных соединений осаждаемая форма — обычно гидроксид металла, а весовая форма — его окисел, получаемый прокаливанием гидроксида (табл. 55).

Таблица 55

Весовая форма окислов и сульфидов металлов  
(по группам периодической системы Д. И. Менделеева)

Группы							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\text{Cu}_2\text{S}$	BeO MgO CaO ZnO SrO CuO BaSO <sub>4</sub> CdO ZnS HgS	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ti}_2\text{O}_3$ $\text{La}_2\text{O}_3$ $\text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$ $\text{SnO}_2$ $\text{PbSO}_4$ $\text{PbO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ $\text{Sb}_2\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{As}_2\text{S}_3$ $\text{Sb}_2\text{S}_3$  $\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{MoO}_3$ $\text{WO}_3$ $\text{U}_3\text{O}_8$  $\text{MoS}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$ $\text{MnS}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Co}_3\text{O}_4$ $\text{NiO}$

Хорошие результаты дает осаждение в присутствии гексаметилен-тетрамина (уротропин), который в слабокислой среде разлагается



При этом связывается свободная соляная кислота, присутствующая в растворе, а также кислота, образующаяся при выделении сульфидов в осадок. pH растворов, содержащих гексаметилен-тетрамин, медленно и постепенно возрастает, и сульфиды металлов выделяются в наиболее плотной форме. Этот метод предложили в 1940 г. Э. А. Остроумов и Р. Н. Бомштейн.

Значительный интерес для количественного анализа представляет осаждение путем изменения рН раствора. Гидроокиси металлов осаждаются при определенном рН.

Осаждение гидроокисей широко применяется в количественном анализе для отделения и определения катионов. Часто разделение катионов основано на амфотерном характере соответствующих гидроокисей. Например, железо осаждается в виде гидроокиси избытком щелочи, растворяющей гидроокись алюминия. Разделение может быть основано также на различной растворимости гидроокисей. Например, гидроокиси алюминия и железа очень мало растворимы и поэтому их можно отделить от более растворимых гидроокисей магния, кальция и марганца. Гидроокисью аммония, пиридином и слабыми аммониевыми основаниями количественно осаждаются гидроокиси алюминия и железа, в то время как ионы магния, кальция и других остаются в растворе.

### § 117. Весы и взвешивание. Правила обращения с весами

Весы. Весы — один из самых важных приборов, применяемых в количественном анализе. Каждому, работающему с химико-аналитическими весами, необходимо знать приемы точного взвешивания. Только при этом условии можно получить надежные количественные результаты.

Химико-аналитические весы должны удовлетворять определенным требованиям в отношении точности взвешивания. Допустимая ошибка при взвешивании — максимально допустимая разница между массой, полученной с данными разновесами, и массой, которая может быть получена на тех же весах с применением проверенных (откорректированных) разновесов. Например, если допустимая ошибка взвешивания 0,5 мг, то взвешивание на этих весах производится с точностью

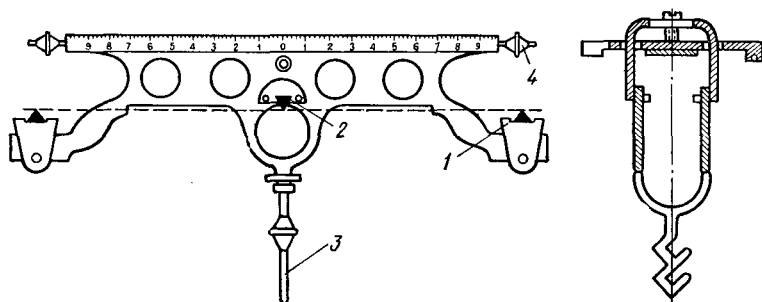


Рис. 40. Расположение ребер призмы весов (слева — коромысло весов, справа — сержка для поддержания чашки):

1 — призма, на которую опирается чашка весов; 2 — призма, на которую опирается коромысло весов; 3 — основание стрелки; 4 — грузик для регулирования нулевой точки

только до  $\pm 0,5$  мг. Таким образом, при стандартной конструкции аналитических весов допустимая ошибка определяется точностью применяемых разновесов. Применяя способ двойного взвешивания (способ Борда), можно правильно определить массу тела даже на неправильных весах. Однако этот прием требует большей затраты времени, чем при употреблении правильных весов.

Стандартные аналитические весы должны удовлетворять следующим условиям:

- 1) плечи коромысла весов равны (в пределах точности измерения их длины);
- 2) центр тяжести коромысла лежит ниже точки опоры, т. е. ниже ребра средней призмы;
- 3) точка опоры коромысла (ребро средней призмы) и точки привеса чашек (ребра крайних призм) лежат в одной плоскости (рис. 40);

- 4) опорные ребра призм параллельны друг другу;
- 5) масса правой и масса левой половины подвижных частей весов равны (в пределах точности их взвешивания).

Если одно из этих условий нарушено, то весы будут давать неправильные показания.

**Разновесы.** В аналитических лабораториях применяют стандартный набор аналитического разновеса. Разновес представляет собой комплект гирь (разновесок) различного веса, помещенный в деревянный ящик (рис. 41). Каждая гиря (разновеска) имеет свое гнездо. Гири от 1 г и больше сделаны из латуни, покрытой хромом, никелем, золотом или платиной для защиты от коррозии. Гири меньше 1 г изготовляют из алюминия или платины. Гири расположены в ящике в определенном порядке. Наиболее употребителен набор, содержащий следующий комплект гирь-разновесок: 100 г, 50 г, 20 г, 10 г, 5 г, 2 г, 1 г, 500 мг, 200 мг, 100 мг, 50 мг, 10 мг и рейтер в 10 или 5 мг.

Чтобы мелкие гири легче отличить друг от друга, им придают различную форму (см. рис. 41). Каждая из них имеет отогнутый под прямым углом край или ушко, за который ее берут пинцетом с костяным наконечником. Таким пинцетом снабжен каждый аналитический разновес. Руками брать гири не разрешается \*. По окончании взвешивания каждую гирю помещают в соответствующее гнездо ящика; мелкие гири накрывают специальной стеклянной пластинкой; кладут в ящик на предназначенное ему место пинцет; закрывают ящик крышкой.

Гири, на которых обозначена одинаковая масса, в действительности почти всегда несколько отличаются друг от друга по массе, поэтому на одной из них наносится метка, позволяющая их различать. Обычно гири с меткой располагают за непомеченными гирями. Во время работы гири постепенно стираются и загрязняются, вследствие чего несколько изменяется их масса. Поэтому периодически проверяют массу гирь. В палате мер и весов применяют эталонные гири из кварца или платины, масса которых не должна отличаться от обозначенной (номинальной) на них больше чем на  $\pm 0,00002$  г. Они предназначены для проверки аналитических гирь, изготовленных из латуни или алюминия.

Для гирь от 100 до 10 г допускаются следующие отклонения массы (в мг): 100—0,10; 50—0,05; 20—0,02; 10—0,01. Действительные от-

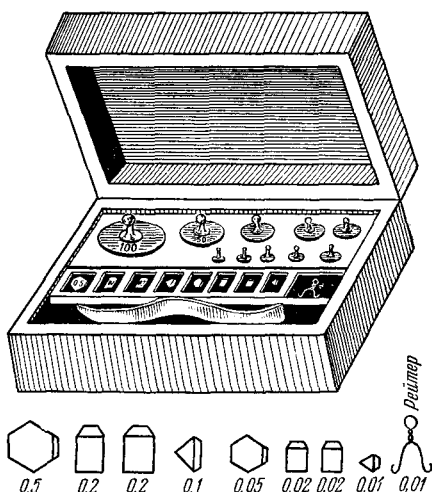


Рис. 41. Аналитический разновес

\* Во избежание увеличения их массы от возможного загрязнения.

клонения гирь при их проверке вносят в специальную таблицу поправок. Гири подлежат корректированию, если их масса отличается от обозначенной (номинальной) больше чем на 0,5 мг.

Правила обращения с весами ВА-200, АДВ-200 и разновесами. Аналитические весы — точный физический прибор, пользование которым допускается только при строгом соблюдении правил, обеспечивающих необходимую воспроизводимость и точность взвешивания. Поэтому за аналитическими весами необходим специальный уход и каждый работающий на них должен строго выполнять правила обращения с ними.

1. Весы должны быть защищены от сотрясений. Их устанавливают на мраморной или деревянной доске, помещенной на укрепленных в капитальной стене кронштейнах. Для уменьшения сотрясения применяют прокладки из микропористой резины.

2. Весы должны быть защищены от резких колебаний температуры, действия прямых солнечных лучей и корродирующего действия паров химических веществ.

3. Аналитические весы рассчитаны на предельную нагрузку 200 г. Не разрешается нагружать их сверх этой нагрузки.

4. Не разрешается взвешивать предметы, имеющие температуру, отличную от температуры весов.

5. Весы должны быть точно установлены по отвесу и ватерпасу.

6. Внутри футляра весов на фундаментную доску воспрещается помещать какие-либо взвешиваемые предметы, посуду и гири. Вещества взвешивают только в специальной таре (бюксы, часовые стекла, тигли), помещаемой на левую чашку весов. Гири кладут только на правую чашку весов. Нельзя взвешивать на бумаге. Нельзя ставить на чашку весов загрязненные или влажные предметы. Летучие вещества взвешивают в плотно закрытой таре.

7. Взвешиваемые предметы и гири вносят только через боковые дверцы футляра. Переднюю раму футляра не разрешается поднимать при взвешивании. Взвешивают только при закрытых дверцах футляра весов.

8. Весы необходимо содержать в чистоте. Если взвешиваемое вещество случайно просыпано на чашку весов или на дно их футляра, то его необходимо удалить специальной кисточкой.

9. Гири можно брать только пинцетом с костяными наконечниками. Гири и взвешиваемые предметы разрешается помещать на чашки весов или снимать с них только при полном арретировании. Ящик с гирями открывают только на время их переноса на чашку весов и обратно. Необходимо остерегаться падения гирь на пол, так как при этом их можно легко потерять.

10. На мраморную или деревянную доску, укрепленную на кронштейнах, не разрешается помещать посторонние предметы, не имеющие отношения к взвешиванию. Справа от весов помещают разновес, перед весами — рабочую тетрадь, слева от весов — эксикатор с предметами, подлежащими взвешиванию. Взвешиваемый предмет помещают в эксикатор за тридцать минут до взвешивания и выдерживают в весовой комнате для достижения температуры весов.

11. До и после каждого взвешивания проверяют нулевую точку весов.

12. Во избежание перекоса чашки весов гири и взвешиваемые предметы помещают в центре чашки. Наиболее тяжелые гири кладут в центр чашки, а более легкие — симметрично вокруг них. При подсчете массы гирь необходимо пользоваться таблицей поправок, приложенной к разновесу.

13. Окончательное уравнивание весов производят рейтером, помещаемым на соответствующее деление шкалы коромысла (на весах ВА-200) и по отклонению микрошкалы (на весах АДВ-200). Рейтер передвигают специальным стержнем с подвижным крючком. Стержень перемещают правой рукой, слегка опираясь пальцами на боковую стенку футляра весов.

14. Записывают результаты взвешивания по пустым гнездам в ящике, проверяя затем записанное по гилям в конце взвешивания. Результат заносят по установленной форме в рабочую тетрадь. Воспрещается вести записи на отдельных клочках бумаги.

15. По окончании взвешивания необходимо убедиться в том, что весы арретированы, все дверцы футляра плотно закрыты, рейтер снят с коромысла и повешен на крючок, чашки весов чисты, ящик с гирями закрыт.

16. Тот или иной студент пользуется всегда одними весами, что компенсирует ошибки, вызванные неравноплечестью разных весов и употреблением разных гирь. Если весы неисправны, то студент обращается к преподавателю, не производя самостоятельно исправления весов.

17. На аналитических весах воспрещается производить грубые взвешивания; для этого предназначены технические и аптечные весы.

18. При работе на демпферных весах необходимо проверять правильность калибровки микрошкалы по гире 10 мг, которая, будучи подвешена на специальную планку, должна смещать точку равновесия весов от нулевого деления на 10 крупных делений микрошкалы; если смещение не соответствует указанному, заявить об этом преподавателю.

19. Не разрешается опираться на доску, на которой стоят весы, во избежание нарушения горизонтальности установки весов и нарушения правильности их показаний.

20. Пребывать в весовой комнате разрешается только во время взвешивания.

Эти правила вывешены на видном месте в весовой комнате.

### **§ 118. Ошибки взвешивания и их устранение**

Ошибки взвешивания возникают от различных причин. Важнейшие из них:

1) ошибки от неравноплечести коромысла весов, что существенно при прямом взвешивании;

2) ошибки от изменения массы тела в процессе взвешивания;

3) ошибки от взвешивания в воздухе, а не в пустоте;



4) ошибки от неправильного показания гирь (разновесок) вследствие несоответствия их действительной массы указанной на них массе; эта ошибка встречается наиболее часто.

Кроме того, ошибки возникают от изменения положения нулевой точки весов между двумя взвешиваниями, от неравномерного нагревания коромысла и других деталей весов. Эти ошибки легко избежать, если работать на весах аккуратно и внимательно.

Масса вещества тары во время взвешивания может изменяться вследствие адсорбции или потери влаги. Количество адсорбированной влаги зависит от природы вещества. Особенно много влаги поглощают  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ангидриды и многие безводные соли. Чтобы сохранить вещество в сухом виде, адсорбированную влагу удаляют в сушильном шкафу, а затем помещают высушенное вещество в эксикатор с подходящим осушителем (см. далее).

Необходимо следить за тем, чтобы взвешиваемый предмет и весы имели одинаковую температуру, иначе получается большая ошибка при взвешивании.

Приведение веса тела в воздухе к его весу в пустоте. По закону Архимеда всякое тело, погруженное в газ или жидкость, теряет в своей массе столько, сколько весит вытесненный им газ или жидкость. Если объем разновесок равен объему взвешиваемого вещества, то объем вытесняемого ими воздуха одинаков. Потери в массе взвешиваемого тела и разновесок одинаковы только в том случае, если их плотности также одинаковы. Следовательно, взвешивание в воздухе может дать правильный результат при условии, что разновески теряют в своей массе столько же, сколько и взвешиваемый предмет. Обычно плотность материала разновесов значительно больше плотности взвешиваемых предметов и стеклянной или фарфоровой тары. Предмет вытесняет больше воздуха, чем разновески, и соответственно весит меньше, чем он весил бы в пустоте.

Наиболее часто употребляемые латунные разновески имеют плотность 8,4. Поэтому ошибка при взвешивании такими разновесками например хлорида натрия, плотность кристаллов которого 2,13, можно вычислить по формуле

$$P = P_k + d_v \left( \frac{P_k}{d_n} - \frac{P_k}{d_p} \right),$$

где  $P$  — истинная масса тела в пустоте;  $P_k$  — кажущаяся масса тела при взвешивании в воздухе, равная массе разновесок;  $d_v$  — плотность воздуха во время взвешивания, г/мл (зависит от давления, температуры и влажности воздуха);  $d_n$  — плотность взвешиваемого предмета;  $d_p$  — плотность разновесок.

Подставляя в формулу  $P_k = 1$  г  $\text{NaCl}$ ,  $d_v = 0,0012$  г/мл (при  $20^\circ \text{C}$  760 мм рт. ст.),  $d_n = 2,13$ ,  $d_p = 8,4$ , находим:

$$P = 1 + 0,0012 \left( \frac{1}{2,13} - \frac{1}{8,4} \right) = 1 + 0,00042 = 1,00042 \text{ г},$$

т. е. 1 г  $\text{NaCl}$  весит в воздухе на 0,00042 г меньше, чем в пустоте. Поправку на взвешивание в воздухе вводят при анализах высокой точности.

## § 119. Аппаратура и посуда, употребляемые в гравиметрическом анализе

В количественном анализе нужно быть всегда внимательным, аккуратным и точно выполнять все указания по технике работы, имеющиеся в учебнике. Рабочее место студента на лабораторном столе и всю химическую посуду и аппаратуру необходимо содержать в образцовом порядке и чистоте. На рабочем месте не должно быть посторонних предметов.

Химическая посуда изготавливается из стекла, фарфора, кварца, платины, политена. Наиболее часто работают со стеклянной посудой, реже — с фарфоровой. Изделия из кварца, платины, политена и других материалов применяют в специальных случаях. Стеклянная посуда должна быть хорошо вымыта, на ее внутренней поверхности не должно быть жира. Дистиллированная вода должна смачивать всю внутреннюю поверхность сосуда, а не оставаться на поверхности в виде отдельных капель. Внешнюю поверхность сосуда нужно насухо вытереть чистым полотенцем, не касаясь полотенцем внутренней поверхности. Посуду перед употреблением хорошо промывают водопроводной водой и затем 2—3 раза дистиллированной водой. После использования ее немедленно моют и ставят на место.

От жира стеклянную посуду очищают смесью 15 г тонкоизмельченного дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  с 50 мл концентрированной  $H_2SO_4$  (хромовая смесь). Смесь хранят в склянке, закрытой стеклянной пробкой. Хромовая смесь проявляет сильное окисляющее действие в кислом растворе. Для мытья посуды применяют, кроме хромовой смеси, и другие средства. Можно пользоваться концентрированной серной кислотой или растворами концентрированной щелочи (NaOH). Для мытья посуды можно также применять растворы разных моющих средств, выпускаемых промышленностью.

Для лучшей очистки пипетки и бюретки наполняют хромовой смесью и оставляют на ночь. При промывании водой пипетки, бюретки и мерная посуда должны равномерно смачиваться по всей внутренней поверхности. Плохо вымытая посуда вносит неточности, которые могут вызвать ошибки в результатах анализа.

Новую, не бывшую в употреблении посуду необходимо механически очистить при помощи специальных щеток для мытья посуды. После механической очистки посуду промывают внутри водопроводной водой, затем очищают хромовой смесью или другим моющим средством, вновь промывают водопроводной водой и затем 2—3 раза ополаскивают дистиллированной водой. Во время анализа стаканы, колбы, чашки должны быть прикрыты от попадания пыли. Наиболее устойчиво стекло по отношению к кислотам и наименее устойчиво к щелочным растворам, особенно при выпаривании щелочных растворов досуха в стеклянной посуде.

Химические стаканы и колбы (рис. 42). Для химического анализа изготавливают тонкостенными, чтобы они быстрее прогревались и охлаждались без разрушения.

Сыпучие вещества отвешивают на часовом стекле. Большими часовыми стеклами накрывают стаканы, чашки и колбы.

Аналитические воронки (рис. 43) применяют при отфильтровании и промывании осадков. Воронками также закрывают стаканы, когда

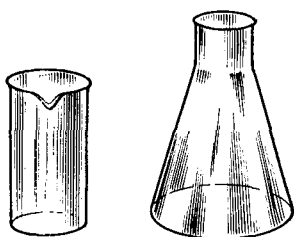


Рис. 42. Стакан и колба

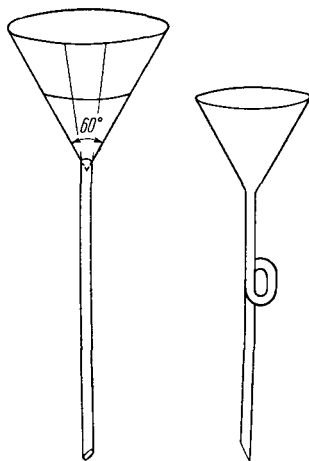


Рис. 43. Аналитические воронки

выделяются газы, например, при растворении металлов в кислотах и при длительных нагреваниях в стакане или колбе. Угол конуса воронки должен быть  $60^\circ$ , тогда фильтр хорошо прилегает к стенкам воронки. Для ускорения фильтрования шейка воронки имеет длину 10—20 см. Для удлинения к шейке прикрепляют стеклянную трубку каучуковой трубкой. Можно шейку воронки свернуть в петлю, что еще уско-

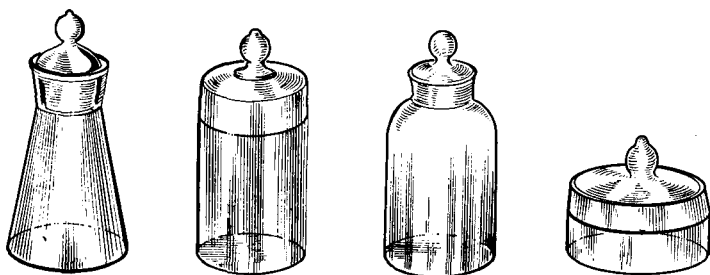


Рис. 44. Бюксы

ряет фильтрование. Для фильтров диаметром 7—9 см, наиболее часто применяемых, употребляют воронки диаметром 9—11 см. Конец шейки имеет косой срез. Это позволяет фильтрующей жидкости стекать по стенке стакана и не падать каплями, что вызывает разбрызгивание фильтра.

Стеклянные стаканчики — бюксы — снабжены пришлифованной стеклянной крышкой (рис. 44). Стеклянные палочки предназначены для тщательного собирания частиц осадка со стенок стакана или колбы и количественного их перенесения на фильтр. На конец оплавленной стеклянной палочки надевают резиновую трубку или просверленную резиновую пробку длиной 15—20 мм (рис. 45).

Тигли изготовляют из фарфора, кварца, платины, никеля, железа, серебра и свинца (рис. 46). Тигли бывают низкие и высокие.

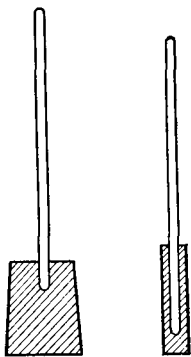


Рис. 45. Стеклянные палочки с резиновыми наконечниками

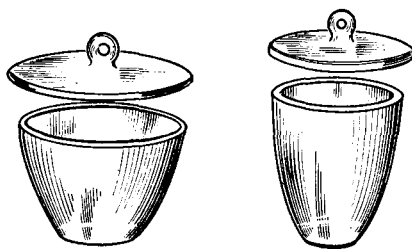


Рис. 46. Тигли

Чаще всего применяют фарфоровые тигли для прокаливания осадков, озоления фильтров и сплавления. В фарфоровых тиглях можно нагревать вещество до  $1200^{\circ}\text{C}$ . Для специальных целей изготовляют тигли из тугоплавких материалов; их можно нагревать до  $1600\text{--}1700^{\circ}\text{C}$ . Наиболее удобны фарфоровые тигли № 3 диаметром 25 мм и высотой 35 мм. Масса нового тигля после прокаливания всегда несколько уменьшается. Поэтому перед употреблением тигель прокаливают до постоянной массы. Надписи на тиглях рекомендуется делать насыщенным раствором хлорного железа.

При нагревании тигля пламя увеличивают постепенно. Платиновые тигли применяют при работе с фтористоводородной кислотой, для определения нелетучего остатка в кислотах, при определении кремниевой кислоты, для сплавления и спекания силикатов с карбонатами щелочных металлов.

После прокаливания любой тигль охлаждают в эксикаторе.

Стеклянные тигли и воронки со стеклянными фильтрами (рис. 47) изготовляют различных номеров в зависимости от плотности стеклянного фильтра. Диаметр пор от 100—120 мк (№ 1) до 10 мк (№ 4). Всего выпускают четыре номера фильтров. Эти тигли применяют для осадков, высушиваемых при температуре не выше  $150\text{--}180^{\circ}\text{C}$ . Более высокой температуры они не выдерживают. Осадок отфильтровывают и промывают в одном и том же тигле. При этом исключается употребление бумажного фильтра. Фильтрование ведут

с отсасыванием в толстостенной конической колбе (см. рис. 47), снабженной боковым отростком (тубусом); тубус соединяют с водоструйным насосом (рис. 48). В горло колбы вставляют резиновую пробку с укрепленным в ней фильтрующим тиглем или воронкой. Применяют также фарфоровые фильтрующие тигли.

Экссикаторы (рис. 49) изготовляют из толстого стекла с пришлифованной плотно закрывающейся крышкой. Тигли, часовые стекла и бюксы выдерживают в эксикаторе после прокаливания для охлаждения до комнатной температуры перед взвешиванием на аналитических весах, а также

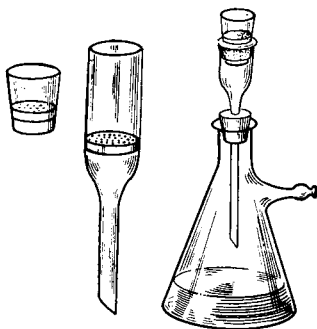


Рис. 47. Тигель и воронка со стеклянным фильтром

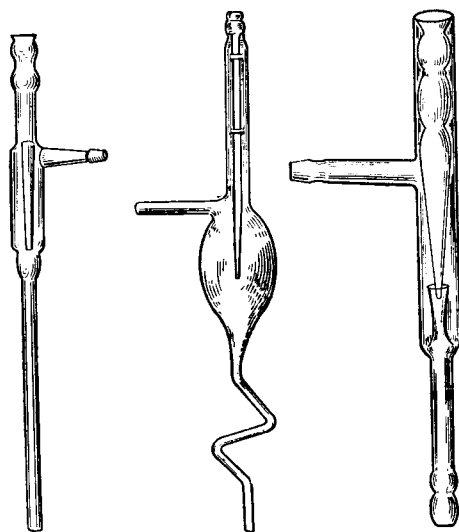


Рис. 48. Водоструйные насосы

после взвешивания. На дно эксикатора помещают высушивающие вещества, например, плавный хлорид кальция, концентрированную серную кислоту,  $P_2O_5$  и др.

Иногда крышка или боковая стенка эксикатора снабжена трубкой со стеклянным краном для вакуумной сушки препаратов. Кроме того, краном удобно уравнивать давление внутри эксикатора с давлением атмосферы.

В эксикаторах хранят осадки и вещества, могущие поглотить воду из атмосферы. Шлиф эксикатора и крышки смазывают тонким слоем вазелина, что обеспечивает полную герметичность. Открывая эксикатор, крышку осторожно смещают одной рукой в горизонтальном направлении. Если на эксикаторе есть кран, то его сначала осторожно открывают. Можно помещать в эксикатор вместо хлорида кальция свежепрокаленные известь, мрамор, жженный гипс.

Промывалка (рис. 50) применяется для смывания осадка с фильтра, стенок стакана, часового стекла, стенок бюкса. Изготавливается из плоскодонной колбы химически стойкого стекла емкостью 200, 500, 750 и 1000 мл. Колба снабжена резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие пропущена изогнутая под углом  $120^\circ$  короткая трубка, а через другое — длинная стеклянная трубка. Нижний ее конец изогнут под углом  $120-135^\circ$ , а верхний — под острым

углом  $45-60^\circ$ ; концы трубок должны быть оплавлены. На верхний конец длинной трубки при помощи резиновой трубки надета оттянутая на конце стеклянная трубочка, что позволяет изменять направление вытекающей струи воды, не меняя положения промывалки. Если оса-

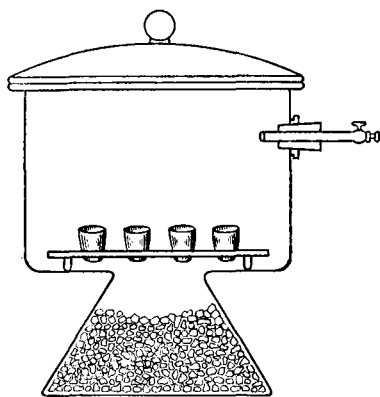


Рис. 49. Эксикатор

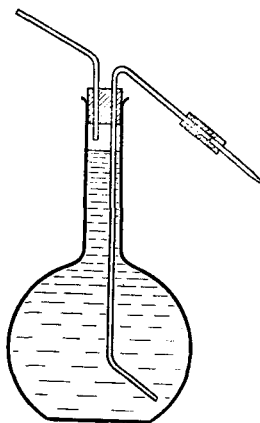


Рис. 50. Промывалка

док промывают горячей жидкостью, то колбу снаружи плотно обматывают асбестовым шнуром или шпагатом.

Фарфоровые чашки применяют при выпаривании растворов досуха и осаждении некоторых соединений. Чашки внутри покрыты глазурью. Удобны чашки № 3 на 140 мл (диаметр 90 мм). Изготавливают чашки до 310 мм в диаметре, вмещающие до 4 л жидкости.

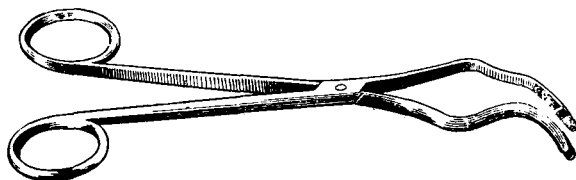


Рис. 51. Тигельные щипцы

Фарфоровые и агатовые ступки с пестиками применяют для измельчения твердых веществ. Они изготавливаются разного диаметра. Внутренняя поверхность ступки и рабочая часть пестика не покрыты глазурью, что способствует лучшему измельчению вещества. Для тонкого измельчения очень твердых веществ применяют агатовые ступки. Грубое измельчение делают в стальных ступках. Фарфоровыми шпателями и ложками набирают сухие реактивы из банок.

Тигельными щипцами (рис. 51) переносят тигли из эксикатора на весы и обратно, а также открывают и закрывают крышки тиглей. Их изготавливают из различных металлов (сталь, латунь, алюминий, чистый никель, силумин).

Для работы с плавиковой кислотой применяют посуду из политена, плексигласа и других полимерных материалов. Однако чашки и во-

ронки из полимерных материалов разрушаются кипящей водой, и их нельзя нагревать выше  $70^{\circ}\text{C}$ . Посуда из этих материалов устойчива к действию кислот и их смесей. В них можно разлагать силикаты плавиковой кислотой даже при нагревании на водяной бане. Такие во-

ронки применяют для фильтрования растворов, содержащих плавиковую кислоту.

Для кипячения жидкостей и растворов, озоления фильтров и прокаливания тиглей и осадков применяют газовые горелки. Конструкция горелок предусматривает возможность регулировки поступления воздуха в горелку; при недостаточном количестве воздуха пламя имеет невысокую температуру и коптит. При избытке воздуха или слабом токе газа пламя проскакивает внутрь горелки — к месту расположения форсунки. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы пламя не проскочило. Температура газового пла-

мени без подведения воздуха в горелку  $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$ , при нормальном поступлении воздуха она достигает  $850^{\circ}\text{C}$ , в специальных горелках (Теклу и Меккера) —  $900^{\circ}\text{C}$ . Бензиновая горелка дает температуру  $1100\text{--}1150^{\circ}\text{C}$ , горелка с кислородным дутьем — до  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Для прокаливания тиглей с осадком над пламенем газовой горелки применяют треугольник из керамических трубок, скрепленных между собой железной проволокой.

Электрические сушильные шкафы (рис. 52) предназначены для сушки посуды, осадков и образцов анализируемого вещества. Температура в них меняется в пределах  $20\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . Шкафы снабжены специальным автоматическим терморегулятором.

Электрические тигельные печи (муфельные печи) служат для прокаливания осадков в тиглях. Развивают температуру до  $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  (нагревательные элементы из нихромовой проволоки). Применяя проволоку из специальных жароупорных сплавов, можно получить температуру до  $1200^{\circ}\text{C}$ .

## § 120. Общие приемы работы в гравиметрическом анализе

Осаждение. Осадок из раствора выделяется в результате прибавления определенного объема осадителя. Характер и состояние осадка зависят от условий осаждения. В некоторых случаях рекомендуется повторно осаждать для получения более чистого и хорошо отфильтровывающегося осадка. Осаждать нужно при определенной концентрации как осаждаемого вещества, так и осадителя.

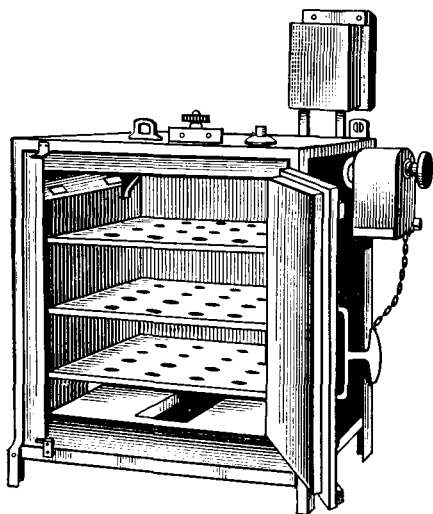


Рис. 52. Электрический сушильный шкаф



Процесс образования осадка распадается в основном на две стадии: а) образование зародышей кристаллизации, которые вследствие своих малых размеров находятся в броуновском движении; б) рост зародышей кристаллов. Поверхность зародышей заряжена адсорбированными на ней ионами. Заряд способствует гидратации. В дальнейшем увеличиваются зародыши вплоть до размеров, видимых невооруженным глазом. Это сопровождается образованием больших агрегатов кристаллов.

Возникает возможность загрязнения, если кристаллы растут слишком быстро. Чтобы избежать этого, раствор осадителя прибавляют возможно медленнее, например по каплям. Когда осадок уже образовался, то наблюдается постепенный рост мелких кристаллических частичек. Наряду с этим крупные кристаллы также растут за счет более мелких. В том и другом случае из микрокристаллов обычно возникают грубокристаллические агрегаты кристаллов, которые легко отфильтровываются. Эти процессы требуют некоторого времени. Поэтому полученный осадок после осаждения часто не рекомендуется сразу же отфильтровывать. В маточном растворе всегда остается некоторое количество неосаждаемого определяемого вещества, которое зависит от растворимости осадка. Растворимость осадка  $\text{BaSO}_4$  меньше, чем растворимость  $\text{PbSO}_4$ , поэтому в растворе остается больше свинца, чем бария.

Важно, чтобы масса осаждаемого химического элемента в растворе была настолько мала, что им можно пренебречь. Она находится за пределами точности взвешивания, т. е. менее десятых долей миллиграмма (0,2—0,3 мг).

В процессе осаждения жидкость перемешивают, что способствует лучшему формированию осадка и полноте осаждения. Для количественного осаждения требуется время, которое в зависимости от состава и количества осадка меняется от одного часа до одного-двух дней; редко бывает меньше двух часов. Это время можно значительно сократить, нагревая раствор при 60—95° С в зависимости от природы осадка.

Фильтрация применяется для количественного отделения полученного осадка, называемого осаждаемой формой, от маточного раствора. Некристаллические и студнеобразные осадки лучше всего отделять от маточного раствора через бумажные фильтры и без применения вакуума. Если осадок кристаллический, а также если необходима повторная обработка осадка, то применяют фильтрующие тигли, само фильтрование проводят с применением вакуума. Это значительно повышает скорость фильтрования (см. рис. 47).

Если кристаллический осадок помещается в дальнейшем в сушильный шкаф или должен быть прокален при температуре не выше 500° С, тогда фильтруют через стеклянный тигель. В последнем случае можно фильтровать и через бумажный фильтр.

Осадки, которые при озолении бумажных фильтров легко восстанавливаются, лучше всего отфильтровывать через стеклянные или фарфоровые фильтрующие тигли. Если же это невозможно, то после озоления осадок обрабатывают соответствующими окислителями, например концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

Изготавливают фильтры, поры которых имеют весьма различные размеры. Например, стеклянные тигли снабжены стеклянными фильтрующими пластинками (пористое дно) с порами от 3,5 до 230 мк; поры фарфоровых фильтрующих тиглей — 1,1—24 мк, бумажных фильтров — 1,5—1,7 мк, мембранных фильтров (по Зигмонди) — 0,3—3 мк, ультрафильтров — 0,05—0,1 мк.

При фильтровании бумажный фильтр помещают в стеклянную воронку с очень длинной трубкой. Необходимо, чтобы фильтр равномерно прилегал к внутренней стенке воронки, так чтобы пузырьки воздуха не могли попасть в трубку воронки. Размер бумажного фильтра должен быть таким, чтобы край его был на 1 см ниже края воронки. Трубка воронки при правильном фильтровании должна быть заполнена фильтрующей жидкостью, что обеспечивает наиболее быстрое фильтрование. Нижний скошенный конец трубки воронки должен прилегать к внутренней стенке стакана.

Бумажный фильтр складывают из квадратного куска бумаги, верхние углы обрезают ножницами. Внутреннюю поверхность фильтра, вложенного в воронку, смачивают водой из промывалки, что способствует плотному его прилеганию к стенке воронки. После этого плотно прижимают чистым пальцем края фильтра к воронке, наблюдая,

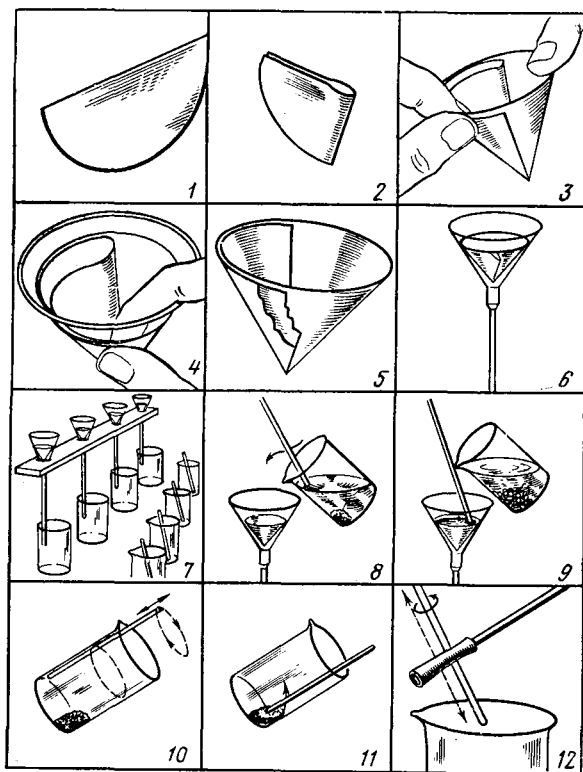
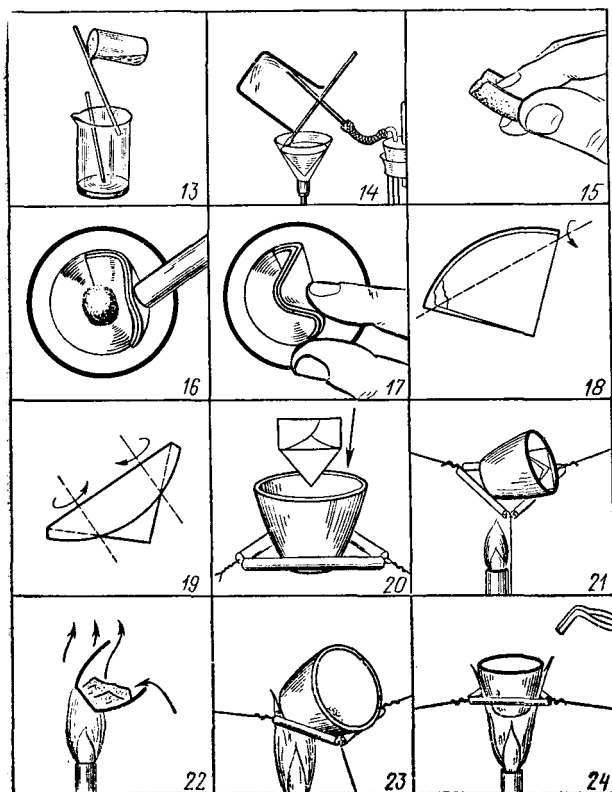


Рис. 53. Основные приемы фильтрования

чтобы не образовались пузыри воздуха между поверхностью влажного фильтра и стенкой воронки. Затем нижний конец трубки воронки прикрывают пальцем и воронку наполняют водой. Затем фильтр приподнимают и заполняют всю трубку водой, наблюдая, чтобы в ней не остались пузырьки воздуха. Наконец, фильтр снова опускают на стенки воронки, плотно прижимают к ним и испытывают быстроту фильтрации. Вода должна стекать через фильтр без пузырьков воздуха; трубка воронки даже после опорожнения фильтра должна оставаться заполненной столбиком воды без пузырьков воздуха.

В некоторых случаях применяют фильтрование через «висячий» фильтр. Для этого фильтр складывают, удлиняя одну его сторону на 2—4 мм; тогда при раскрытии получается конус с углом более  $60^\circ$  и только верхний край фильтра соприкасается с внутренней поверхностью воронки. Большая часть поверхности фильтра не прилегает к стенкам воронки, между поверхностью фильтра и стенкой воронки остается пространство, наполненное стекающей водой. Это пространство должно быть также свободно от пузырьков воздуха. Фильтрование происходит значительно быстрее, чем через обычный фильтр, плотно прилегающий к стеклу.

Применяемые фильтры обычно обеззолены или содержат пониженное количество золы. Такие фильтры изготовляют из бумаги, специ-



ально обработанной соляной и фтористоводородной кислотами для удаления минеральных примесей. После сжигания такого фильтра золы почти не остается. Массу золы указывают на упаковке фильтров. Обычно она не более 0,0001 г. Диаметр фильтра 7—15 см. Чаще всего употребляют фильтры 9—11 см. Пачки фильтров снабжают либо розовой (красной), либо белой, либо синей лентой. Наибольший диаметр пор имеют фильтры с розовой лентой. Их применяют для отделения аморфных осадков, например  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Поры меньших размеров у фильтров с белой лентой. Наиболее плотны фильтры с синей лентой; их применяют для отделения мелкокристаллических осадков, например  $\text{BaSO}_4$ .

Последовательность и приемы фильтрования через бумажный фильтр показаны на рис. 53. Фильтр, вложенный в стеклянную воронку, заполняют жидкостью так, чтобы уровень ее не доходил до края фильтра на 0,5 см, иначе мельчайшие кристаллики кристаллических осадков переползают через край фильтра. Часть осадка может при этом попасть между стенкой воронки и фильтром и пройти в фильтрат. Нижний скошенный конец трубки воронки должен соприкасаться с внутренней стенкой стакана, не погружаясь в отфильтрованную жидкость.

Осадок находится на дне стакана, в котором осаждали. Сначала стараются слить большую часть жидкости над осадком по чистой стеклянной палочке через фильтр (декантация). Тогда фильтрование идет быстро, так как поры фильтра не забиваются осадком. Струю жидкости направляют по стеклянной палочке на внутреннюю поверхность фильтра, но не в нижний острый его конец. Сливание жидкости с осадка экономит время и позволяет в дальнейшем хорошо перемешивать осадок в стенке с промывной жидкостью. Кроме того, фильтр пропитывается промывной жидкостью, что предупреждает возможные изменения осадка (пептизация чистой водой). Если такое сливание жидкости с осадка невозможно, то весь фильтр рекомендуется смочить промывной жидкостью из промывалки.

Стеклянную палочку при сливании жидкости держат вертикально над средней частью фильтра с той его стороны, где он имеет тройной слой фильтрованной бумаги,— на расстоянии 1—2 см от нижней части фильтра.

После каждого промывания осадка ему дают отстояться и вновь декантируют жидкость по стеклянной палочке. После того как осадок промыт, его осторожно смывают по палочке внутрь фильтра. Оставшийся на стенках стакана осадок разрыхляют стеклянной палочкой и осторожно смывают внутрь фильтра, направляя струю жидкости из промывалки. Лево́й руко́й держат стеклянную палочку и стакан, а право́й направляют тонкую струю промывной жидкости внутрь стакана так, чтобы она ударяла в дно стакана и смывала крупинки осадка с его стенок.

Осадок, перенесенный на фильтр, не должен доходить на 0,5 см до края фильтра. Объем осадка должен быть равным примерно  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  объема фильтра. Чтобы осадок не окислялся на воздухе и чтобы пыль не попадала на воронку с фильтром, ее покрывают часовым стеклом.

Промывать необходимо свежий влажный осадок непосредственно после фильтрования без длительного перерыва. Непромытый засохший осадок непригоден для дальнейшей работы. Осадок рекомендуется промывать горячей жидкостью. Промывание идет тем быстрее, чем полнее дают стечь жидкости. Если осадок плотно пристал к стенкам стакана, то его удобно переносить на фильтр при помощи стеклянной палочки с резиновым наконечником. Если он очень плотно пристал к стенкам и его нельзя снять, то осадок растворяют в небольшом количестве кислоты, вновь осаждают, промывают и переносят на фильтр.

Необходимо количественно перенести осадок из стакана на фильтр. Поэтому стеклянную палочку и резиновую насадку тщательно обмывают над фильтром, чтобы смыть следы осадка.

В ряде случаев фильтруют через бумажную массу, приготовленную измельчением фильтровальной бумаги. Такая масса называется бумажной пульпой. Применение ее позволяет избежать закупоривания пор фильтра, например, кремниевой кислотой при анализе силикатов. Фильтрование через пульпу идет более удовлетворительно и более быстро, чем через бумажные фильтры.

Бумажную пульпу готовят из беззольных фильтров. Для этого фильтр разрывают или разрезают на мелкие части и кипятят с водой до распада бумажной массы на волокна. Чтобы ускорить процесс, жидкость с бумагой сильно встряхивают. Полученную бумажную массу прибавляют или перед осаждением из раствора или непосредственно перед фильтрованием. Пульпа способствует коагуляции и укрупнению мелких частиц. Можно также наполнять воронку со впаянным в нее стеклянным фильтром бумажной массой и фильтровать.

Стеклянные фарфоровые фильтрующие тигли вставляют в специальные воронки (см. рис. 47) с помощью резинового соединительного кольца. Форштосс, в котором укреплен тигель, кольцом вставляют непосредственно в отверстие резиновой пробки, которой снабжена склянка для отсасывания и собирания фильтрата. Склянка соединена толстостенной резиновой трубкой с водоструйным насосом. Водоструйный насос рекомендуется пускать на полную мощность. Дно фильтрующего тигля должно находиться ниже отводной трубки колбы, так как иначе часть фильтрата может перебросить в водоструйный насос.

Большую часть фильтруемой жидкости рекомендуется декантировать, так как фильтрующая пластинка тиглей очень легко забивается осадком, и фильтрование замедляется. Пустые фильтрующие тигли перед взвешиванием обрабатывают точно так же, как и перед взвешиванием с определяемым веществом.

Промывание осадков. Осадки промывают для удаления посторонних ионов, которые захватываются его частицами при осаждении и фильтровании в результате адсорбции, окклюзии и изоморфного соосаждения. Некоторые осадки, например  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , можно промывать горячей дистиллированной водой.

Иные осадки заметно растворимы в дистиллированной воде, особенно горячей. Чтобы уменьшить растворимость, применяют промывание жидкостью, содержащие вещества, полностью улетучивающиеся

при прокаливании или даже при сушке осадка. К таким веществам относятся:

1) вещества, содержащие одноименные ионы с осадком; они уменьшают растворимость осадка (закон действия масс);

2) электролиты, уменьшающие пептизацию осадка;

3) органические растворители, например эфир, спирт; многие осадки практически не растворимы в них;

4) кислоты, уменьшающие гидролиз посторонних веществ.

Для некоторых осадков применяют комбинацию нескольких добавок к промывной жидкости. Иногда осадок промывают сначала спиртом, а затем эфиром для удаления воды, что значительно сокращает продолжительность сушки. В начале промывания желательно первые и последующие порции фильтрата собирать в два разных стакана, чтобы не потерять часть осадка, которая в начале промывания может пептизироваться и пройти через фильтр. Полностью отмывается осадок после 6—8-кратного промывания. Полноту промывания контролируют наиболее чувствительными реакциями, доказывающими отсутствие отмываемых посторонних ионов в последней порции фильтрата. Струю промывной жидкости сначала направляют не на осадок, а на стенку воронки или на верхний край фильтра, свободный от осадка, и лишь затем постепенно направляют струю на осадок.

Особое внимание необходимо обращать в конце на основательное промывание края фильтра, так как посторонние ионы труднее отмываются из бумажного фильтра, чем из осадка, особенно в том месте, где три слоя бумаги.

Декантация не всегда полезна. Например, крупнозернистый и легко отфильтровываемый осадок лучше перенести на фильтр сразу после сливания большей части маточного раствора. Декантация хороша для слизистых и студенистых осадков, так как позволяет быстро отмыть их от посторонних ионов. Если такие осадки очень объемисты и медленно оседают, то не стоит применять декантацию.

Промывная жидкость должна предупреждать пептизацию осадка. С этой целью употребляют разбавленные растворы кислот, аммиака и солей аммония. Некоторые осадки можно промывать одной водой, например оксалат кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Если промывают легко гидролизующийся осадок, то к промывной жидкости добавляют вещества, подавляющие гидролиз. Удаление всех электролитов из осадка увеличивает его способность к пептизации ( $\text{CuS}$ ,  $\text{AgCl}$ ). Даже кристаллический осадок фосфомолибдата аммония при промывании водой образует коллоидный раствор.

При промывании осадка растворами электролитов, например  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , происходит ионный обмен. Например, осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  легко адсорбирует катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , которые при промывании постепенно обмениваются на  $\text{NH}_4^+$ . Последние затем легко удаляются при прокаливании осадка.

Повторное осаждение или переосаждение применяют в том случае, когда нужна высокая чистота осадка. При переосаждении осадок дополнительно освобождается от посторонних примесей. Например, при осаждении кальция в присутствии значительных количеств маг-



ния осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  может захватить до 10% Mg, поэтому, промытый 1—2 раза, его растворяют на фильтре и в стакане с соляной кислотой, повторно осаждают оксалатом.

**Сушка осадков.** Промытый осадок высушивают в специальном сушильном шкафу при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , чаще всего при  $105\text{—}120^\circ\text{C}$ . Если осадок отфильтрован в стеклянном фильтрующем тигле, то его высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу. Продолжительность сушки зависит от температуры и величины осадка, обычно 30—120 мин. Между последовательными сушками фильтрующий тигель помещают в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры перед взвешиванием.

Осадок, подлежащий высушиванию перед прокаливанием, переносят в сушильный шкаф непосредственно на фильтре в воронке, защитив его от пыли часовым стеклом и снабдив надписью. Воронку можно закрывать также куском мокрой фильтровальной бумаги, плотно прижимая ее концы за края воронки.

В некоторых случаях фильтр с осадком сжигают мокрым. Из воронки мокрый фильтр вынимают (см. рис. 53), края его загибают внутрь на середину, покрывая ими полностью осадок. Полученный бумажный пакет помещают в тигель конусом вверх. Тигель медленно нагревают, просушивают и прокаливают, ставя на треугольник, который лежит на кольце штатива и расположен выше пламени газовой горелки.

Хорошо промытый осадок должен быть затем переведен в весовую форму. Многие осадки содержат, например, летучие аммонийные соли и влагу, которые надо удалить. Бумажный фильтр со студнеобразным осадком должен быть перед прокаливанием озолен. Для этого фильтр с содержимым помещают в фарфоровый тигель и очень осторожно нагревают в колеблющемся пламени газовой горелки или в электрической печи. При нагревании в пламени горелки тигель устанавливают в наклонном положении на фарфоровом треугольнике (см. рис. 53, п. 21, 22). Нельзя допускать воспламенения фильтра, так как при этом частично теряется осадок. Продукты сгорания —  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Горение бумажных фильтров может вызвать химические изменения осадка, особенно если он влажный. Газы и уголь, образующиеся при сгорании бумаги, восстанавливают, например, осадки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{AgCl}$ . В этих случаях рекомендуется сначала высушить фильтр при  $110\text{—}120^\circ\text{C}$ , а затем отделить главную массу осадка от бумажного фильтра и сжечь фильтр отдельно в тигле с прибавлением нескольких капель  $\text{HN O}_3$  (ч. д. а.). Только после этого в тигель переносят главную массу осадка и вновь прокаливают до постоянной массы. Чтобы отделить от фильтра, ставят тигель на кусок черной глянцевой бумаги; по возможности весь осадок собирают на эту бумагу, а фильтр, освобожденный от осадка, помещают в тигель, стараясь при этом не потерять ни одной крупинки осадка. После озоления фильтра осадок, оставшийся на глянцевой бумаге, полностью переносят в тигель. Прокаливают осадок в тигле 10—30 мин в зависимости от природы вещества.

Обычно осадок прокаливают на пламени газовой горелки. Высокая температура скорее вредна, чем полезна. Например, при сильном



прокаливании окись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  переходит в закись-окись железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На газовой горелке также рекомендуется прокаливать осадки  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$  и др. Для некоторых веществ полное их превращение в весовую форму требует более высокой температуры, по возможности близкой к  $1000^\circ\text{C}$ . Таким путем получают пирофосфат магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , окись алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , двуокись кремния  $\text{SiO}_2$  и двуокись олова  $\text{SnO}_2$ .

Осадки, окисляющиеся кислородом воздуха, например, сульфид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{S}$ , сульфид цинка  $\text{ZnS}$  и другие, прокаливают в токе индифферентного газа. Температура и продолжительность прокаливания зависят от природы осадка. Например, гидроокиси металлов содержат химически связанную воду, которую нельзя удалить при низкой температуре. Для зажигания бумажного фильтра и удаления адсорбированной воды, а также воды, смачивающей поверхность осадка и находящейся в капиллярах трещинах отдельных кристаллов, достаточно нагревать до  $600^\circ\text{C}$ .

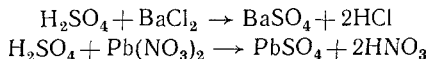
Осадки  $\text{AgCl}$  и  $\text{PbSO}_4$  не рекомендуется нагревать выше температуры  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ , так как они могут быть частично потеряны.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  полностью теряет химически связанную воду только при  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ .

Прокаливание, охлаждение и взвешивание тигля с осадком повторяют до постоянной массы. Некоторые осадки можно довольно быстро перевести в весовую форму без нагревания — путем промывания сначала спиртом, затем эфиром и, наконец, просасывая воздух для удаления эфира. Так определяют кальций в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , свинец в виде  $\text{PbSO}_4$ , хлорид-ион в виде  $\text{AgCl}$ .

Осадки многих соединений с органическими реагентами можно получать в весовой форме, высушивая их при  $100^\circ\text{C}$  в фильтрующих стеклянных тиглях, например, осадок никеля в виде его соединения с диметилглиоксимом, натрия в виде натрий-цинк-урилатацетата  $\text{NaZn}(\text{VO}_2)_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Оксихинолинаты металлов рекомендуется высушивать при  $110\text{--}120^\circ\text{C}$ . Высушивание осадка вместо прокаливания требует меньше времени, не возникают потери, обусловленные летучестью при прокаливании. Масса такого осадка обычно значительно больше массы окислов, которые могут быть получены при его прокаливании. Это уменьшает относительную ошибку.

**§ 121. Определение содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , или кристаллогидрата  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  путем осаждения сульфат-ионов раствором  $\text{BaCl}_2$**

Масса сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  96,061. Его можно осадить в виде  $\text{BaSO}_4$  или  $\text{PbSO}_4$ . В том и другом случае осаждаемая форма по химическому составу совпадает с весовой. Уравнения реакций:



Молекулярный вес  $\text{BaSO}_4$   $M = 233,40$   
 $\lg M = 2,3681$   
 $F = 0,4202$   
 $\lg F = 0,6235 - 1$

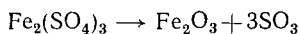
Молекулярный вес  $\text{PbSO}_4$   $M = 303,25$   
 $\lg M = 2,4818$   
 $F = 0,6833$   
 $\lg F = 0,8346 - 1$

Чаще всего  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждают и взвешивают в виде  $\text{BaSO}_4$ . Для количественного определения серы ее также окислением переводят в серную кислоту, а затем определяют в виде  $\text{BaSO}_4$ . Так как определение серной кислоты и серы часто встречается в практике контрольно-аналитических лабораторий, то осаждение и взвешивание  $\text{BaSO}_4$  широко распространено. Наиболее прост и точен этот метод тогда, когда требуется осадить сульфат-ион из раствора либо чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , либо  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , либо  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , либо  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , не содержащих заметных примесей других ионов.

Наибольшие затруднения при осаждении  $\text{BaSO}_4$  из растворов, содержащих посторонние ионы, возникают вследствие соосаждения посторонних веществ с  $\text{BaSO}_4$ . Даже хлорид- и нитрат-ионы соосаждаются с  $\text{BaSO}_4$  в виде  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{BaCl}_2$ . Из раствора, содержащего много  $\text{HNO}_3$ , нецелесообразно осажждать  $\text{BaSO}_4$ , так как получаются сильно завышенные результаты. Даже  $\text{BaCl}_2$  отчасти удерживается осадком и не всегда отмывается, если он введен в большом избытке в осаждаемый раствор. Общее правило для избежания сильно завышенных результатов — осажждать медленно из сильно разбавленного раствора, содержащего сульфат-ион.

Большая способность к окклюзии, адсорбции и соосаждению наблюдается у  $\text{BaSO}_4$ , когда он выпадает в виде мелкого кристаллического осадка. Даже соли щелочных металлов, особенно калиевые и аммониевые, соосаждаются в виде сульфатов, из-за чего получаются заниженные результаты, так как масса  $\text{K}_2\text{SO}_4$  меньше массы  $\text{BaSO}_4$ . Практически не мешают при осаждении  $\text{BaSO}_4$  присутствующие в растворе двухзарядные катионы, например,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Трехзарядные катионы —  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  — соосаждаются сульфатом бария. Например, из раствора, содержащего  $\text{Fe}^{3+}$ , сульфат

бария выпадает в виде желтоватого осадка, из которого железо нельзя удалить промыванием. После прокаливания осадок приобретает красновато-желтый цвет, так как сульфат железа (III) переходит в окись железа:



Аналогично весовая форма загрязняется окисью алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и окисью хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Присутствие их в весовой форме обуславливает заниженные результаты определения сульфат-иона, так как они весят меньше, чем эквивалентное им количество сульфата бария. Поэтому трехзарядные катионы удаляют из раствора до осаждения  $\text{SO}_4^{2-}$  хлоридом бария.

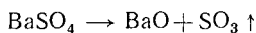
Завышенные результаты получаются в том случае, когда с сульфатом бария сосаждаются посторонние вещества, например фосфорная кислота, которая мешает больше, чем азотная (а азотная кислота мешает больше, чем соляная). Азотную и хлорную кислоты рекомендуется удалять выпариванием с концентрированной соляной кислотой. Осадок  $\text{BaSO}_4$  заметно растворим в концентрированных минеральных кислотах, поэтому они препятствуют полноте осаждения. Для получения наиболее крупнозернистого осадка  $\text{BaSO}_4$  горячий раствор  $\text{BaCl}_2$  прибавляют медленно по каплям к нагретому до кипения раствору сульфата. Соосаждение солей железа (III) можно предотвратить, восстанавливая их до солей железа (II), которые почти не сосаждаются  $\text{BaSO}_4$ .

**Гравиметрический метод определения серной кислоты и растворимых сульфатов.** Подготовка раствора к анализу. Навеску сульфата 0,15—0,2 г взятую на аналитических весах, растворяют в 100 мл дистиллированной воды в химическом стакане емкостью 250 мл. Определяя серную кислоту в ее растворах, точно отмеривают объем, содержащий от 0,15 до 0,2 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавляют дистиллированной водой до объема 150—200 мл. К полученному раствору приливают 3 мл 2 н.  $\text{HCl}$ .

**Ход определения.** Подготовленный раствор нагревают до кипения на асбестовой сетке. Вносят в него капли по стеклянной палочке, помешивая горячий 0,3—0,5 н. раствор  $\text{BaCl}_2$ . Раствор с осадком кипятят не более 10 мин. Дают осадку осесть из горячего раствора и проверяют полноту осаждения раствором  $\text{BaCl}_2$ . Через несколько часов с отстоявшегося осадка сливают по стеклянной палочке прозрачный раствор через плотный фильтр (синяя лента). Осадок в стакане промывают несколько раз декантацией дистиллированной холодной водой из промывалки, каждый раз фильтруя промывную воду. Осадок из стакана количественно переносят на фильтр. Промывают на фильтре 2 раза 1%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Фильтр с осадком, не вынимая из воронки, подсушивают в сушильном шкафу при 100—105° С 30 мин.

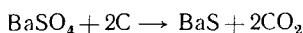
Слегка влажный фильтр с осадком осторожно вынимают из воронки, заворачивают краями внутрь, прикрывая ими осадок. Полученный «пакет», перевернутый конусом вверх, помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель. Фильтр с осадком осторожно сжигают при возможно низкой температуре, затем прокаливают

несколько минут в открытом наклонно расположенном тигле, чтобы дать окислиться кислородом воздуха сульфиду бария BaS до сульфата бария BaSO<sub>4</sub>. Затем прокаливают тигель с осадком 25 мин при 500—600° С (слабо-красное каление) на газовой горелке или в муфельной электрической печи. После охлаждения тигля в эксикаторе его взвешивают и прокаливают повторно до установления постоянной массы. Сульфат бария при 1400° С начинает разлагаться:

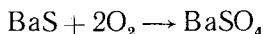


Поэтому прокаливать можно при температуре не выше 800—900° С.

Сульфат бария легко восстанавливается углеродом, образующимся при обугливании бумажного фильтра:



Сульфид бария окисляется на воздухе:



Промывание осадка на фильтре раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> затрудняет восстановление BaSO<sub>4</sub>.

Результаты анализа (в %) можно рассчитать на сульфат-ион, серную кислоту, серу и серный ангидрид:

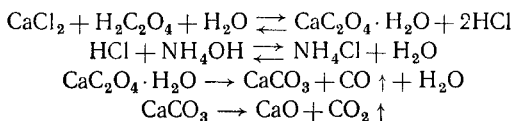
$$x\% = \frac{[\text{весовая форма}] \cdot F \cdot 100}{[\text{навеска}]} = \frac{[\text{весовая форма}] \cdot 0,4202 \cdot 100}{[\text{навеска}]}.$$

Определяя сульфат-ион, например, в алюминиевых, хромовых или железных квасцах, их превращают в сульфат аммония. Для этого раствор осаждают аммиаком и отфильтровывают Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>. Ю. Ю. Лурье описал метод отделения Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> пропусканием раствора через колонку катионитов в H-форме с последующим осаждением сульфат-иона в фильтрате, свободном от этих катионов.

Р. Пшыбил в 1952 г. предложил для количественного выделения бария в виде сульфата в присутствии всех других катионов, кроме Sr<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>, вести анализ в растворе, содержащем комплексон III (этилендиаминтетраацетат натрия). Осадок BaSO<sub>4</sub> можно очистить дополнительно его растворением в аммиачном растворе комплексона (III) с последующим осаждением сульфата.

## § 122. Определение кальция в известняке и меле

Гравиметрическое определение кальция основано на осаждении моногидрата оксалата кальция CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. При последующем прокаливании осадок переводят в карбонат кальция или в окись кальция:

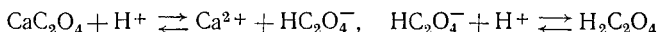


Известняком называют карбонатную горную породу, содержащую главным образом  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Доломитом называют соединение карбонатов магния и кальция  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ . Доломитизированным известняком называют горную породу, содержащую в основном карбонат кальция и некоторое количество карбоната магния. Доломитизированный известняк встречается чаще всего.

Произведение растворимости  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $2 \cdot 10^{-9}$ . Поэтому для полного осаждения кальция необходим избыток осадителя. Чтобы довести концентрацию  $[\text{Ca}^{2+}]$  до  $10^{-6}$  г·ион/л, необходимо создать избыток оксалат-иона в количестве 0,002 г·ион/л по расчету:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{L_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г·ион/л.}$$

Оксалат кальция растворим в кислой среде:



Из-за этого осаждение заканчивают в нейтральной или щелочной среде. Однако при образовании осадка оксалата кальция и при его стоянии может, если присутствует, захватываться катион  $\text{Mg}^{2+}$ , особенно в щелочной среде. Поэтому в присутствии магния осаждают в слабокислой среде, не применяя избытка  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Прибавление  $\text{NH}_4\text{OH}$  уменьшает кислотность раствора, что обеспечивает практически полное осаждение кальция.  $\text{NH}_4\text{OH}$  прибавляют до pH 4,2. Тогда половина избытка осадителя находится в виде оксалат-иона  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , а половина — в виде гидрооксалат-иона  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ . Это pH можно установить по индикатору метиловому оранжевому, изменяющему красную окраску на желтую при pH 4. Можно также пользоваться метиловым красным, изменяющим окраску при pH 5.

Присутствие ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в известняках сильно повышает растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  при осаждении, так как они образуют оксалатные комплексы. Поэтому их надо удалить, например в виде гидрооксидов, осаждением  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

$\text{CaC}_2\text{O}_4$  при осаждении загрязняется посторонними ионами из раствора. Медленное осаждение неразбавленного раствора обеспечивает более чистый осадок. Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  содержит примесь 1—5 %  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ , если катионы  $\text{Mg}^{2+}$  были в растворе. Более чистый осадок получают переосаждением. Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , кроме того, может содержать ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Разложение при 450—550° С происходит по уравнению



Карбонат кальция негигроскопичен, что позволяет прокалывать осадок при этой температуре. При более низкой температуре остается неразложившейся часть оксалата. Выше 550° С начинает разлагаться  $\text{CaCO}_3$  с образованием гигроскопичной окиси кальция  $\text{CaO}$ . Только выше 900° С  $\text{CaCO}_3$  практически полностью разлагается, образуя  $\text{CaO}$ . Поэтому если весовая форма —  $\text{CaO}$ , то прокалывать надо при 900—1200° С. Получение в качестве весовой формы  $\text{CaCO}_3$  более желательно, однако в этом случае необходимо поддерживать температуру точно в

пределах 450—550° С, что на газовой горелке или в муфельной печи трудно осуществить. Поэтому всегда получится смесь карбоната кальция и окиси кальция. Более надежно прокалывать при температуре выше 900° С, что обеспечивает полное превращение  $\text{CaCO}_3$  в  $\text{CaO}$ . Чтобы исключить поглощение окисью кальция  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  из воздуха, тигель с осадком помещают в эксикатор, наполненный прокаленной  $\text{CaO}$  или  $\text{CaSO}_4$ . Нельзя эксикатор наполнять  $\text{CaCl}_2$ , так как окись кальция отнимает воду от хлорида кальция.

После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком помещают во взвешенный бюкс и взвешивают. Повторно взвешивают возможно быстро, для чего на правую чашку весов накладывают количество разновесок, соответствующее первому взвешиванию, затем вынимают тигель из эксикатора и заканчивают взвешивание, пользуясь только рейтером.

Методика определения. Исследуемый образец хлорида или нитрата кальция, содержащий не более 0,1 г  $\text{Ca}$ , отвешивают в количестве 0,25—0,35 г и растворяют в 100 мл дистиллированной воды в стакане с носиком емкостью 250 мл. Добавляют к раствору разбавленную уксусную кислоту до pH 5,6 \* (по метиловому красному — до перехода окраски из желтой в оранжевую). Нагревают до кипения. Помешивая вливают примерно 25 мл 8%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Полученный осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  оставляют стоять на нагретой песочной бане.

После отстаивания осадка испытывают прозрачную жидкость над ним на полноту осаждения. Для этого вносят несколько капель 10%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Жидкость с осадком оставляют стоять на бане 1 ч. Отстоявшуюся прозрачную жидкость декантируют через плотный фильтр (синяя лента) диаметром 7 см. Оставшийся осадок три раза промывают в стакане, декантируя 0,1 н. раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . После этого осадок количественно переносят на фильтр, где промывают его до полного удаления хлорид-иона: испытывают 1 мл фильтрата, подкисленного 10 каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$ , на отсутствие хлорид-иона раствором  $\text{AgNO}_3$ ; фильтрат должен оставаться прозрачным.

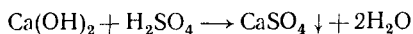
Промытый осадок высушивают на фильтре с воронкой в сушильном шкафу. В это время прокаливанием доводят до постоянной массы чистый пустой фарфоровый тигель и взвешивают его в том же бюксе, в который впоследствии будет помещен тигель вместе с прокаленным осадком. При взвешивании бюкс геометрически закрывают крышкой. Высушенный осадок вместе с фильтром переносят в тигель. Осторожно обугливают фильтр на маленьком пламени газовой горелки, поместив тигель в фарфоровом треугольнике в наклонном положении.

После полного сжигания фильтра тигель с осадком осторожно прокалывают, медленно повышая температуру. Иначе осадок может разбрызгаться из-за бурного выделения окиси и двуокиси углерода, паров воды. Прокаливание усиливают, доводя температуру до 850—

---

\* Осаждают в слабокислой среде, чтобы помешать образованию коллоидного осадка.

900° С на газовой горелке или в электрической муфельной печи в течение 1 ч. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе над прокаленной окисью кальция. Затем тигель взвешивают, помещая его в бокс, плотно закрытый крышкой. Далее тигель многократно прокаливают каждый раз по 30 мин до постоянной массы. Прокалив, осадок осторожно смачивают водой, прибавляя ее по каплям во избежание бурной реакции с СаО. Вливают в тигель по каплям небольшой избыток 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кислота взаимодействует с осадком:



Содержимое тигля выпаривают досуха на водяной бане. Тигель помещают на песочную баню (тяга) для удаления избытка серной кислоты. Нагревают его до прекращения выделения белых паров. Наконец тигель прокаливают. После первого взвешивания добавляя еще 1—2 капли концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и вновь удаляют ее избыток на песочной бане. Тигель с осадком прокаливают до постоянной массы. Весовая форма — безводный сульфат кальция СаSO<sub>4</sub>.

Вычисляют процентное содержание кальция по формуле

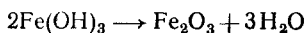
$$\% \text{Ca} = \frac{[\text{весовая форма}] \cdot 0,2944 \cdot 100}{[\text{навеска образца}]}$$

**§ 123. Определение железа в гексагидрате сульфата аммония-железа (II) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O или в додекагидрате сульфата аммония-железа (III) NH<sub>4</sub>Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O**

Железо определяют взвешиванием в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> независимо от того, имеем ли в анализируемом веществе Fe(II) или Fe(III). Железо (III) непосредственно осаждают раствором аммиака, железо же (II) сначала окисляют раствором азотной кислоты или перекисью водорода, а уже потом осаждают раствором аммиака.

Если Fe(II) не полностью окислено в Fe(III), то осаждается черный осадок, содержащий смешанную гидроокись Fe(OH)<sub>2</sub> · Fe(OH)<sub>3</sub> вместо красно-коричневого осадка Fe(OH)<sub>3</sub>. Получение смешанной гидроокиси нежелательно, так как она очень устойчива при прокаливании. Если получается черный осадок, то его растворяют в нагретой разбавленной HNO<sub>3</sub> и повторяют осаждение аммиаком. Если в растворе есть катионы Mg<sup>2+</sup>, то они осаждаются с осадком Fe(OH)<sub>3</sub>. Аммиак в нейтральном растворе осаждает большинство трехзарядных катионов. Двухзарядные катионы осаждаются при более высоком pH. Fe(OH)<sub>3</sub> рекомендуется осаждать аммиаком в 0,5 н. растворе NH<sub>4</sub>Cl.

Раствор нагревают до 70° С, осаждают железо 0,1 н. раствором NH<sub>4</sub>OH, прибавляя его по каплям. Чтобы отделить двухзарядные катионы, осадок следует переосадить аммиаком после растворения в соляной кислоте. Осадок прокаливают до окиси железа:





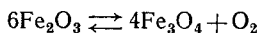
Температура прокаливания не должна быть выше  $700^{\circ}\text{C}$ , так как при более высокой температуре образуется  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Осаждать  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  растворами едких щелочей вместо  $\text{NH}_4\text{OH}$  нельзя, так как получается гидрогель, сильно адсорбирующий щелочи, которые нельзя отмыть водой.

Ошибки при определении железа обусловлены содержанием в аммиаке кремниевой кислоты, которая соосаждается с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Поэтому нельзя применять аммиак, который долго хранился в стеклянной посуде.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  может адсорбировать до 2% кремниевой кислоты. Если  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  осаждается из раствора, содержащего хлориды, то недостаточно промытый осадок содержит  $\text{FeCl}_3$ , который улетучивается при прокаливании осадка. Примесь кремниевой кислоты завышает содержание железа, а примесь хлорного железа и образование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  дает заниженные результаты.

Ход определения. Точную навеску соли Мора (около 0,5 г) растворяют в 20 мл дистиллированной воды в химическом стакане на 250—300 мл. Добавляют 20—30 капель дымящей  $\text{HNO}_3$  (не больше) или 5 мл 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагревают на водяной бане или асбестовой сетке до тех пор, пока раствор не станет чисто желтым вследствие полного окисления железа. Раствор разбавляют до 150 мл дистиллированной водой. Нагревают до кипения и осаждают концентрированным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (свободным от  $\text{CO}_2$ ). Полученному красно-бурому осадку дают отстояться. Сливают прозрачную бесцветную жидкость через фильтр «красная лента» диаметром 9—11 см. Осадок в стакане многократно промывают, декантируя горячей водой, после чего количественно переносят на фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на сульфат-ион в последней порции фильтрата (проба 0,2 н. раствором  $\text{BaCl}_2$ ).

Если частицы осадка не удастся смыть со стенок стакана перенести количественно на фильтр, то рекомендуется снимать их с помощью резиновой насадки на стеклянной палочке (см. рис. 45) или снимать их со стенок с помощью влажных кусочков беззольного фильтра, которые затем помещают внутрь фильтра и сжигают вместе с ним. Осадок в воронке подсушивают в сушильном шкафу. Затем фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель. Обугливают фильтр на очень малом пламени газовой горелки.

После полного озольнения фильтра тигель закрывают крышкой и прокаливают на полном пламени газовой горелки 10 мин. Тигель охлаждают на воздухе и еще теплый вносят в эксикатор. После охлаждения его взвешивают и доводят до постоянной массы путем повторных прокаливаний не выше  $700^{\circ}\text{C}$  на газовой горелке или при  $800$ — $900^{\circ}\text{C}$  в электрической печи, где нет опасности восстановления окиси железа газами, например, в пламени горелки. Выше  $1200^{\circ}\text{C}$  происходит частичная термическая диссоциация:



Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  осаждаются аммиаком не количественно, так как образуются растворимые в воде аминоккомплексы железа (II).

Если в растворе есть органические кислоты (или их соли), напри-

мер, винная, лимонная, а также глицерин и сахар, то в аммиачном растворе они образуют с  $\text{Fe}^{3+}$  легкорастворимые малодиссоциирующие комплексные ионы. Поэтому перед осаждением железа (III) аммиаком все органические вещества должны быть удалены из раствора.

Результаты анализа рассчитывают на железо по формуле

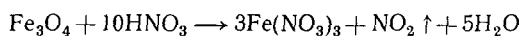
$$\% \text{Fe} = \frac{[\text{весовая форма}] F \cdot 100}{[\text{навеска}]};$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,70; \lg M = 2,2033; F = 0,6994; \lg F = 0,8448 - 1.$$

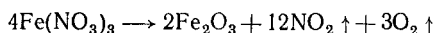
Ошибка определения  $\pm 0,2\%$ . После осаждения в 1 л раствора остается 0,05 мг железа.

Определяя железо (III) в железо-аммонийных квасцах  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , окисляют железо (II) в растворе, так как возможно частичное восстановление  $\text{Fe}^{3+}$ . Достаточно прибавлять 10—20 капель концентрированной  $\text{HNO}_3$  сразу же после растворения навески соли в 10 мл воды. Дальнейший анализ ведут, как описано выше.

В случае образования магнитной закиси-окиси железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при прокаливании осадка окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  содержимое охлажденного тигля обрабатывают несколькими каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Избыток  $\text{HNO}_3$  удаляют осторожным выпариванием на водяной бане. Железо (II) окисляется



При последующем прокаливании  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  разлагается;



Вместо азотной кислоты для окисления можно поместить в тигель 0,5 г сухого нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и, закрыв тигель крышкой, осторожным нагреванием удалить все летучие продукты реакции.

### § 124. Теоретические основы титриметрического анализа

Титриметрический анализ основан на измерении количества (объема или массы) раствора титранта (реактив точно известной концентрации), затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Раствор реактива вносят до тех пор, пока его количество не будет эквивалентно количеству определяемого вещества. Избыток обычно не добавляют. Этим титриметрический метод анализа отличается от гравиметрического метода, основанного на взвешивании полученного продукта реакции — так называемой весовой формы.

Применяемый в титриметрическом анализе раствор реактива называется титрованным (или стандартным). Концентрацию растворов в титриметрическом анализе выражают числом грамм-эквивалентов в литре раствора.

### § 125. Классификация титриметрических методов

Титриметрические методы подразделяются на две большие группы. В первую группу входят методы, основанные на ионных реакциях: нейтрализация, осаждение и комплексообразование. Во вторую группу входят окислительно-восстановительные методы, основанные на реакциях окисления — восстановления, которые связаны с переходом электронов от одной частицы к другой. Применяемые реакции должны удовлетворять ряду требований. Реакция должна проходить количественно по определенному уравнению без побочных реакций. Реакция должна протекать с достаточной скоростью, поэтому необходимо создавать оптимальные условия, обеспечивающие быстрое течение реакции: концентрацию реагирующих веществ и среду, в которой протекает реакция, температуру и в ряде случаев катализатор. Установление точки эквивалентности должно производиться достаточно надежно. Во многих случаях для этого применяют специальный индикатор.

Посторонние вещества не должны влиять на ход реакции титрования. Такое влияние может оказывать кислород воздуха на восстановители. Например, растворы  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{SnCl}_2$  очень легко окисляются кислородом воздуха. Поэтому их хранят в специально оборудованных герметически закрытых сосудах, соединенных с бюретками. Раствор  $\text{FeSO}_4$  легко окисляется кислородом воздуха, что необходимо иметь в виду при титровании его  $\text{KMnO}_4$ .

Вещества, мешающие титрованию, можно замаскировать путем образования прочного комплексного соединения. Например, при титровании иода тиосульфатом натрия железо (III) можно перевести в прочный комплексный анион  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , добавляя  $\text{NaF}$  к титруемому раствору.

В последнее время расширилось применение смешанных растворителей. Еще в 1935 г. К. Фишер предложил метод иодометрического

определения воды титрованием анализируемого образца в среде метилового спирта  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Этот метод приобрел большое распространение. Добавление ацетона или спирта к раствору, в котором производится титрование методом осаждения, понижает растворимость осадков. Титрование в смешанном растворителе позволяет полнее осадить вещество.

Применение смешанных растворителей оказалось весьма важным в методах нейтрализации, или протолиза. В этом случае константы диссоциации кислот и оснований обычно значительно больше, чем в водной среде. Например, какую-нибудь аммонийную соль в водном растворе нельзя точно оттитровать раствором гидроокиси натрия или калия, так как диссоциация  $\text{NH}_4\text{OH}$  мала. Однако при титровании в смешанном растворителе, содержащем только 10% воды и 90% этилового спирта, в присутствии индикатора аммонийную соль можно точно оттитровать едкой щелочью. Константа диссоциации увеличивается в этих условиях. Поэтому интервал скачка титрования становится большим.

Органическое вещество, входящее в состав смешанного растворителя, не должно взаимодействовать химически с веществами, участвующими в реакции титрования. Введение органического растворителя уменьшает растворимость осадка. Например, сульфат свинца  $\text{PbSO}_4$  заметно растворяется в воде, но практически не растворяется в 50%-ном этиловом спирте. Но применение смешанного растворителя может вызвать одновременное осаждение некоторых посторонних ионов.

Применение смешанных растворителей позволяет перевести в раствор ряд веществ, практически не растворимых в воде, например иодид ртути  $\text{HgI}_2$ . Особенно большое значение имеют смешанные растворители при растворении внутрикомплексных соединений металлов с органическими реагентами, например  $\text{Ni}^{2+}$  с диметилглиоксимом,  $\text{Al}^{3+}$  с 8-оксихинолином и др.

В 1949 г. Н. А. Измайллов подробно описал возможности титриметрического анализа в неводных растворах. Неводные растворители изменяют силу кислот и оснований и отношение ионного произведения среды к величине константы диссоциации кислоты или основания. Ими можно пользоваться в различных случаях титрования для того, чтобы повысить или уменьшить растворимость вещества, изменить силу кислоты или основания или изменить степень диссоциации вещества в растворе, особенно в методах нейтрализации и осаждения. Например, константа диссоциации хлоруксусной кислоты  $\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  в водном растворе  $1,4 \cdot 10^{-3}$ , поэтому при определении этой кислоты в смеси с соляной кислотой ошибка титрования достигает 3%. Однако в ацетоне константа диссоциации хлоруксусной кислоты  $10^{-7}$ , т. е. эта кислота в 10 миллионов раз слабее соляной кислоты. Поэтому титрование смеси  $\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  в ацетоне дает точные результаты определения концентрации соляной кислоты.

Еще сильнее в водном растворе диссоциирована трихлоруксусная кислота  $\text{HCO}_2\text{CCl}_3$ ,  $K=0,13$ . Поэтому в смеси с соляной кислотой можно оттитровать только сумму этих кислот. Однако в ацетоне три-

хлоруксусная кислота имеет константу диссоциации  $10^{-3}$ . Поэтому в смеси с соляной кислотой ее можно определять с точностью  $\pm 5\%$ .

В обычных условиях точно нельзя оттитровать ацетат натрия  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$ , так как получающаяся уксусная кислота заметно диссоциирована ( $K=2 \cdot 10^{-5}$ ) и вызывает изменение окраски метилового оранжевого задолго до точки эквивалентности. Если же титровать в смешанном растворителе, содержащем 30% воды и 70% ацетона, то константа диссоциации сильно уменьшается, и  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$  можно точно оттитровать соляной кислотой, как и многие другие соли органических кислот.

В основном применяются два метода титрования: 1) прямое титрование, когда стандартный титрующий раствор прибавляют из бюретки к анализируемому раствору в колбе для титрования; 2) обратное титрование, когда к анализируемому раствору заранее добавляют избыток стандартного раствора, а затем избыток оттитровывают другим стандартным раствором, после чего находят по разности количество первого стандартного раствора, затраченного на реакцию с анализируемым веществом. Метод прямого титрования более точен, так как имеется меньше источников для ошибок. Однако в некоторых случаях он неприменим.

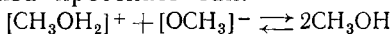
Н. А. Шилов рекомендует метод титрования, который дает весьма точные результаты. Сначала точный объем стандартного раствора кислоты, титр которого известен, титруют из бюретки раствором щелочи подходящей концентрации. Затем такой же объем анализируемой кислоты в строго одинаковых условиях титруют из бюретки раствором той же щелочи.

Очень важно соблюдать строго одинаковые условия, т. е. работать с одной и той же пипеткой, бюреткой, индикатором, при одинаковой температуре и добавлять одинаковые количества воды в колбу для титрования. По этому методу отношение количеств раствора щелочи, хотя бы и неизвестного титра, пошедших на титрование в первом и втором опытах, дает возможность очень точно вычислять концентрацию определяемой кислоты. Метод можно применять и для реакций осаждения или окисления — восстановления.

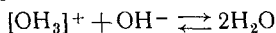
В табл. 56 помещена классификация методов титриметрического анализа.

Методы нейтрализации. К ним относятся определения, основанные на взаимодействии кислот и щелочей, т. е. на реакции нейтрализации.

Согласно теории Бренстеда реакция нейтрализации должна быть названа реакцией протолиза. Особенно большое значение реакции протолиза имеют в неводных растворах. Например, в метиловом спирте реакция протолиза протекает так:



что аналогично реакции



Методы нейтрализации обычно подразделяют на ацидиметрию (определение оснований), алкалиметрию (определение кислот) и галометрию (определение солей).

Методы осаждения подразделяют на *аргентометрию*, позволяющую определять путем титрования раствором нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , хлориды, бромиды, иодиды, цианиды, роданиды; на *меркурометрию*, основанную на титровании раствором нитрата закисной ртути  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Т а б л и ц а 56

Классификация методов титриметрического анализа

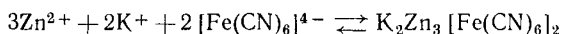
Метод	Подразделения метода	Титрант *
Нейтрализация (кислотно-основное титрование)	Алкалиметрия — количественное определение кислоты Ацидиметрия — количественное определение основания (щелочи) Галометрия — количественное определение солей	MeOH  HA  HA или MeOH
Редоксметоды (окислительно-восстановительные)	Перманганатометрия Иодометрия Броматометрия Цериметрия Ванадатометрия Титанометрия Нитритометрия Аскорбинометрия	$\text{KMnO}_4$ $\text{I}_2$ $\text{KBrO}_3$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ $\text{NH}_4\text{VO}_3$ $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{TiCl}_3$ $\text{NaNO}_2$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
Осаждение	Аргентометрия Роданометрия Меркурометрия	$\text{AgNO}_3$ $\text{KSCN}$ или $\text{NH}_4\text{SCN}$ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Комплексометрия (комплексобразование)	Меркуриметрия Фторометрия Комплексонометрия (хелатометрия)	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $\text{NaF}$ ЭДТА или другие комплексоны

\* Титрантами называют растворы, которыми титруют.

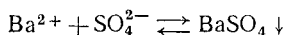
Методы комплексобразования основаны на применении реакций, при которых образуются комплексные соединения. Они подразделяются на *меркуриметрию*, основанную на титровании раствором нитрата ртути (II)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (при этом образуется малодиссоциированный хлорид ртути (II)  $\text{HgCl}_2$ ); на *комплексонометрию* (*хелатометрию*), основанную на применении органических реактивов — комплексонов (см. § 158); *фторометрию*, основанную на применении

Методы меркурометрии и меркуриметрии используют для определения галогенидов, цианидов и роданидов. Есть и другие методы осаждения

дения, например, титрование раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$  для определения солей цинка:



титрование раствором  $BaCl_2$  для определения сульфатов:

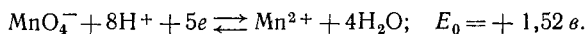


титрование раствором  $Pb(NO_3)_2$  для определения сульфатов, фосфатов, оксалатов, молибдатов, вольфраматов.

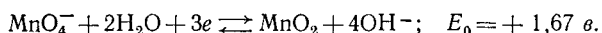
Применяется также титрование раствором нитрата тория или нитрата циркония при точном определении фторидов, которые оказывают на человека очень сильное физиологическое действие. Этим методом определяют фториды в питьевой воде и пищевых продуктах.

Методы окисления—восстановления основаны на применении различных окислителей и восстановителей для титрования.

*Перманганатометрия.* Метод предложен в 1846 г. Ф. Маргериттом для титрования растворов солей железа (II).  $KMnO_4$  имеет нормальный окислительный потенциал  $+1,5$  в в кислой среде. Реакция восстановления идет по уравнению

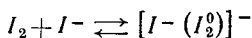


Однако в слабокислой, нейтральной и щелочной средах реакция идет иначе:



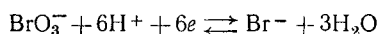
При титровании раствором перманганата калия в кислой среде бесцветных или слабо окрашенных растворов окончание реакции обнаруживают по цвету перманганат-иона, для чего достаточно избытка в 1 каплю раствора  $KMnO_4$ .

*Иодометрия.* Метод основан на титровании раствором иода. Иод можно получить в чистом виде возгонкой. Свободный иод мало растворим в воде, но хорошо растворим в растворе  $KI$  с образованием комплексных трийодид-ионов:



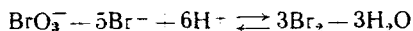
Этот раствор иода имеет нормальный окислительный потенциал  $+0,54$  в. Иод постепенно улетучивается из раствора, поэтому его необходимо хранить хорошо закрытым. Растворы иода имеют интенсивный желтый цвет, поэтому можно титровать без индикатора, если растворы 0,1 н. и более концентрированные. Наиболее точное иодометрическое титрование проводят, применяя как индикатор раствор крахмала, образующий с иодом ярко-синее адсорбционное соединение.

*Броматометрия* — метод, основанный на окислении раствором  $KBrO_3$  в кислой среде; нормальный окислительный потенциал  $+1,4$  в. Реакция идет по уравнению





В достаточно кислом растворе бромат-ион реагирует с бромид-ионом (бромид-броматная смесь):



Выделившийся бром используют затем как окислитель в реакциях бромирования, например, органических соединений.

Нормальный потенциал  $\text{Br}_2 + 1,07 \text{ в}$  — значительно меньше, чем у  $\text{BrO}_3^-$ .

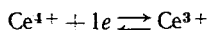
Так как конечным продуктом восстановления являются ионы  $\text{Br}^-$  (приобретение шести электронов), то грамм-эквивалент  $\text{KBrO}_3$  равен  $M : 6$ .

Метод броматометрии очень ценен для определения органических соединений, например, фенолов, анилина, оксикислот, антифебрин, бензонафта, резорцина, белого стрептоцида, органических соединений мышьяка (III) и др.

*Цериметрия.* В 1861 г. Л. Ланге предложил в качестве окислителя раствор  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . Его можно получить в очень чистом виде, выделяя в форме  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Сульфат церия — очень сильный окислитель; его нормальный окислительный потенциал  $+1,43 \text{ в}$ . Применяется, как и перманганат калия, для титрования многих восстановителей в сильноокислых растворах солей железа (II), мышьяковистой, щавелевой кислот и др. Имеет некоторые преимущества по сравнению с  $\text{KMnO}_4$ : его растворы устойчивы даже при кипячении, отсутствуют промежуточные продукты, им можно титровать в присутствии больших количеств соляной кислоты.

Нормальный окислительный потенциал церия (IV) в соляной кислоте равен  $+1,28 \text{ в}$ . Церий (IV) в кислой среде восстанавливается в церий (III):



Раствор соли церия (IV) имеет яркий желто-коричневый цвет, поэтому можно титровать и без индикатора. Растворы солей церия (III) бесцветны.

*Титанометрия.* Соли титана (III) применяются как энергичные восстановители при определении главным образом органических веществ. При этом  $\text{Ti}$  (III) окисляется в  $\text{Ti}$  (IV).

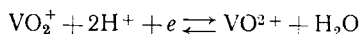
Метод предложен в 1903 г. Э. Кнехтом для определения красителей и нитросоединений, а также для титрования солей железа (III). Титры растворов  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  устанавливают по дихромату калия или по железо-аммонийным квасцам  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Растворы солей титана (III) необходимо хранить в сосудах специальной конструкции, предупреждающих окисление кислородом воздуха.

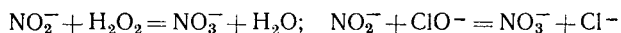
Растворы солей титана (III) красно-фиолетовые. Метод титанометрии подробно разработан Кольтгофом.

*Ванадометрия* основана на применении титрованных растворов метаванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и других соединений ванадия. Ме-

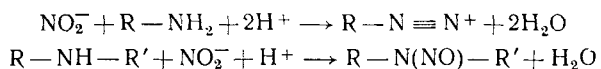
тод разработан В. С. Сырокомским в 1936 г. Титрование ванадатом аммония применяют при определении фосфора, серы, кальция, хрома, марганца, железа, меди, молибдена, свинца, перхлоратов, гидразина. При определении железа (II) титруют в 6 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии индикатора (0,1%-ный раствор фенилантраниловой кислоты). Реакция идет по уравнению



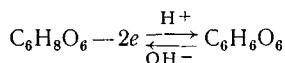
*Нитритометрия* основана на титровании стандартными растворами нитрита натрия. Нитриты щелочных металлов часто применяют в качестве окислителей. Как пример рассмотрим определение перекиси водорода и гипохлорита натрия:



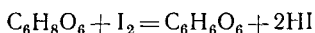
Наиболее часто нитритометрию применяют для определения органических веществ по реакции диазотирования или нитрозирования:



*Аскорбинометрия* основана на использовании аскорбиновой кислоты (АК)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  как восстановителя. Ее применяют для прямого титрования различных окислителей. При этом образуется дигидроаскорбиновая кислота (ДГАК)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ :



Кислотный характер аскорбиновой кислоты объясняется присутствием енольно-гидроксильных групп (силовые показатели  $\text{p}K_{\text{AK}} 4,2$ ,  $\text{p}K_{\text{AK}} - 11,6$ );  $E_0 = +0,18$  в (при  $\text{pH} 7$ ). Аскорбиновая кислота восстанавливает  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{BrO}_3^-$  и др., например:



Под действием сильных окислителей аскорбиновая кислота разлагается на щавелевую  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и треоновую  $\text{H}_7\text{C}_4\text{O}_5$  кислоты.

## § 126. Теория индикаторов

Индикаторами называются органические (или неорганические) вещества, вносимые в небольшом количестве в анализируемый раствор и позволяющие устанавливать окончание титрования \* по изменению какого-либо физического признака: или меняется цвет раствора, или образуется муть (осадок), или светится раствор (флуоресценция, хемилюминесценция) вблизи точки эквивалентности. Цвет может также меняться от появления в титруемом растворе избытка одного из реагирующих веществ, например перманганата калия или свободного иода.

\* Индикаторы применяют и в качественном анализе, например, лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин, дифениламин и др.

Применяемые в титриметрическом анализе индикаторы подразделяют на обратимо и необратимо меняющие окраску раствора. Последние позволяют наблюдать точку перехода окраски только один раз, так как их молекулы разрушаются.

Правильное применение индикаторов — решающий фактор для получения надежных результатов анализа.

Известные в настоящее время индикаторы можно подразделить на: 1) кислотно-основные методов нейтрализации; 2) редокс-индикаторы, применяемые в окислительно-восстановительных методах; 3) флуоресцентные для кислотно-основного титрования, редоксметодов и методов осаждения; 4) комплексометрические или металлоиндикаторы; 5) адсорбционные, применяемые в методах осаждения; 6) хемилюминесцентные в редоксметодах; применяются также в методах осаждения и комплексобразования.

Применяют и смешанные индикаторы, позволяющие повысить четкость перехода окраски при наблюдении точки окончания титрования. Точкой окончания титрования называют момент четкого изменения окраски титруемых растворов.

Раньше всех начали применять кислотно-основные индикаторы, или рН-индикаторы, в методах нейтрализации (ацидиметрия, алкалиметрия, галометрия). Это синтетические или природные соединения (например, лакмус), обладающие свойствами красителей и характеризующиеся как слабые кислоты или слабые основания. Они специфически реагируют на изменение концентрации ионов водорода (гидроксония  $\text{OH}_3^+$ ) или ионов гидроксила. Показатель титрования для них  $pT = -\lg [H^+]$ , где  $[H^+]$  обозначает концентрацию ионов водорода, при которой наблюдается середина интервала изменения окраски индикатора (в конце титрования). У метилового оранжевого  $pT\ 4$ , фенолфталеина  $pT\ 9$ , у бромтимолового синего  $pT\ 7$ . Слабые кислоты рекомендуется титровать, используя индикаторы, меняющие цвет в слабощелочном растворе, слабые основания — с индикаторами, меняющими окраску в слабокислом растворе. Величина  $pT$  указывает рН, при котором данный индикатор наиболее пригоден. Окраска в титруемых растворах зависит от степени диссоциации молекул индикатора:  $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$

$$K = \frac{[H^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}, \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = pH - pK, \text{ где } pK = -\lg K.$$

$K$  — константа диссоциации индикатора.

На интервал перехода окраски индикатора влияют температура, присутствующие в растворе посторонние вещества, например, соли, белки, неводные растворители. Интервал перехода окраски индикатора должен перекрывать положение точки эквивалентности на кривой титрования.

Смешанные индикаторы применяют для увеличения четкости наблюдения окончания титрования. Обычно для этой цели применяют смесь двух индикаторов, более отчетливо меняющую окраску в узком интервале рН, например до 0,2 единиц рН. Таким требованиям удовлетворяет смесь метилового с индигокармином (фиолетовая окраска

меняется на зеленую при рН 4,1), смесь нейтрального красного с метиловым синим (фиолетовая окраска меняется на зеленую при рН 7,0), смесь тимолового синего с фенолфталеином (желтая окраска меняется на фиолетовую при рН 9,0). С такими смешанными индикаторами можно более точно оттитровать уксусную кислоту аммиаком или карбонат в присутствии гидрокарбоната.

В мутных или окрашенных растворах удобно применять флуоресцентные индикаторы, которые сообщают яркое свечение титруемым растворам при воздействии ультрафиолетовых лучей кварцевой лампы. Флуоресценция появляется или исчезает в процессе титрования, или изменяется цвет флуоресценции (в зависимости от изменения рН раствора). Изменение флуоресценции наблюдается или вследствие диссоциации молекул на ионы, или из-за таутомеризации молекулы. Флуоресцеин в щелочной среде желто-зеленый, в нейтральной почти бесцветен, в кислой флуоресценция становится сине-зеленой. Хинин при рН 5,9—6,1 меняет голубой цвет флуоресценции на фиолетовый, при рН 9,5—10,0 фиолетовая флуоресценция исчезает.

Редоксиндикаторы, применяемые в методах окисления—восстановления, меняют окраску титруемых растворов с изменением редокspotенциалов в процессе титрования. Наиболее удобны обратимые редоксиндикаторы, например дифениламин, фенилантраниловая кислота. Окрашена может быть или только окисленная форма, или восстановленная, или та и другая (о-фенантролин). Дифениламин применяют при титровании сильными окислителями, метиленовый синий и сафранин — при титровании сильными восстановителями. Применяют также редоксиндикаторы, вступающие в специфические реакции — крахмал, роданид железа (III) и др.

Комплексометрические, или металлоиндикаторы, применяют для установления конечной точки титрования в комплексометрии. Это тоже красители, как и индикаторы в методах нейтрализации. Образуют внутрикомплексные соединения с катионами металлов, менее прочные, чем соединения комплексонов с катионами тех же металлов. В конечной точке титрования наблюдается окраска металлоиндикатора, вытесняемого из комплекса с катионами металла молекулами комплексона. Например, комплекс магния с эрохромом черным Т при рН 8—10 (в буферном растворе) красный, а свободный эриохром черный Т — синий.

Адсорбционные индикаторы используют в методах осаждения. Они меняют цвет осадка в конечной точке титрования. Наблюдается адсорбция ионов индикатора частицами осадка. К числу адсорбционных индикаторов относятся, например, эритрозин, эозин, флуоресцеин. Их анионы деформируются при адсорбции и меняют окраску осадка.

Хемилюминесцентные индикаторы излучают собственный свет в процессе окислительно-восстановительных реакций, при реакциях нейтрализации. Удобны при титровании сильноокрашенных растворов. К ним относятся люминол, лофин, люцигенин, силоксен.

Иногда яркая окраска титрующего раствора, например  $\text{KMnO}_4$ , сама может служить индикатором окончания титрования: перманга-

натом калия титруют до появления не исчезающей светло-розовой окраски титруемого раствора. В иодометрии титруют желто-коричневым раствором иода до появления не исчезающей лимонно-желтой окраски титруемого раствора.

Индикатор можно рассматривать как специальный химический реактив, добавляемый в титруемый раствор обычно в виде раствора определенной концентрации, чаще всего 0,01-0,1%.

Наблюдаемое окончание титрования по изменению цвета индикатора может не совпадать с точкой эквивалентности. Поэтому надо всегда выбирать такой индикатор, для которого разность между точкой эквивалентности и точкой окончания титрования была бы наименьшей. Эту разность можно вычислить в процентах определяемого вещества. Она называется индикаторной ошибкой титрования.

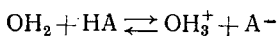
Индикаторы, которые добавляют непосредственно в титруемый раствор, называют внутренними индикаторами. В некоторых случаях применяют внешние индикаторы, например когда реакция между титрующим раствором и раствором индикатора наступает раньше достижения точки эквивалентности. Тогда каплю титруемого раствора через определенные промежутки времени помещают на кусок фильтровальной бумаги или на белую пластинку и добавляют к ней каплю раствора индикатора. Однако при этом расходуется часть титруемого раствора, что вызывает дополнительную ошибку. Поэтому внутренние индикаторы применяют значительно чаще, чем внешние.

В физико-химических методах анализа окончание титрования устанавливают по резкому изменению электропроводности раствора, изменению потенциала электрода, погруженного в титруемый раствор, изменению величины тока и др. На этом основано кондуктометрическое, потенциометрическое и амперометрическое титрование.

В окислительно-восстановительных методах иногда применяют необратимые индикаторы, окраска которых после окисления или восстановления не восстанавливается. Например, растворы метилового красного или метилового оранжевого в кислой среде красные. При действии перманганата калия или брома растворы этих индикаторов обеспечивают необратимо, поэтому необходимо титровать от красной окраски до бесцветной очень медленно и осторожно, чтобы не перетитровать.

Индикаторы при титровании обычно изменяют свою окраску не сразу, а в некотором интервале изменения концентрации реагирующих веществ в растворе. Это можно пояснить на примере индикаторов методов нейтрализации. Все цветные индикаторы этого метода представляют собой слабые органические кислоты или слабые органические основания, для которых цвет недиссоциированных молекул отличается от цвета их ионов. Такая теория предложена в 1894 г. В. Оствальдом.

Обозначим условно индикатор, представляющий собой слабую кислоту, формулой  $HA$ . Его диссоциация:  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ , или, по теории Бренстеда,



По теории Оствальда, недиссоциированная молекула индикатора должна иметь иную окраску, чем окраска ионов. Например, в случае фенолфталеина (слабая кислота) недиссоциированные молекулы бесцветны, а ионы красного цвета.

Наиболее важной характеристикой индикатора служит его константа диссоциации:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Константа диссоциации позволяет определить интервал изменения окраски индикатора. Например, у фенолфталеина (НФ)

$$K_{\text{НФ}} = \frac{[\text{H}^+][\Phi^-]}{[\text{НФ}]} = 10^{-9}$$

Отношение концентраций ионов и недиссоциированных молекул равно

$$\frac{[\Phi^-]}{[\text{НФ}]} = \frac{K_{\text{НФ}}}{[\text{H}^+]}$$

Если в растворе находится 50% ионов и 50% недиссоциированных молекул индикатора, то это отношение равно единице. Для каждого значения концентрации ионов водорода в растворе имеем различные соотношения концентраций ионов и недиссоциированных молекул. Наблюдаемый цвет в растворе зависит от соотношения концентраций.

Концентрация ионов водорода в растворе должна быть численно равна константе диссоциации индикатора. Таким образом, для фенолфталеина условию 50%-ной диссоциации молекул индикатора соответствует  $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ , или pH 9. Глаз может уловить изменение окраски раствора только в определенных пределах, а именно тогда, когда не меньше чем 10% молекул индикаторов диссоциировало на ионы или, наоборот, когда в растворе осталось только 10% недиссоциированных молекул. Изменение диссоциации за этими пределами не воспринимается глазом. Например, раствор, который содержит только 1% ионов фенолфталеина (они красного цвета), будет восприниматься как бесцветный. Если принять во внимание, что в растворе должно быть не меньше чем 10% молекул или ионов, чтобы изменение окраски было заметно для глаза, то мы должны написать

$$\frac{[\Phi^-]}{[\text{НФ}^-]} = \frac{K_{\text{НФ}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{10}$$

Отсюда  $[\text{H}^+] = 10K_{\text{НФ}}$ ,  $\text{pH} = (\text{p}K_{\text{НФ}} - 1)$ .

Также можно написать

$$\frac{[\Phi^-]}{[\text{НФ}]} = \frac{K_{\text{НФ}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10}{1}, \text{ или } [\text{H}^+] = \frac{1}{10} K_{\text{НФ}}, \text{ pH} = (\text{p}K_{\text{НФ}} + 1).$$

Таким образом, интервал перехода индикатора лежит в пределах водородного показателя от  $(\text{p}K_{\text{НФ}} + 1)$  до  $(\text{p}K_{\text{НФ}} - 1)$ . Это соотношение практически справедливо для любого индикатора, т. е.  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} \pm 1$ .



Существуют индикаторы, которые полностью изменяют окраску в кислой среде, как, например, метиловый оранжевый, константа диссоциации которого  $K_{\text{HM}} = 10^{-4}$ , и индикаторы, которые изменяют окраску в щелочной среде, например фенолфталеин. Есть индикаторы, изменяющие окраску в нейтральной среде, например бромтимоловый синий, у которого константа диссоциации  $K_{\text{HT}} = 10^{-7}$ .

Таким образом, по величине константы диссоциации индикатора сразу же можно приблизительно найти середину интервала изменения его окраски — так называемый показатель титрования  $pT$ . Например, для метилового оранжевого  $pT 4$ , для фенолфталеина  $pT 9$ , для бромтимолового синего  $pT 7$ . Соответствующие интервалы изменения окраски индикатора для метилового оранжевого  $pH = 3,1 - 4,4$ , для фенолфталеина  $pH = 8,0 - 10,0$  — в зависимости от различной интенсивности окраски недиссоциированных молекул и ионов и от различной восприимчивости глаза к разным цветам, хотя теоретически каждый из этих интервалов должен равняться двум единицам.

Показателем титрования  $pT$  индикатора называется то значение  $pH$ , при котором заканчивается титрование с данным индикатором:  $pT = -\lg [H^+]$ , где  $[H^+]$  — концентрация водородных ионов, при которой индикатор изменяет окраску. На самом деле химические процессы, обуславливающие изменения окраски индикаторов нейтрализации, значительно сложнее. Здесь имеет значение относительная скорость реакции изменения окраски, а также изменение строения молекул и ионов индикаторов и изменение их гидратации, а также превращение бензоидной формы красителя в хиноидную.

При титровании сильных кислот сильным основанием можно пользоваться практически любым индикатором, показатель титрования которого лежит в пределах от 4 до 10. Для титрования слабых кислот сильными основаниями обычно используют фенолфталеин, а для титрования слабых оснований сильными кислотами — метиловый оранжевый или метиловый красный. Выбирают индикатор на основании кривой титрования (§ 128).

В методе нейтрализации ошибка титрования зависит от отклонения  $pT$  индикатора от  $pH$  точки эквивалентности, а также от недостаточной резкости изменения  $pH$  вблизи точки эквивалентности. Кроме того, существует так называемая ошибка индикатора, которая вычисляется по формуле

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{a_{H^+} f_{A^-}}{K_{HA} f_{HA}},$$

где  $a_{H^+}$  — активность ионов водорода;  $f_{A^-}$  — коэффициент активности ионов индикатора;  $f_{HA}$  — коэффициент активности недиссоциированных молекул индикатора;  $K_{HA}$  — константа диссоциации индикатора.

Эту формулу можно вывести из уравнения

$$\frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = K_{HA},$$

если принять, что

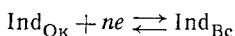
$$a_{H^+} = f_{H^+} [H^+], \quad a_{A^-} = f_{A^-} [A^-], \quad a_{HA} = f_{HA} [HA].$$



С увеличением ионной силы раствора коэффициент  $f_A^-$  уменьшается, а  $f_{HA}$  немного возрастает; следовательно, отношение  $f_A^-/f_{HA}$  также уменьшается. Поэтому если добавить один и тот же индикатор в два раствора, имеющих одинаковые рН, т. е. одинаковую активность  $a_{H^+}$  ионов водорода, но содержащие разные количества какой-либо соли и потому имеющие разную ионную силу, то добавленный индикатор окрасит эти растворы по-разному. В растворе с большей ионной силой отношение  $f_A^-/f_{HA}$  меньше, поэтому и отношение  $[A^-]/[HA]$  также меньше. Из этого следует, что в растворе, содержащем большее количество солей, индикатор, являющийся слабой кислотой, даст окрашивание, соответствующее более щелочной среде. Индикатор, являющийся слабым основанием, наоборот, при большем содержании солей в растворе даст окраску, соответствующую более кислой среде. Поэтому, выбирая индикатор для титрования в методе нейтрализации, учитывают общее содержание солей в растворе.

Интервалы превращения индикаторов, указанные выше, соответствуют ионной силе раствора  $\mu=0,1$ . Если она больше 0,1, то интервалы сдвигаются. Это имеет большое значение при титровании очень слабых кислот или очень слабых оснований (§ 135).

В методах окисления — восстановления употребляют индикаторы, изменяющие свою окраску в зависимости от окислительного потенциала титруемого раствора. Окислительно-восстановительные индикаторы — вещества, окисляющиеся или восстанавливающиеся при титровании. При этом окисленная и восстановленная формы индикатора должны иметь различную окраску. Если обозначить эти формы через  $Ind_{Ox}$  и  $Ind_{Bc}$ , то их превращения можно представить так:



Такая система представляет собой окислительно-восстановительную пару. Соответствующий ей окислительный потенциал, по уравнению Нернста, выражается формулой

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ind_{Ox}]}{[Ind_{Bc}]}$$

Нормальный окислительный потенциал  $E_0$  соответствует равенству концентраций окисленной и восстановительной форм индикатора:

$$[Ind_{Ox}] = [Ind_{Bc}].$$

К титруемому раствору добавляют 1—2 капли раствора индикатора. Устанавливается некоторое соотношение между концентрациями окисленной и восстановленной форм индикатора и наблюдается соответствующая окраска. При титровании этого раствора окислительный потенциал изменяется, что вызывает изменение отношения концентраций окисленной и восстановленной форм. Как и в случае индикаторов нейтрализации, не всякое изменение этого отношения может воспринять наш глаз. Изменение окраски становится заметным только

при 10%-ном изменении этого соотношения. Поэтому можно написать

$$E_1 = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{10} = E_0 - \frac{0,058}{n},$$
$$E_2 = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{10}{1} = E_0 + \frac{0,058}{n}.$$

Область перехода индикатора, применяемого в окислительно-восстановительных методах, определяется формулой

$$E = E_0 \pm \frac{0,058}{n}.$$

Например, для индикатора дифениламина  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  при  $E_0 = +0,7$  в и  $n=2$  область перехода лежит в пределах

$$\text{от } E_1 = 0,76 - \frac{0,058}{2} = 0,73 \text{ до } E_2 = 0,76 + \frac{0,058}{2} = 0,79.$$

При потенциале меньше 0,73 в преобладает восстановленная форма дифениламина, и раствор остается бесцветным; при потенциале больше 0,79 в преобладает окисленная форма — дифенилбензидиновый фиолетовый, и раствор приобретает интенсивную сине-фиолетовую окраску. В пределах от 0,73 до 0,79 в наблюдается изменение окраски индикатора дифениламина из бесцветной в сине-фиолетовую.

## § 127. Точка эквивалентности и точка окончания титрования

Титриметрические методы основаны на измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом в анализируемом растворе. Концентрация раствора реактива должна быть точно известна.

Чтобы установить точку эквивалентности, надо иметь возможность отчетливо наблюдать в титруемом растворе изменение, например перемену окраски или ее появление, указывающее на окончание титрования.

Растворы реактивов заранее известной концентрации называют титрованными, или стандартными, растворами.

Достоинство титриметрического анализа состоит в быстроте определения и широких возможностях использования различных химических реакций. Если в гравиметрическом анализе, кроме осаждения, необходимо отделение, промывание, подсушивание, прокаливание осадка, то в титриметрическом анализе выделение осадка — единственное звено определения (в методе Гей-Люссака).

Титрующий раствор, приливаемый из бюретки, добавляют в химически эквивалентном количестве. Когда количество прибавленного вещества химически эквивалентно количеству определяемого вещества, говорят, что достигнута точка эквивалентности.

Точку эквивалентности устанавливают по перемене окраски самого раствора или индикатора, прекращению выпадения осадка, изменению электропроводности смеси, изменению потенциала электрода и др.

Когда из бюретки прибавлено столько титрующего раствора, что наблюдается резкое изменение окраски титруемого раствора, то говорят, что достигнута точка окончания титрования. Она может совпадать, а может и не совпадать с точкой эквивалентности, т. е. теоретически ожидаемым окончанием титрования.

В методах осаждения точку эквивалентности находят по прекращению образования осадка. При этом часто добавляют специальный индикатор, образующий ярко окрашенный осадок с избытком титрующего раствора. Например, определяя хлориды титрованием раствором  $\text{AgNO}_3$ , к титруемому раствору добавляют несколько капель раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . При появлении в растворе избытка катионов  $\text{Ag}^+$  (после практически полного осаждения хлорид-ионов), образуется кирпично-красный осадок хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , что указывает на достижение точки эквивалентности. Беловатый осадок  $\text{AgCl}$  от одной лишней капли раствора  $\text{AgNO}_3$  принимает красновато-бурый оттенок.

Раствор  $\text{KMnO}_4$  имеет яркую красно-фиолетовую окраску. В процессе титрования он обесцвечивается. Окончание титрования можно установить по появлению исчезающей розовой окраски раствора. При этом приходится прибавить лишнюю каплю раствора  $\text{KMnO}_4$ , т. е. небольшой избыток титрующего раствора. Полученная погрешность называется капельной ошибкой титрования.

## § 128. Кривые титрования

Процесс титрования изображают графически в виде так называемых кривых титрования. Эти кривые позволяют наглядно представить весь процесс титрования. По оси абсцисс откладывают отклонения от точки эквивалентности в процентах или же число эквивалентов прибавленного титрующего раствора. Можно также откладывать по оси абсцисс молекулярные проценты титруемого вещества.

Количество титранта, соответствующее точке эквивалентности, можно считать за 100 или за 0%. В последнем случае счет процентов ведут в обе стороны от нуля (считая за нуль точку эквивалентности). Проще всего по оси абсцисс откладывать число миллиметров прибавленного титранта. По оси ординат откладывают числовое значение показателя, характеризующего какое-либо свойство титруемого раствора, изменяющееся в процессе титрования. Например, в методе нейтрализации по оси ординат откладывают  $\text{pH}$  или  $\text{pOH}$ .

В методах осаждения и комплексобразования по оси ординат откладывают показатели концентраций ионов, образующих осадок или комплексное соединение. В окислительно-восстановительных методах по оси ординат откладывают окислительный потенциал в милливольт-тах.

Показатели концентрации ионов бинарного электролита можно получить на основании ионного произведения. Если бинарный электролит состоит из катионов  $\text{Me}^+$  и анионов  $\text{A}^-$ , то его ионное произведение  $[\text{Me}^+][\text{A}^-]$  и показатели концентрации  $\text{pMe}^+$  и  $\text{pA}^-$ .

Простейший случай — построение кривой титрования для метода нейтрализации. Ионное произведение воды при 25° С

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}, \quad pH + pOH = 14.$$

Точка эквивалентности соответствует точке нейтральности титруемого раствора, когда  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ . Если, например, 100 мл 0,1 н. HCl титруют 0,1 н. раствором NaOH, то можно составить следующую таблицу:

Число миллилитров титранта . . . .	0	90,0	99,0	99,9	100,0	100,1	101,0	110,0
pH титруемого раствора	1	2	3	4	7	10	11	12
pOH титруемого раствора	13	12	11	10	7	4	3	2

По этим данным строят кривую титрования (рис. 54). Кривая вначале идет очень полого, почти горизонтально, затем вблизи точки нейтральности круто поднимается

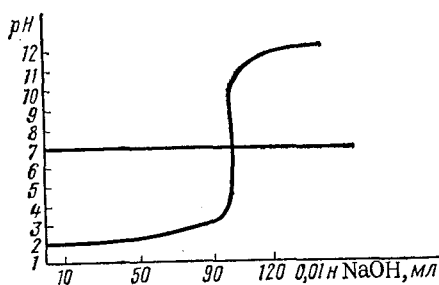


Рис. 54. Титрование 0,1 н. HCl 0,1 н. раствором NaOH

вверх (начиная от pH 4 и до pH 10), после чего вновь становится почти параллельной оси абсцисс. По мере приближения к точке эквивалентности при равномерном прибавлении титранта концентрация определяемого вещества в титруемом растворе изменяется резко, что соответствует вертикальной части кривой титрования. Концентрацию реагирующих веществ в растворе в точке эквивалентности и в любой точке кривой титрования можно

вычислить, зная концентрации исходных растворов.

В методе нейтрализации по оси ординат откладывают 14 единиц pH: от 0 до 14. Можно откладывать эти единицы как снизу вверх, так и сверху вниз. Сумма показателей pH и pOH всегда равна 14, чем и определяются границы кривых титрования в методе нейтрализации. Если титровать кислоту основанием, то кривая титрования начинается вблизи от оси абсцисс и поднимается снизу вверх. Если, наоборот, титровать основание кислотой, то кривая титрования начинается в верхней части оси ординат и спускается вниз.

Положение начальной точки кривой титрования на оси ординат зависит от концентрации анализируемого раствора до начала титрования. Например, в методе нейтрализации начальная точка кривой титрования зависит от pH анализируемого раствора. Однако pH раствора в свою очередь определяется константой диссоциации анализируемой кислоты или основания. Для сильных кислот и сильных оснований, практически полностью диссоциирующих в растворе на ионы, положение начальной точки на оси ординат вычисляют непосредственно по их концентрациям. Для слабых кислот и слабых оснований необходимо знать константу диссоциации. Например, константа диссоциации уксусной кислоты  $1,86 \cdot 10^{-5}$ . Если имеем 0,1 н. раствор

$\text{HCO}_2\text{CH}_3$ , то

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_2\text{CH}_3^-]}{[\text{HCO}_2\text{CH}_3]} = 1,86 \cdot 10^{-5};$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CO}_2\text{CH}_3^-], \quad [\text{HCO}_2\text{CH}_3] = 0,1;$$

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{0,1} = 1,86 \cdot 10^{-5}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{0,1 \cdot 1,86 \cdot 10^{-5}} \approx 10^{-3}, \quad \text{pH} \sim 3,$$

т. е. кривая титрования 0,1 н.  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  начинается на оси ординат при  $\text{pH} \sim 3$ .

Аналогично в случае титрования 0,1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$

$$K = 1,86 \cdot 10^{-5}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{0,1 \cdot 1,86 \cdot 10^{-5}} \approx 10^{-3}; \quad \text{pOH} 3, \quad \text{pH} 11,$$

т. е. кривая титрования 0,1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  начинается на оси ординат при  $\text{pH} 11$ .

Положение линии нейтральности, или линии эквивалентности, можно найти, деля на два интервала изменение показателей концентрации реагирующих ионов.

Например, в методе нейтрализации линия нейтральности лежит при  $\text{pH} 7$ ; в случае аргентометрического определения хлоридов линия эквивалентности лежит при  $p[\text{Ag}^+] = p[\text{Cl}^-] = 5$ , в случае титрования сульфид-ионов катионами ртути (II) линия эквивалентности лежит при  $p[\text{Hg}^{2+}] = p[\text{S}^{2-}] = 27$ . Линия эквивалентности всегда параллельна оси абсцисс.

Кривые титрования позволяют наглядно представить весь ход титрования и выбрать индикатор, наиболее пригодный для получения точных результатов анализа, так как кривую титрования можно сопоставить с интервалом изменения окраски индикатора. Для этого на график кривой титрования наносят соответствующие интервалы изменения окраски индикатора (рис. 55). На основании такого сопоставления видно, что для точного титрования пригодны только те индикаторы, интервал изменения окраски которых лежит в пределах вертикальной части кривой титрования.

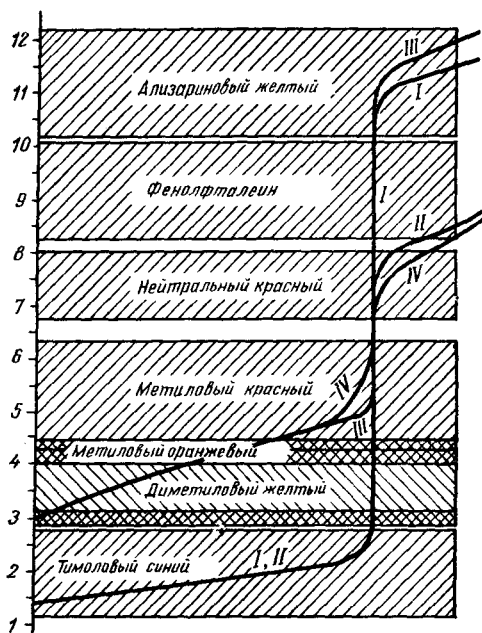


Рис. 55. Кривые титрования и области перехода:

I — титрование сильной кислоты сильным основанием; II — то же, сильной кислоты слабым основанием; III — то же слабой кислоты сильным основанием; IV — то же, слабой кислоты слабым основанием

## § 129. Вычисления в титриметрическом анализе

Чтобы вычислить концентрацию определяемого вещества в растворе, нужно измерить объемы титранта \* и анализируемого раствора; по известной концентрации титранта, пользуясь соответствующей формулой, рассчитывают концентрацию анализируемого вещества. Поэтому для вычислений достаточно знать нормальность титранта и его объем, израсходованный на достижение точки эквивалентности.

Вычисления в титриметрическом анализе производят, руководствуясь следующим принципом: к моменту достижения точки эквивалентности числа грамм-эквивалентов прореагировавших веществ одинаковы (равны друг другу). Например, в израсходованном объеме, титранта содержится 0,003145 г·эquiv реагента; такое же число грамм-эквивалентов определяемого вещества содержит анализируемый раствор.

В титриметрическом анализе за основную единицу измерения количества вещества принимают грамм-эквивалент.

Как известно, число грамм-эквивалентов вещества в 1 л раствора называется нормальностью. Следовательно, нормальность раствора измеряется в г·эquiv/л. Заменяя последовательно [л] на [1000 мл], а [г·эquiv] на [мг·эquiv], получим:

$$\left[ \frac{\text{г} \cdot \text{эquiv}}{\text{л}} \right] \rightarrow \left[ \frac{0,001 \text{ г} \cdot \text{эquiv}}{\text{мл}} \right] \rightarrow \left[ \frac{\text{мг} \cdot \text{эquiv}}{\text{мл}} \right].$$

Таким образом, нормальность  $N$  раствора можно выразить тремя равнозначными формулами соответственно вышеприведенным размерностям:

$$N \left[ \frac{\text{г} \cdot \text{эquiv}}{\text{л}} \right] = N \left[ \frac{0,001 \text{ г} \cdot \text{эquiv}}{\text{мл}} \right] = N \left[ \frac{\text{мг} \cdot \text{эquiv}}{\text{мл}} \right].$$

Эти формулы следует читать: «число ( $N$ ) грамм-эквивалентов на литр равно числу ( $N$ ) тысячных (0,001) грамм-эквивалента на миллилитр, равно числу ( $N$ ) миллиграмм-эквивалентов на миллилитр». Преобразуя каждую формулу путем подстановки  $\mathcal{E}[\text{г}]$  вместо [г·эquiv],  $\mathcal{E}[\text{мг}]$  \*\* вместо [мг·эquiv], а также вводя в соответствующую формулу в качестве сомножителей  $V[\text{л}]$  и  $V[\text{мл}]$ , получим ряд \*\*\*:

$$\text{а) } NV [\text{г} \cdot \text{эquiv}]; \quad \text{б) } \frac{NV}{1000} [\text{г} \cdot \text{эquiv}]; \quad \text{в) } NV [\text{мг} \cdot \text{эquiv}], \quad (1)$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{а) } N \left[ \frac{\text{г} \cdot \text{эquiv}}{\text{л}} \right]; \quad \text{б) } \frac{N}{1000} \left[ \frac{\text{г} \cdot \text{эquiv}}{\text{мл}} \right]; \quad \text{в) } N \left[ \frac{\text{мг} \cdot \text{эquiv}}{\text{мл}} \right], \end{array} \quad (2)$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{а) } N\mathcal{E} \left[ \frac{\text{г}}{\text{л}} \right]; \quad \text{б) } \frac{N\mathcal{E}}{1000} \left[ \frac{\text{г}}{\text{мл}} \right]; \quad \text{в) } N\mathcal{E} \left[ \frac{\text{мг}}{\text{мл}} \right], \end{array} \quad (3)$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{а) } N\mathcal{E}V [\text{г}]; \quad \text{б) } \frac{N\mathcal{E}V}{1000} [\text{г}]; \quad \text{в) } N\mathcal{E}V [\text{мг}]. \end{array} \quad (4)$$

\* Титрант — титрующий раствор.

\*\*  $\mathcal{E}[\text{г}]$  и  $\mathcal{E}[\text{мг}]$  — химические эквиваленты, соответственно выраженные в граммах и миллиграммах.

\*\*\* Стрелками указана последовательность преобразования формул.

Формулы 1а — 4в получены путем следующих подстановок: 1а — величины  $V [л]$  в 2а; 1б — величины  $V [мл]$  в 2б; 1в — величины  $V [мл]$  в 2в; 3а — величины  $\mathcal{E} [г]$  вместо  $[г \cdot экв]$  в 2а; 3б — величины  $\mathcal{E} [г]$  вместо  $[г \cdot экв]$  в 2б; 3в — величины  $\mathcal{E} [мл]$  вместо  $[мл \cdot экв]$  в 2в; 4а — введением множителя  $V [л]$  в 3а; 4б — множителя  $V [мл]$  в 3б; 4в — множителя  $V [мл]$  в 3в.

Число израсходованных на титрование грамм-эквивалентов находят по нормальности титранта и его объему, отсчитанному по бюретке.

При анализах чаще всего требуется вычислить: 1) количество определяемого вещества в граммах, процентах или других единицах, зная нормальность и израсходованный объем титранта; 2) нормальность титранта при его стандартизации — а) по навеске исходного вещества, б) по раствору известной нормальности; 3) титр раствора по его нормальности; 4) нормальность раствора по его титру.

Нормальность раствора, его титр и количество определяемого вещества вычисляют с четырьмя значащими цифрами, пользуясь таблицей логарифмов. Последняя значащая цифра недостоверна.

Вычисление содержания определяемого вещества. Рассмотрим пример: анализ раствора соли железа (II). На титрование всего железа (II) израсходовали 21,25 мл 0,1002 н. раствора  $KMnO_4$ . Сколько граммов железа (II) в растворе?

Вначале найдем число грамм-эквивалентов  $KMnO_4$  в том объеме раствора, который израсходован по достижении точки эквивалентности. Составим и решим пропорцию

$$\begin{array}{rcll} 1000 \text{ мл раствора} & \text{—} & 0,1002 \text{ г} \cdot \text{экв} & KMnO_4 \\ 21,55 \text{ »} & \text{»} & x & \text{»} & KMnO_4 \\ x = \frac{NV}{1000} = \frac{0,1002}{1000} \cdot 21,25 \text{ г} \cdot \text{экв} & & & KMnO_4. \end{array}$$

В точке эквивалентности число грамм-эквивалентов железа (II) равно числу грамм-эквивалентов  $KMnO_4$ . Но по условию задачи нужно найти не число грамм-эквивалентов железа (II), а число граммов его. Найденное число грамм-эквивалентов \* множим на грамм-эквивалент железа (II) в реакции его окисления перманганатом калия. В указанной реакции происходит превращение  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  (изменение степени окисления на единицу), поэтому эквивалент железа равен здесь его атомному весу (55,85). Таким образом, в анализируемом растворе содержится

$$\frac{NV\mathcal{E}}{1000} = \frac{0,1002}{1000} \cdot 21,25 \cdot 55,85 = 0,1189 \text{ г } Fe^{2+}.$$

Можно вычислить только массу железа (II), а не его концентрацию, так как объем анализируемого раствора неизвестен.

Решим подобную задачу в общем виде. На титрование раствора определяемого вещества израсходовано  $v$  мл титранта, с нормальностью

---

\* Число грамм-эквивалентов вещества находят, деля массу его в граммах на грамм-эквивалент в данной реакции.



стью  $N$ . Вычислить количество граммов вещества в растворе. Грамм-эквивалент определяемого вещества равен  $\mathcal{E}$  г. По условию, в 1000 мл титранта содержится  $N$  грамм-эквивалентов вещества. Следовательно, в израсходованном объеме титранта  $V$  мл содержится  $NV/1000$  г экв вещества. Так как титрование ведут до точки эквивалентности, то, следовательно, столько же имеется и грамм-эквивалентов определяемого вещества. Чтобы найти число граммов определяемого вещества, нужно число грамм-эквивалентов умножить на грамм-эквивалент:  $NV\mathcal{E}/1000$  г.

По результатам титрования можно вычислить содержание определяемого вещества в %:

$$\frac{NV\mathcal{E}}{1000} \cdot \frac{100}{a} \%,$$

где  $a$  — анализируемая навеска, г.

Вычисление нормальности титранта при его стандартизации. *а. По навеске исходного вещества.* При стандартизации раствора  $\text{KMnO}_4$  навеску  $a$  (в г) оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  титруют раствором  $\text{KMnO}_4$ . Для достижения точки эквивалентности израсходовано  $V$  мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Вычислить нормальность  $N_x$  раствора  $\text{KMnO}_4$ .

Обозначим через  $\mathcal{E}$  грамм-эквивалент оксалата натрия. Вычислим, сколько взято грамм-эквивалентов оксалата натрия. Для этого навеску его (в г)  $a$  делим на  $\mathcal{E}$ . Получим

$$\frac{N_x V}{1000} \cdot \text{г. экв } \text{KMnO}_4.$$

В точке эквивалентности число грамм-эквивалентов  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  одинаково, т. е.

$$\frac{a}{\mathcal{E}} = \frac{N_x V}{1000}; \quad N_x = \frac{a1000}{\mathcal{E}V}.$$

По этой формуле вычисляют нормальность раствора во всех случаях стандартизации по навеске исходного вещества.

Если при стандартизации титруют не всю навеску, а растворяют ее в мерной колбе и берут из раствора аликвотную часть для титрования, то вычисляют так:

$$N_x = \frac{aV_k 1000}{\mathcal{E}V_n V},$$

где  $V_k$  — объем колбы, мл;  $V_n$  — объем пипетки, мл;  $V$  — объем израсходованного раствора  $\text{KMnO}_4$ , мл.

*б. По раствору известной нормальности.* Вычислять нормальность раствора можно при его стандартизации по другому раствору известной нормальности. Если взято  $V_1$  мл раствора с известной нормальностью  $N_1$  и на его титрование израсходовано  $V_x$  мл стандартизуемого раствора, то его нормальность равна

$$\frac{N_1 V_1}{1000} = \frac{N_x V_x}{1000}, \text{ или } N_1 V_1 = N_x V_x; \quad N_x = \frac{N_1 V_1}{V_x}.$$

Вычисление титра раствора по его нормальности. Если известна нормальность раствора, то его титр можно вычислить по формуле:  $T = N\mathcal{E}/1000$ , где  $N$  — нормальность приготовленного раствора;  $\mathcal{E}$  — грамм-эквивалент растворенного вещества.

Титр  $T$  также вычисляют по определяемому веществу. Для этого нормальность  $N$  стандартизируемого раствора умножают на грамм-эквивалент  $\mathcal{E}$  определяемого вещества. По условиям задачи, в 1000 мл раствора содержится  $N \cdot \mathcal{E}$  экв  $\text{KMnO}_4$ , или в 1 мл  $N/1000 \cdot \mathcal{E}$  экв. Умножая последнее число на  $\mathcal{E}$ , находим титр раствора  $\text{KMnO}_4$  по определяемому веществу:

$$T = \mathcal{E} \frac{N}{1000}.$$

Титр 0,1000 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  по  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$  равен:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe(II)}} = \frac{0,1000}{1000} \cdot 55,85 = 0,005585 \text{ г/мл};$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4} = \frac{0,1000}{1000} \cdot 151,91 = 0,01519 \text{ г/мл};$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]} = \frac{0,1000}{1000} \cdot 368,36 = 0,03684 \text{ г/мл}.$$

Таким образом, 1 мл 0,1 н. титранта  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,005585 г  $\text{Fe(II)}$ , 0,01519 г  $\text{FeSO}_4$  и 0,03684 г  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ .

Вычисление нормальности раствора по его титру

$$N = \frac{1000T}{\mathcal{E}}.$$

Вычисление содержания определяемого вещества в методе обратного титрования. Содержание хлорид-иона можно определить методом обратного титрования (метод Фольгарда). Для этого к подкисленному анализируемому раствору, взятому пипеткой, прибавляют в колбе для титрования отмеренный объем стандартизованного раствора нитрата серебра в избытке ( $V_{\text{AgNO}_3}$ ). Не вошедший в реакцию с  $\text{Cl}^-$  нитрат серебра оттитровывают стандартизованным раствором роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; индикатор — нитрат железа (III) в азотнокислой среде. Обозначим: нормальность раствора роданида аммония  $N_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ , объем израсходованного раствора  $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$  мл, нормальность нитрата серебра  $N_{\text{AgNO}_3}$ .

Число грамм-эквивалентов нитрата серебра, прибавленное к анализируемому раствору,

$$\frac{N_{\text{AgNO}_3}}{1000} \cdot V_{\text{AgNO}_3}.$$

Найдем, сколько грамм-эквивалентов нитрата серебра не вошло в реакцию. На титрование избыточного количества нитрата серебра израсходовано роданида аммония

$$\frac{N_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{1000} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot \mathcal{E} \text{ экв.}$$

Такое же число грамм-эквивалентов нитрата серебра не вошло в реакцию. Разница между числом добавленных и неизрасходованным числом грамм-эквивалентов нитрата серебра равна их числу, вступившему в реакцию с  $\text{Cl}^-$ :

$$\frac{N_{\text{AgNO}_3}}{1000} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - \frac{N_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{1000} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}} = A.$$

Если это число  $A$  *г-экв* нитрата серебра умножим на грамм-эквивалент хлорид-иона, равный его атомному весу, то найдем число граммов хлорид-иона в анализируемом растворе:  $A\text{Э}_{\text{Cl}^-}$ . Если известен объем анализируемого раствора, то можно вычислить концентрацию  $\text{Cl}^-$  в растворе.

По Госфармакопее X издания, при расчетах в титриметрическом анализе пользуются специальными поправками. Эти поправки представляют собой частное от деления теоретического объема раствора заданной нормальности на действительный объем, затраченный на титрование, и обозначаются буквой  $k$ , т. е.  $k = \frac{V_{\text{теор}}}{V_{\text{действ}}}$ . Поправочный коэффициент можно вычислить и по навеске химически чистого вещества:  $k = a/TV$ , где  $a$  — навеска вещества, по которому устанавливается титр, *г*;  $T$  — титр, *г/мл*;  $V$  — объем приготовленного раствора, израсходованного на титрование, *мл*.

Поправочный коэффициент можно также вычислить по титрованному раствору известной концентрации:  $k = \frac{V_0 k_0}{V}$ , где  $V_0$  — объем раствора вещества, по которому устанавливается титр, *мл*;  $V$  — объем приготовленного раствора, израсходованного на титрование, *мл*;  $k_0$  — поправочный коэффициент раствора, по которому устанавливают титр.

### § 130. Вычисление ошибок и точности титрования

Для оценки результатов титрования необходимо уметь вычислить ошибки. Наиболее важными источниками ошибок являются отклонение показателя  $pT$  добавленного индикатора от  $pH$  в точке эквивалентности и недостаточная резкость изменения  $pH$  вблизи этой точки, т. е. пологий ход участка кривой титрования вблизи точки эквивалентности.

Кроме того, величина ошибки зависит от неправильного выбора объема растворов, взаимодействующих в процессе титрования. Например, при измерении бюретками ошибка зависит от величины отсчитываемого объема титрующего раствора. При употреблении бюреток емкостью 50 *мл* необходимо, чтобы израсходованный объем был не менее 20 *мл*, так как при отсчете по делениям бюретки каждый раз мы делаем ошибку  $\sim 0,02$  *мл*, а допустимая относительная ошибка не должна превышать 0,2%. Если приходится по бюретке отсчитывать объем раствора  $\sim 10$  *мл*, это требование еще удовлетворяется. Однако если при титровании расходуется объем титрующего раствора меньше 10 *мл*, то приходится пользоваться специальной бюреткой, например на 10 *мл*, на которой отсчеты можно производить с точностью от 0,01 до 0,005 *мл*.

Предложено несколько способов учета этих ошибок. Чувствительность, с которой примененный индикатор позволяет отметить точку эквивалентности, обозначим через  $a^*$  и будем выражать ее в г·эква/л для иона, вызывающего изменение окраски индикатора. Обозначим через  $V_1$  — общий объем раствора, получающийся в конце титрования, через  $b_1$  — число грамм-ионов определяемого вещества в точке конца титрования. Величину  $b_1$  найдем по формуле

$$b_1 = \frac{aV_1}{1000} \text{ г·эква.} \quad (1)$$

Число грамм-эквивалентов  $b_2$  титрующего раствора

$$b_2 = \frac{NV_2}{1000} \text{ г·эква,} \quad (2)$$

где  $N$  — нормальность титранта;  $V_2$  — объем титранта.

Деля первое уравнение на второе и умножая на 100, получим процентную ошибку титрования:

$$x = \frac{aV_1 100}{NV_2} = \frac{b_1 100}{b_2}. \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что ошибка титрования зависит от соотношения количеств определяемого вещества и титранта в точке окончания титрования. Формула (3) применима только к разбавленным растворам реагирующих веществ. Поясним на примерах ее применение.

Пример 1. На титрование 49,00 мл 0,1 н. HCl затратили 49,00 мл 0,1 н. NaOH. Окончание титрования установили по метиловому оранжевому, точка титрования которого  $pT$  4. Чувствительность  $a=[H^+]=10^{-4}$ . Ошибка титрования

$$x = \frac{-aV_1 100}{NV_2} = \frac{-10^{-4} \cdot 98 \cdot 100}{0,1 \cdot 49} = -0,2 \text{ \%}.$$

Ошибка взята со знаком минус, так как титрование заканчивается до достижения точки эквивалентности, отвечающей  $pH$  7, т. е. раствор немного недотитрован.

Если возьмем для титрования другой индикатор, по которому титрование заканчивается после достижения точки эквивалентности, например фенолфталеин, для которого  $pT$  9 и  $[H^+]=10^{-9}$ , то получим другую ошибку титрования. В этом случае  $a=[OH^-]=10^{-5}$ , так как изменение окраски индикатора происходит в щелочной среде, т. е. раствор будет несколько перетитрован по сравнению с точкой эквивалентности, отвечающей  $pH=pOH=7$ . Поэтому ошибка титрования, вычисляемая по той же формуле, равна

$$x = \frac{+10^{-5} \cdot 98 \cdot 100}{0,1 \cdot 49} = +0,02 \text{ \%}.$$

Таким образом, титруя кислоту по метиловому оранжевому, мы делаем ошибку  $-0,2\%$ , т. е. в растворе остается неоттитрованным  $0,2\%$  от присутствующего количества кислоты. Титруя же кислоту по фенолфталеину, делаем ошибку  $+0,02\%$ , т. е. в раствор в конце титрования вводим  $0,02\%$  избытка щелочи сверх количества, необходимого для полной нейтрализации кислоты. Если титровать  $0,01$  н. растворы, то ошибка увеличивается в 10 раз: для метилового оранжевого она будет  $-2\%$ , а для фенолфталеина  $+0,2\%$ . Поэтому, чтобы результаты были более точными, надо при-

---

\* Величина  $a$  может быть или остаточной концентрацией определяемого иона, или избыточной концентрацией титранта.

менять другие индикаторы, которые изменяют свою окраску ближе к точке эквивалентности. Ошибка титрования будет равна нулю, если индикатор изменяет свою окраску в точке эквивалентности, например нейтральный красный, для которого  $pT^*$ .

Пример 2. При титровании 45,00 мл 0,01 н. раствора NaCl в присутствии индикатора хромата калия  $K_2CrO_4$  (метод Мора) затратили 45,00 мл 0,01 н. раствора  $AgNO_3$ . Вычислить концентрацию ионов серебра в растворе в точке окончания титрования.

По окончании титрования, когда объем титруемой смеси 90 мл, имеем  $[CrO_4^{2-}] = 10^{-2}$ .

$$L_{p_{AgCl}} = 1,4 \cdot 10^{-10}; \quad L_{p_{Ag_2CrO_4}} = 4 \cdot 10^{-12}.$$

Концентрация хлорид-ионов в растворе

$$[Cl^-] = \frac{L_{p_{AgCl}}}{\sqrt{L_{p_{Ag_2CrO_4}}}} \sqrt{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1,4 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{4 \cdot 10^{-12}}} \sqrt{10^{-2}} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ г.ион/л.}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,4 \cdot 10^{-10}}{7 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ г.ион/л.}$$

$$V_1 = 90 \text{ мл}; \quad V_2 = 45 \text{ мл}; \quad N = 10^{-2} \text{ г.экв/л.}$$

Ошибка титрования

$$x = \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 90 \cdot 100}{10^{-2} \cdot 45} = 0,4\%.$$

Если взять для титрования 0,1 н. растворы, то ошибка значительно уменьшится и будет равна 0,04%.

В методе нейтрализации решить вопрос о характере ошибки можно на основании сравнения pH в точке эквивалентности и  $pT$  индикатора. Величина pH в точке окончания титрования может быть найдена с точностью  $\pm 0,3$  от этой величины.

Из вышеизложенного видно, что ошибка может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от того, перетитрован или недотитрован раствор. Величина ошибки зависит от соотношения объемов титруемого раствора и титранта, а также от их концентрации. Она тем меньше, чем концентрированнее раствор, которым титруют. При малых объемах растут источники других ошибок, например в результате неправильных отсчетов по бюретке. Ошибка титрования обратно пропорциональна нормальности раствора и увеличивается с его разбавлением.

Применение индикаторов обуславливает некоторые ошибки титрования, связанные с тем, что индикатор сам участвует в процессах нейтрализации, окисления — восстановления, осаждения, т. е. на него расходуется некоторое количество титранта. Поэтому необходимо брать как можно меньше индикатора, чтобы свести эту ошибку до минимума. Однако при очень малом количестве индикатора окраска раствора очень слаба, и поэтому трудно заметить изменение окраски в конце титрования.

\* В этом случае  $a=0$ .

Так как применяемые для титрования бюретки позволяют добавлять титрующий раствор порциями не меньше одной капли, то возникает капельная ошибка титрования. Объем капли в обычных бюретках на 50 мл изменяется от 0,01 до 0,05 мл. Капельная ошибка зависит от размера капли и может быть уменьшена применением тонко оттянутых кончиков бюреток, позволяющих добавлять маленькие капли. Обычно капельная ошибка не превышает 0,01% относительных, и ею можно пренебречь. Если на титрование расходуется 25 мл 0,1 н. раствора, то капельная ошибка 0,01—0,03 мл, т. е. 0,04—0,12% относительных.

Когда титруют перманганатом калия, то капельная ошибка измеряется одной каплей раствора перманганата калия, окрашивающего титруемый раствор в светло-розовый цвет. Капельную ошибку можно исключить, вычтя объем капли из общего объема раствора, пошедшего на титрование.

При титровании слабых кислот или слабых оснований необходимо учитывать ошибку, вызываемую недиссоциированными молекулами кислоты или основания. Если титруем уксусную кислоту, то по закону действия масс

$$\frac{[\text{HCO}_2\text{CH}_3]}{[\text{CO}_2\text{CH}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HCO}_2\text{CH}_3}} = \frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5$$

при титровании по метиловому оранжевому (рТ 4).

Это уравнение показывает, что число молекул уксусной кислоты, не вступивших в реакцию, в пять раз больше числа нейтрализованных молекул; следовательно, будет нейтрализована только 1/6 часть молекул, находящихся в титруемом растворе, и ошибка титрования 83,3%. Аналогично можно вычислить, что индикатор, у которого рТ 7, например нейтральный красный, позволит оттитровать 99,5%. Ошибка составит 0,5% при титровании по фенолфталеину (рТ 9):

$$\frac{[\text{HCO}_2\text{CH}_3]}{[\text{CO}_2\text{CH}_3^-]} = \frac{10^{-9}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-5}.$$

Практически уксусная кислота будет полностью оттитрована. Общее выражение такой ошибки, называемой кислотной ошибкой,

$$\frac{100 \cdot [\text{H}^+]}{K_{\text{HA}} + [\text{H}^+]} \, \%.$$

Аналогично можно рассчитать щелочную ошибку.

Таким образом, возможны четыре индикаторные ошибки титрования в методе нейтрализации: водородная, гидроксильная, кислотная и щелочная.

В окислительно-восстановительных методах ошибка зависит от окислительно-восстановительных свойств титруемой системы и от применяемого редокс-индикатора. Ошибка возрастает с разбавлением раствора.

Ошибки в титриметрическом анализе в зависимости от их происхождения могут быть подразделены на методические ошибки, которые связаны с особенностями метода титрования, и специфические ошибки, связанные с особенностями данного метода.

Специфические ошибки зависят от константы равновесия данной реакции и от точности обнаружения точки эквивалентности. Специфические ошибки и являются ошибками титрования. Они не зависят от точности экспериментальной работы, так как порождаются особенностями используемой химической реакции и химической природой индикатора. Эти ошибки нельзя уменьшить по своему желанию.

Методические ошибки обусловлены несовершенством физических приборов и органов чувств. Они зависят от погрешностей калибровки пипеток, бюреток и мерных колб и неправильного отсчета показаний (ошибки параллакса), а также от неполного стекания жидкости по стенкам мерной посуды и от колебания температуры. Эти ошибки уменьшают абсолютную точность результатов, но не влияют на их воспроизводимость. Случайные ошибки влияют на воспроизводимость титрования, но их можно устранить, увеличив число отдельных титрований.

Чтобы легче уловить изменение окраски в точке окончания титрования, можно пользоваться так называемым «свидетелем». Для этого в колбу для титрования помещают столько миллилитров дистиллированной воды, каким будет приблизительно общий объем жидкости в конце титрования. Затем прибавляют столько капель индикатора, сколько его употребляют при титровании, вливают 1—2 капли раствора кислоты или щелочи, чтобы вызвать изменение окраски индикатора, соответствующее окончанию титрования. При титровании стараются довести окраску титруемого раствора до окраски «свидетеля». Такое титрование, например, удобно проводить при пользовании индикатором метиловым оранжевым, что снижает ошибку. Можно титровать с двумя растворами-свидетелями, в одном из которых окраска раствора соответствует окраске индикатора в кислой среде (например, розовая для метилового оранжевого), в другой — окраске индикатора в щелочной среде (например, желтая для метилового оранжевого).

Для более точного установления окончания титрования по изменению цвета индикатора можно выполнять так называемый глухой опыт. Находят количество раствора, затраченное на титрование добавленного индикатора в объеме, равном конечному объему титруемого раствора. Например, на титрование 28 мл щелочи израсходовали 28 мл кислоты, а общий объем титруемого раствора достиг 56 мл. Окраска по метиловому оранжевому (2 капли) получилась розовая. Чтобы найти количество кислоты, израсходованной на титрование индикатора, выполняют глухой опыт. Берут 56 мл дистиллированной воды, прибавляют к ней 2 капли индикатора и титруют кислотой до розового окрашивания, на что обычно идет 1—2 капли кислоты. Если объем капли кислоты 0,03 мл, то объем 2 капель 0,06 мл. Полученный объем вычитают из общего объема кислоты, пошедшей на титрование щелочи:

$$28,00 - 0,06 = 27,94 \text{ мл.}$$

Таким образом находят истинный объем кислоты, пошедший на титрование щелочи. Титрование со «свидетелем» и «глухой опыт» позволяют уточнить результаты титрования. Не всегда надо проводить



глухой опыт. Например, определяя содержание хлорид-иона осаждением нитратом серебра, можно не делать глухой опыт, если дистиллированная вода и азотная кислота были испытаны на отсутствие хлоридов.

Весьма важное значение имеет правильное вычисление результатов титриметрического анализа. Все вычисления рекомендуется выполнять со всей тщательностью и внимательно, так как правильные результаты титрования из-за ошибок в расчетах дают неверный результат. Всякое определение включает два рода ошибок: ошибку в концентрации титрующего раствора и ошибки титрования определяемого вещества. Эти ошибки компенсируются в том случае, если концентрация титрующего раствора установлена в тех же условиях, что и титрование анализируемого образца. Влияние случайных ошибок можно устранить, повторяя титрование несколько раз. Отклонение от среднего результата не должно превышать  $\pm 0,3\%$  относительных. Поэтому отсчеты объемов по бюретке необходимо вести с точностью до 0,02—0,03 мл. Например, три последовательных титрования дают 25,06; 25,03; 25,03 мл. Средний результат титрования должен быть записан в виде 25,04 мл. Если отклонения превышают допустимую величину, то такие результаты титрования не должны приниматься во внимание при вычислении среднего результата. Для повышения точности измерения объема применяют бюретки малого диаметра или весовые бюретки.

Титровать надо весьма тщательно и однотипно. Для повышения точности отсчета вблизи точки эквивалентности титрант рекомендуется прибавлять по каплям. Можно также применять более разбавленный титрант. В полумикрометоде применяют обычно полумикробюретки, диаметр которых значительно меньше диаметра макробюреток, что позволяет повысить точность отсчета объема титранта. Однако относительные ошибки в полумикрометоде все же больше, чем в макрометоде.

Относительно вычислений необходимо иметь в виду, что при умножении и делении на полученном результате сказываются относительные ошибки перемножаемых или делимых чисел, но не абсолютные ошибки. Чрезвычайно важно пользоваться четырехзначными таблицами логарифмов при последовательном ряде делений и умножений. Это не только сокращает продолжительность вычисления, но, что важнее, автоматически отбрасываются все лишние цифры и округляется последняя значащая цифра. Логарифмическая линейка непригодна для расчетов в аналитической химии.

Результат вычислений, основанный на экспериментально найденных величинах, не может быть более точным, чем наименее точная из найденных величин. Точность результатов обычно не превышает  $\pm 0,1\%$  относительных. Поэтому не имеет смысла результаты вычислений выражать более чем четырехзначными числами, а в некоторых случаях бывает достаточно трех значащих цифр.

В титриметрическом анализе мы имеем дело со следующими величинами: 1) масса титруемого вещества, г; 2) объем титрованного (стандартного) раствора мл; 3) титр стандартного раствора.

В титриметрическом анализе встречаются три основных типа задач: 1) даны объем  $V$  и титр раствора  $T$ , требуется найти количество вещества  $q$ ; 2) даны объем раствора  $V$  и количество вещества  $q$ , требуется найти титр раствора  $T$ ; 3) даны количество вещества  $q$  и титр раствора  $T$ , требуется найти объем раствора  $V$ . Величины  $V$ ,  $T$  и  $q$  выражают в системе СИ или в производных единицах. Например, если  $q$  выражено в граммах, то  $V$  — в миллилитрах. Произведение  $T$  на  $V$  раствора выражает массу вещества в данном объеме:  $VT=q$ .

Результаты анализа можно вычислять по титру растворенного вещества в титранте. Можно также выражать концентрацию стандартного раствора через титр определяемого вещества, т. е. числом граммов определяемого вещества, соответствующим 1 мл стандартного раствора. Можно выражать все концентрации через нормальности реагирующих растворов.

Результаты титрования следует сразу же записывать в лабораторный журнал по следующей форме (табл. 57).

Средний результат титрования с поправкой на глухой опыт

$$19,55 - 0,50 = 19,05 \text{ мл.}$$

Раствор, применяемый в глухом опыте, оставляют в качестве свидетеля для сравнения окраски титруемого раствора в конце титрования.

Рассмотрим пример расчета погрешностей измерения объема \*:

№ п/п	Объем $x_i$ , мл	$(x_i - \bar{x}) \cdot 10^3$	$(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^3$
1	19,54	-10	100
2	19,56	+10	100
3	19,53	-20	400
4	19,55	0	0
	78,18	$-20 \cdot 10^3$	$600 \cdot 10^6$

$$n=4; \quad K=4-1=3;$$

$$\bar{x} = \frac{78,18}{4} = 19,55; \quad S^2 = \frac{600 \cdot 10^{-6}}{3} = 2 \cdot 10^{-4};$$

$$S = \sqrt{2 \cdot 10^{-4}} = 1,41 \cdot 10^{-2}; \quad S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{1,41 \cdot 10^{-2}}{2} = 7 \cdot 10^{-3};$$

$$t_{\alpha=0,95; K=3} = 3,182; \quad e_{0,95} = t_{\alpha, K} \cdot S_{\bar{x}} = 3,182 \cdot 7 \cdot 10^{-3} = 0,002;$$

$$a = 19,55 \pm 0,002 \approx 19,55.$$

\* Обозначения см. § 112.

№ титрования	Взято пипеткой для титрования раствора анализируемого вещества, <i>мл</i>	Израсходовано стандартного раствора при титровании из бюретки, <i>мл</i>	Глухой опыт
1	20,00	19,54	Взято 40 <i>мл</i> дистиллированной воды и добавлено две капли раствора индикатора. На титрование затрачено 0,5 <i>мл</i> стандартного титрующего раствора. Поправка 0,50 <i>мл</i>
2	20,00	19,56	
3	20,00	19,53	
4	20,00	19,55	
		$78,18:4 = 19,55 = x$ (средняя величина)	

### § 131. Исходные вещества для установки титра и требования, предъявляемые к ним

Для установки титра нельзя применять любое вещество. Для этой цели рекомендованы специальные вещества, которые называются основными, или исходными. Например, в методе нейтрализации применяют тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при установке титра кислот, а кислоты щавелевую  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и янтарную  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  — для установки титра щелочей.

Исходные вещества должны удовлетворять ряду требований. Они должны иметь сравнительно высокий эквивалентный вес, что снижает относительную ошибку при взятии их навесок. Их химический состав должен отвечать строго определенной формуле. Исходные вещества должны легко получаться и очищаться, выдерживать высушивание при  $105^\circ\text{C}$  без изменения состава. При взвешивании на воздухе исходное вещество не должно изменяться: окисляться, терять кристаллизационную воду или поглощать влагу и  $\text{CO}_2$  из воздуха. Проверка чистоты исходного вещества должна быть легкой и чувствительной. При стандартизации рабочего раствора химическая реакция должна протекать быстро, четко и до конца.

Карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  чистый, безводный. Эквивалентный вес 53,00. Химически чистый препарат высушивают при  $270\text{—}300^\circ\text{C}$ . Чистый  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  можно получить из гидрокарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$ . Последний перекристаллизовывают два раза, для чего растворяют 10 г его в 10 *мл* воды, кристаллы отсасывают и промывают дистиллированной водой. Для превращения  $\text{NaHCO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  препарат прокаливают при  $270\text{—}300^\circ\text{C}$ . Полученный безводный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  хранят в склянке с притертой пробкой. Перед применением его высушивают при  $180\text{—}200^\circ\text{C}$ .

Тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Эквивалентный вес 190,69. Его преимущество — высокий эквивалентный вес. Однако при хранении десятиводная соль частично теряет кристаллизационную воду. Тетраборат натрия легко очистить при перекристаллизации из воды при температуре не выше  $60^\circ\text{C}$ , иначе может выпасть соль

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Растворяют при нагревании до  $60^\circ\text{C}$  46 г тетрабората натрия в 100 мл воды и горячий раствор фильтруют, собирая фильтрат в коническую колбу. Раствор охлаждают, непрерывно помешивая стеклянной палочкой. Выпадает  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в виде мелких кристаллов, что предупреждает включения маточного раствора. Кристаллы отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе. Сохраняют в склянке с притертой пробкой.

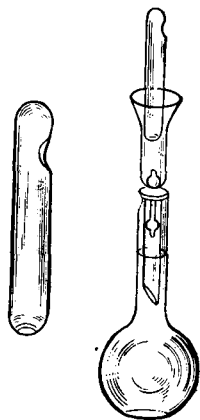
Щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эквивалентный вес 63,03. Кристаллизуется с двумя молекулами воды. При хранении кристаллизационная вода выветривается. Щавелевую кислоту сначала перекристаллизовывают из солянокислого раствора для удаления кальция, затем из водного раствора. Раствор ее при хранении неустойчив. Применяется для стандартизации растворов щелочей и перманганата калия.

Хлорид натрия  $\text{NaCl}$ . Эквивалентный вес 58,44. Очищают перекристаллизацией в присутствии соляной кислоты. Кристаллы промывают несколько раз водой и сушат при  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  в электропечи. Применяют для стандартизации растворов  $\text{AgNO}_3$ .

Хлорид калия  $\text{KCl}$ . Эквивалентный вес 74,55. Трижды перекристаллизовывают из воды, высушивают и нагревают при  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  в электропечи. Применяют для стандартизации растворов  $\text{AgNO}_3$ .

Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Эквивалентный вес 49,03. Кристаллизуется без воды. Перекристаллизовывают из воды. Кристаллы высушивают при  $130^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу и сохраняют в склянке с притертой пробкой. Соль не гигроскопична. Применяют для стандартизации растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Рис. 56. Приготовление раствора из фиксаналя



Для установки нормальности рабочих растворов можно также применять специальные стандарт-титры — фиксаны. Фиксанал представляет собой запаянную стеклянную ампулу (рис. 56), которая содержит точно взвешенное количество исходного вещества в сухом виде или в растворе.

Фиксаны специально изготавливают так, что ампулы содержат 0,1 г экв исходного вещества. Их применяют для приготовления раствора заранее известной концентрации. Ампулу разбивают в нижней части, помещая ее в специальную цилиндрическую воронку, вставленную в мерную колбу на 1 л. После того как ампула разбита, ее содержимое количественно переносят промыванием через эту же воронку в мерную колбу. Затем воронку тщательно ополаскивают, разбавляют содержимое колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой.

Установку титра раствора необходимо производить особенно тщательно и с возможно более высокой степенью точности (до  $\pm 0,1\%$ , а в некоторых случаях и с большей точностью).

Чтобы средняя ошибка была не больше  $\pm 0,1\%$ , устанавливая титр, необходимо выполнить ряд требований. Прежде всего выбирают под-

ходящее исходное вещество. Его навеску берут не слишком малую, так как ошибка взвешивания на аналитических весах  $\pm 0,1$  мг. Поэтому, чтобы ошибка взвешивания не превысила 0,1%, нужно отвесить не менее 200 мг исходного вещества.

Объем стандартного рабочего раствора, израсходованного на титрование при установке титра, должен быть достаточно большим, чтобы ошибки при отсчетах по бюретке заметно не влияли на полученный результат. Например, если при отдельном отсчете по бюретке мы сделаем ошибку 0,01 мл и вследствие последующего натекания раствора, задерживавшегося на стенках бюретки, будет допущена ошибка 0,02 мл, то возможная ошибка каждого определения составит 0,03 мл. Если на каждое титрование израсходовано 40,0 мл стандартного раствора, то это составит

$$\frac{0,03 \cdot 100}{40,0} = 0,7 \approx 0,1\%.$$

Необходимо избегать установки титра раствора по другому установленному раствору, так как тогда ошибки складываются.

## § 132. Измерительные приборы

Измерительная посуда, применяемая в титриметрическом анализе, включает мерные колбы, пипетки, бюретки и мерные цилиндры. Пипетки и бюретки градуированы на выливание, так как небольшое количество жидкости удерживается на внутренней стороне их стенок.

Мерные колбы (рис. 57) плоскодонные на 5000, 3000, 2000, 1000, 500, 250, 200, 100 и 50 мл, с длинными шейками. Объем, до которого мерную колбу наполняют жидкостью, отмечен меткой на шей-

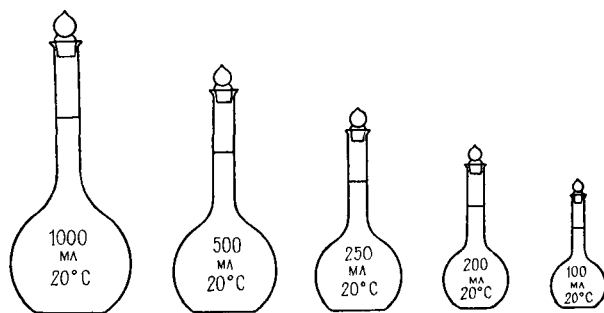


Рис. 57. Мерные колбы

ке. Емкость колбы при 20° С выгравирована на ее боковой поверхности. Обычно мерные колбы калибруют на вливание. Поэтому если из такой колбы, наполненной до метки, вылить жидкость, то ее объем будет несколько меньше указываемого меткой, так как часть воды останется на стенках колбы.

Колба должна быть наполнена таким образом, чтобы вогнутый мениск в ее шейке был касательным к круговой метке. Для точного отсчета необходимо, чтобы шейка имела определенный диаметр и не была слишком широкой.

Мерную колбу перед употреблением тщательно моют. Наполняя колбу до метки, соблюдают осторожность, чтобы не налить раствор выше метки. Вещество вносят в колбу через сухую воронку, затем с воронки смывают его дистиллированной водой, наполняя колбу до половины объема. Раствор взбалтывают до полного растворения навески. Если при этом выделяется тепло, то раствор охлаждают до комнатной температуры. Уровень жидкости в мерной колбе доводят сначала до нижней части шейки, а затем осторожно, добавляя воду малыми порциями, доводят уровень раствора до метки. При добавлении последних капель воды наблюдают, чтобы жидкость выше метки полностью стекла вниз. Глаз должен находиться в одной горизонтальной плоскости с круговой меткой на шейке мерной колбы.

Каждая мерная колба снабжена стеклянной притертой пробкой. Употребляют также резиновые и корковые пробки. Раствор тщательно

перемешивают в колбе после ее закрывания. Для этого колбу не менее десяти раз медленно переворачивают вниз пробкой, каждый раз возвращая в исходное положение.

Пипетка (рис. 58) предназначена для точного отбора определенного объема жидкости и перенесения его из одного сосуда в другой.

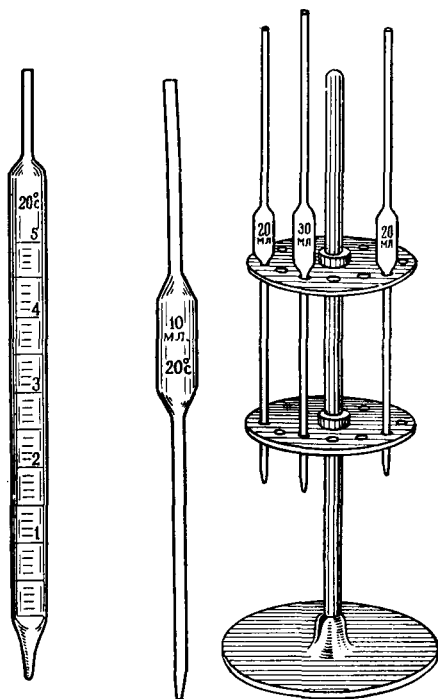


Рис. 58. Пипетки. Штатив для пипеток

Пипетка рассчитана на выливание определенного объема жидкости. Пипетки бывают двух видов: обычные, рассчитанные на выливание указанного на них объема жидкости, и градуированные измерительные, которые можно опорожнять по частям, так как на них нанесены метки по всей длине. Пипетка в верхней части снабжена трубкой для втягивания жидкости. В средней части имеется цилиндрическое или круглое расширение, внизу — узкий оттянутый кончик.

Емкость пипетки выгравирована на ее поверхности; отвечает емкости при  $20^{\circ}\text{C}$ . Пипетка заполняется до круговой метки на ее верхней части. Чаще всего применяют пипетки на 25 и 20 мл. Употребляют также пипетки на 100, 50, 10, 5, 3, 2, и 1 мл. Градуированные пипетки изготовляют на 25, 10, 5, 2 и 1 мл. Пользуясь ими, можно отмеривать любой нужный объем раствора, постепенно выпуская жидкость от одной метки до другой в пределах общей емкости. Точность измерения объема 0,1 мл у пипеток на 25, 10 и 5 мл; 0,02 мл — у пипеток на 2 мл и 0,01 мл — у пипеток на 1 мл.



Перед употреблением пипетку тщательно моют. Чистые пипетки хранят в специальном деревянном штативе или стеклянном высоком цилиндре, закрытом крышкой. На дно цилиндра кладут фильтровальную бумагу. Сверху пипетку закрывают стеклянным колпачком (короткая пробирка). Жидкость из пипетки необходимо выливать в течение определенного времени. Это время равно (в *сек*):

Емкость пипеток →	До 5 мл	На 10—40 мл	На 50—100 мл
Время вытекания из обычных пипеток . . . . .	15—20	25—30	35—40
Время вытекания из градуированных измерительных пипеток . . . . .	25—35	35—45	

Скорость вытекания уменьшают, слегка закрывая верхнее отверстие пипетки указательным пальцем. Во время вливания раствора кончик пипетки должен прикасаться к стенке сосуда. Пипетку держат почти вертикально. После вытекания жидкости выжидают 15 *сек*, чтобы дать стечь жидкости со стенок, затем отнимают кончик пипетки от стенки сосуда. В кончике пипетки всегда остается небольшое количество жидкости, которым пренебрегают. Выдуть или удалить оставшуюся в пипетке каплю нельзя, так как пипетка калибруется на свободное вытекание жидкости.

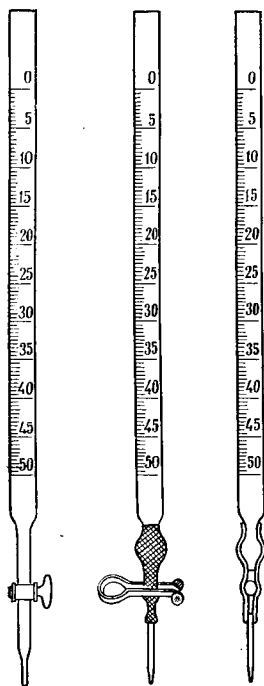


Рис. 59. Бюретки

Бюретка (рис. 59) — градуированная стеклянная трубка, снабженная внизу краном или затвором. Бюретки бывают на 100, 50 и 25 *мл*. Крупные деления нанесены через каждый миллилитр, мелкие — через десятые доли миллилитра. Наблюдая положение мениска, производят отсчеты с точностью до 0,03—0,02 *мл*. Применяют бюретки со стеклянным затвором, резиновым затвором с зажимом или со стеклянным шариком (рис. 60). В этом случае в резиновую трубку вставляют стеклянную трубку с оттянутым концом. Отверстие кипилляра такое, что при открытом затворе жидкость из бюретки вытекает не меньше чем за 25—45 *сек* при объеме бюретки 25 *мл* и за 45—55 *сек* при объеме бюретки 50 *мл*. Так как при стоянии жидкости в бюретке после окончания титрования со стенок может произойти небольшой натек жидкости, то отсчет

можно делать только через 30 *сек* после окончания титрования.

Бюретку укрепляют строго вертикально в лапке штатива. Кран с правой стороны. Его открывают и закрывают одной рукой, а другой вращают коническую колбу, чтобы перемешать титруемый раствор (рис. 61). Бюретку сверху накрывают стеклянным колпачком (короткой пробиркой). В ряде случаев бюретку непосредственно соединяют со склянкой, в которой хранят запасной стандартный раствор для титрования.

Точные результаты титрования во многом зависят от отсчета показаний бюретки. Мениск жидкости бюретки иногда плохо виден, что затрудняет отсчет. Глаз должен находиться точно на уровне жидкости в бюретке. Если глаз расположен выше или ниже уровня жидкости, то получается неправильный отсчет в результате параллакса (рис. 62). Для лучшей видимости мениска сзади бюретки помещают специальный экран — лист белой бумаги.

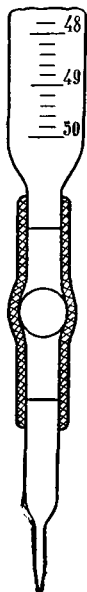


Рис. 60. Затвор бюретки

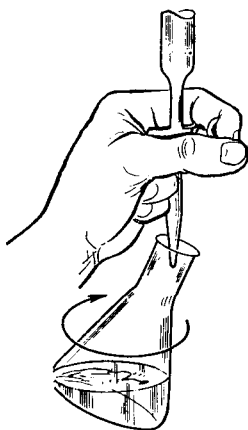


Рис. 61. Положение пальцев на кране бюретки при титровании

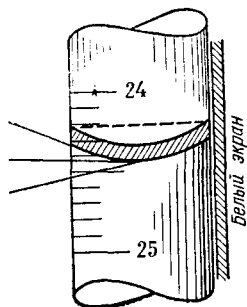


Рис. 62. Положение глаза при отсчетах по бюретке

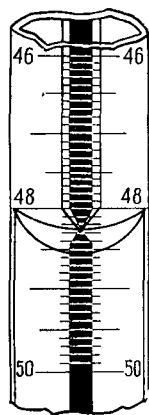


Рис. 63. Отсчет по бюретке с полоской цветного стекла

Иногда применяют специальные бюретки, снабженные на задней стороне вертикальной синей полоской на белом фоне, что облегчает отсчет уровня мениска (рис. 63).

Прежде чем начать титровать, бюретку тщательно моют, чтобы вода стекла по стенкам, а не скоплась отдельными каплями. Нижний затвор бюретки должен быть чистым. Сухой стеклянный кран слегка смазывают вазелином. Проверяют, держит ли кран или затвор. Стеклянные краны применяют для веществ, действующих на резину, например, для растворов иода, перманганата калия, нитрата серебра. Для растворов щелочей нельзя применять стеклянные краны, так как щелочь разъедает стекло, и кран перестает открываться.

Бюретку перед титрованием ополаскивают 2—3 раза стандартным раствором для удаления воды, задержавшейся на стенках и в затворе. Пипетку ополаскивают 2—3 раза анализируемым раствором.

Для бюретки составляют кривую поправок на основании проверки правильности ее калибрования. Кривую чертят на миллиметровой

бумаге и вклеивают в рабочую тетрадь. По оси ординат откладывают отсчеты объемов по бюретке через каждый миллилитр, а по оси абсцисс --- поправки на объем. Для построения кривой поправок надо иметь не менее пяти точек измерения объема (рис. 64).

В очень точных определениях применяют специальные весовые бюретки. Они исключают ошибки от неправильного отсчета мениска и скорости вытекания жидкости, а также ошибки от колебания температуры. Их не требуется градуировать и проверять. Работа с ними проста, а результат измерения более точный. Раствор взвешивают в бюретке. Зная навеску растворенного вещества, можно вычислить количество миллиграмм-эквивалентов вещества в 1 г раствора. По разности массы бюретки вместе с раствором до и после титрования находят массу раствора (в г), затраченную на титрование. Умножая эту массу на число миллиграмм-эквивалентов, содержащееся в 1 г

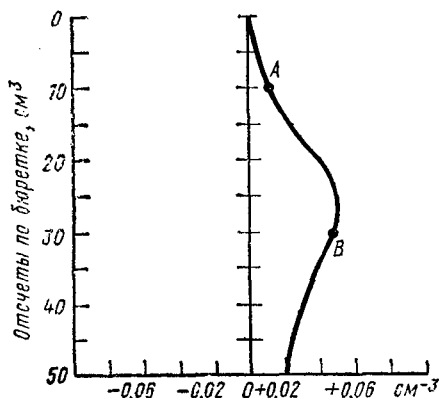


Рис. 64. Кривая поправок для бюретки

раствора, находят число миллиграмм-эквивалентов, затраченное на титрование. Весовые бюретки взвешиваются с точностью до 10 мг, т. е. на хороших аптекарских весах.

Мерный цилиндр применяют лишь для отмеривания вспомогательных растворов реактивов, объемы которых не учитывают при вычислении результатов анализа. Они не пригодны для точного измерения объемов.

### § 133. Калибрование мерной посуды и проверка ее емкости

Для достижения необходимой точности при измерении объемов растворов при титровании рекомендуется проверять точность калибровки мерной посуды — бюреток, пипеток и мерных колб. При массовом изготовлении мерной посуды иногда случаются большие погрешности, выходящие за пределы допустимых.

При проверке емкости мерной посуды устанавливают по массе вливаемой или выливаемой воды. Для точного определения емкости необходимо вводить три поправки: 1) на изменение плотности воды с температурой; 2) на взвешивание в воздухе; 3) на изменение емкости мерного сосуда с температурой \*.

В табл. 58 приведены плотности воды, масса воды при взвешивании в воздухе и объемы ее в интервале 12—25,5° С; в табл. 59 — количество воды, которое необходимо отвесить в воздухе при  $t^{\circ}\text{C}$ , чтобы ее объем был 1000 мл при этой температуре, и объемы, занимаемые 1 г

\* См. Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. «Химия». М., 1971, стр. 108.

## Калибрование стеклянной мерной посуды по воде при стандартной температуре (20° С)

Температура, °С	Плотность воды, г·см <sup>-3</sup>	Масса 1 мл воды в воздухе при 20° С, г	Объем 1 г воды в воздухе при 20° С, мл
12	0,99952	0,99825	1,00175
12,5	0,99947	0,99822	1,00178
13	0,99940	0,99816	1,00184
13,5	0,99934	0,99811	1,00189
14	0,99927	0,99806	1,00194
14,5	0,99920	0,99800	1,00200
15	0,99913	0,99794	1,00206
15,5	0,99905	0,99788	1,00212
16	0,99897	0,99781	1,00219
16,5	0,99889	0,99774	1,00227
17	0,99880	0,99766	1,00235
17,5	0,99871	0,99759	1,00242
18	0,99862	0,99751	1,00250
18,5	0,99853	0,99743	1,00258
19	0,99843	0,99735	1,00266
19,5	0,99833	0,99726	1,00275
20	0,99823	0,99717	1,00284
20,5	0,99813	0,99709	1,00292
21	0,99802	0,99699	1,00302
21,5	0,99791	0,99689	1,00312
22	0,99780	0,99679	1,00322
22,5	0,99768	0,99669	1,00332
23	0,99757	0,99659	1,00342
23,5	0,99745	0,99648	1,00353
24	0,99733	0,99638	1,00363
24,5	0,99720	0,99626	1,00375
25	0,99707	0,99614	1,00387
25,5	0,99694	0,99602	1,00399

воды при той же температуре; в табл. 60 — калибрование мерной посуды.

Мерную посуду изготовляют из химически стойкого и термостойкого стекла. Она должна удовлетворять ряду требований. Поперечное сечение сосуда круглое, а не овальное, переход от узких частей к широким постепенный. Краны и пробки должны быть хорошо пришлифованы и не подтекать. Кончики пипеток и бюреток прямые и оттянутые, а отверстия в них гладкие. Метки на мерных сосудах прямые, четкие, без разрывов. Они лежат в плоскости, перпендикулярной к оси сосуда, на расстоянии не меньше чем 5 мм от начала расширения или сужения сосуда. Нанесены цифры четко, расстояния между делениями одинаковые — не меньше чем 1 мм.

Перед проверкой калибровки мерной посуды ее очищают от всех видимых загрязнений. Затем наполняют холодным концентрированным раствором  $K_2Cr_2O_7$  в концентрированной  $H_2SO_4$ . Выдерживают 12 ч. Если сосуд сравнительно чистый, то достаточно 1—2 ч. После этого хромовую смесь сливают в сосуд для ее хранения и промывают мерную посуду водопроводной водой, потом дистиллированной водой.

Масса 1 л воды и объем 1 г ее в воздухе при различной температуре

Температура, °C	Масса, г	Объем, мл	Температура, °C	Масса, г	Объем, мл
10	998,39	1,0016	21	997,00	1,0030
11	998,32	1,0017	22	996,80	1,0032
12	998,23	1,0018	23	996,59	1,0034
13	998,14	1,00186	24	996,38	1,0036
14	998,04	1,0019	25	996,16	1,00385
15	997,93	1,0021	26	995,93	1,0041
16	997,80	1,0022	27	995,69	1,0043
17	997,66	1,0023	28	995,44	1,0046
18	997,51	1,0025	29	995,18	1,0048
19	997,35	1,0026	30	994,91	1,0051
20	997,18	1,0028			

Проверка емкости мерной колбы. После того как колба очищена, вымыта, высушена, ее помещают на левую чашку весов. Рядом на ту же чашку кладут разновески соответственно емкости колбы. Взвешивают на химико-технических весах с точностью до 0,01 г, повторяя каждое взвешивание не менее двух раз.

Колбу и разновесы тарируют дробью, чистым сухим песком, стеклянными бусами или разновесками из другого набора, помещая их на правую чашку весов. Когда равновесие достигнуто, весы арретируют, с левой чашки снимают разновески и колбу. После этого колбу

Таблица 60

## Калибрование мерной посуды

Температура, °C	Поправка изменения плотности воды с тем- пературой А, г	Поправка на взвешива- ние в воздухе В, г	Поправка на изменение емкости сосуда с температурой С, г	Сумма поправок А + В + С, г	1000— —(А + В + С). г
15	0,87	1,07	0,13	2,07	997,93
16	1,03	1,07	0,10	2,20	997,80
17	1,20	1,07	0,08	2,35	997,65
18	1,38	1,06	0,05	2,49	997,51
19	1,57	1,06	0,03	2,66	997,34
20	1,77	1,05	0,00	2,82	997,18
21	1,98	1,05	—0,03	3,00	997,00
22	2,20	1,05	—0,05	3,20	996,80
23	2,43	1,04	—0,08	3,39	996,61
24	2,67	1,04	—0,10	3,61	996,39
25	2,92	1,03	—0,13	3,82	996,18
26	3,18	1,03	—0,15	4,06	995,94
27	3,45	1,03	—0,18	4,30	995,70
28	3,73	1,02	—0,20	4,55	995,45
29	4,02	1,02	—0,23	4,81	995,19
30	4,32	1,01	—0,25	5,08	994,92

наполняют до метки дистиллированной водой и обтирают ее снаружи полотенцем. Колбе дают постоять 2 мин, чтобы установился уровень мениска.

Если он выше метки, то избыток воды отбирают куском фильтровальной бумаги, свернутой в трубочку. После этого мерную колбу помещают опять на левую чашку весов и уравнивают ее, не снимая тары с правой чашки, но добавляя требуемое количество мелких разновесок на одну из чашек — смотря по тому, которая из них легче. Например, на левую чашку нужно было положить 0,45 г. Это значит, что вода весит на 0,45 г меньше, чем разновески, положенные раньше на эту чашку. Отсюда масса воды равна

$$250,00 - 0,45 = 249,55 \text{ г.}$$

Если температура воды 24° С, то по таблице находим число 996,39, равное при 24° С массе воды в воздухе, вмещаемой литровым сосудом, емкость которого измерялась при 20° С. Для мерной колбы на 250 мл полученное число надо разделить на 4:

$$996,39 : 4 = 249,10 \text{ г.}$$

Найденная масса должна превышать эту величину на 0,45 г:

$$249,10 + 0,45 = 249,55 \text{ г.}$$

Объем взвешенной колбы

$$V = 250 + 0,45 = 250,45 \text{ мл.}$$

Этот метод проверки емкости колбы устраняет возможную погрешность от неравноплечности весов (взвешивание по методу замещения).

Существует более простой способ проверки емкости мерной колбы. Сухую колбу помещают на левую чашку весов и тарируют. Затем ее снимают, наполняют кипяченой водой комнатной температуры до метки. Не снимая тары с правой чашки весов, добавляют столько разновесов на правую чашку, чтобы равновесие вновь восстановилось. Вычисляют искомый объем колбы при 20° С, пользуясь таблицей для калибрования стеклянной мерной посуды по воде при 20° С. Каждое взвешивание повторяют не менее двух раз. Рекомендуется после взвешивания колбы, наполненной водой до метки, отобрать пипеткой немного воды (1—2 мл) и вновь прилить воду точно до метки, после чего повторить взвешивание; взять среднее из двух взвешиваний.

Проверка емкости пипеток. Чистый сухой бюкс вместе с крышкой взвешивают на аналитических весах с точностью до  $\pm 0,001$  г. Пипетку очищают от механических загрязнений и помещают на 6—12 ч в высокий стеклянный цилиндр, наполненный свежеприготовленной хромовой смесью, следя за тем, чтобы внутри пипетки не осталось пузырьков воздуха. По истечении указанного времени опорожняют пипетку и тщательно промывают ее водопроводной, затем дистиллированной водой. Тщательно обтирают снаружи и наполняют до метки дистиллированной водой, которую медленно выпускают по стенке в заранее взвешенный бюкс. Бюкс закрывают крышкой и взвешивают вместе с водой. Массу воды в объеме пипетки находят по разности масс

бюкса с водой и пустого бюкса. Каждое взвешивание как пустого бюкса, так и с водой повторяют не менее двух раз. Расхождение между отдельными взвешиваниями не должно превышать  $\pm 0,005$  г. Например, масса воды в пипетке на 25 мл при взвешивании воды в бюксе найдена 24,97 г при 17° С. Отсюда действительная емкость пипетки при 20° С равна этой величине с прибавкой 1/40 части поправки из таблицы для проверки калибрования мерной посуды, отвечающей температуре 17° С:

$$V_n = 24,97 + \frac{2,35}{40} = 25,03 \text{ мл.}$$

Поправку делят на 40 частей, так как в таблице приведены поправки для 1000 мл воды, а объем пипетки 25 мл. Если объем пипетки 20 мл, то поправку делят на 50.

Таким образом, истинная емкость пипетки отличается от показанной на ней емкости 25 мл на +0,03 мл, т. е. несколько больше. Этой найденной емкостью пипетки и следует пользоваться при вычислениях результатов анализа.

Проверка емкости бюретки. Тщательно очищенную от механических загрязнений бюретку помещают в высокий стеклянный цилиндр, наполненный свежеприготовленной хромовой смесью. Оставляют стоять на 6—12 ч. По истечении этого времени сливают хромовую смесь в сосуд, предназначенный для ее хранения. Бюретку тщательно промывают водопроводной, затем дистиллированной водой. Если бюретка имеет стеклянный кран, его отдельно выдерживают в хромовой смеси, а затем тщательно промывают водопроводной и дистиллированной водой. После этого сухую бюретку закрепляют строго вертикально в лапке штатива и наполняют водой комнатной температуры несколько выше нулевой метки. Стеклянный кран, зажим или запор (стеклянный шарик) не должен подтекать. Если бюретка имеет стеклянный кран, то его смазывают очень небольшим количеством технического очищенного вазелина и плотно вставляют на место. Затем воду из бюретки осторожно сливают так, чтобы мениск точно установился на нулевой метке. При наполнении бюретки следят за тем, чтобы в канале крана или в стеклянном кончике не было пузырьков воздуха.

При установке мениска жидкости на нулевое деление на кончике бюретки может повиснуть капля. Последнюю осторожно удаляют, прикасаясь внутренней стенкой бюкса к кончику бюретки.

Для определения общего времени истечения воды из бюретки ее опорожняют до метки 50 или 25 мл в тот же чистый, сухой, заранее взвешенный бюкс. Если необходимо, определяют при этом и время истечения воды в объеме бюретки. В конце истечения мениск воды должен быть точно установлен у метки на 50 или соответственно на 25 мл. Из данных взвешивания находят действительный объем бюретки. Например, масса воды, наполнявшей бюретку между метками 0 и 50 мл, 49,97 г; температура воды 17° С. Действительная емкость бюретки при 20° С будет

$$V_6 = 49,97 + \frac{2,35}{20} = 50,09 \text{ мл.}$$



Проверка емкости бюретки (при 21°C)

Отсчеты по бюретке, мл	Масса воды, г			Поправка по таблице, мл	Истинный объем, мл	Поправка, мл
	первое взвешивание	второе взвешивание	средняя масса			
5,00	4,96	4,96	4,96	$+\frac{3,00}{200}=0,02$	4,98	-0,02
10,00	9,93	9,93	9,93	$+\frac{3,00}{100}=0,03$	9,96	-0,04
15,00	14,97	14,98	14,975	$+\frac{3,00 \cdot 15}{1000}=0,045$	15,02	+0,02
20,00	20,00	20,00	20,00	$+\frac{3,00}{50}=0,06$	20,06	+0,06
25,00	24,98	24,97	24,975	$+\frac{3,00}{40}=0,075$	25,05	+0,05
30,00	29,95	29,95	29,95	$+\frac{3,00 \cdot 30}{1000}=0,09$	30,04	+0,04
35,00	34,92	34,93	34,925	$+\frac{3,00 \cdot 35}{1000}=0,105$	35,03	+0,03
40,00	39,90	39,90	39,90	$+\frac{3,00}{25}=0,12$	40,02	+0,02
45,00	44,84	44,85	44,845	$+\frac{3,00 \cdot 45}{1000}=0,135$	44,98	-0,02
50,00	49,82	49,82	49,82	$+\frac{3,00}{20}=0,14$	49,97	-0,03

Кроме того, проверяют емкость бюретки через каждые 5 мл по всей ее длине. Для этого бюретку вновь наполняют дистиллированной водой и устанавливают мениск на нулевом делении. Затем выпускают воду до метки 5 мл в взвешенный сухой бюкс. Закрывают его крышкой и взвешивают. Массу воды находят по разности. Бюретку вновь наполняют до нулевого деления и выпускают в тот же бокс еще 10 мл воды, закрывают его крышкой и взвешивают. Повторяют взвешивание, выпуская из бюретки последовательно 15, 20, 30, 35, 40, 45 и 50 мл воды. После каждого выливания уровень воды в бюретке доводят до нулевого деления. Для каждого выпущенного объема проводят не меньше двух отдельных взвешиваний. Расхождение между взвешиваниями не должно превышать  $\pm 0,005$  г.

Пример проверки емкости бюретки приведен в табл. 61.

Найденные поправки можно представить в виде графика поправок для бюретки. По оси абсцисс откладывают объем воды, выпущенный из бюретки (в мл) через каждые 5 мл, вплоть до 50 мл, по оси ординат — поправки вверх от нуля со знаком плюс и вниз от нуля со знаком минус. Эти поправки необходимо учитывать при вычислениях. Например, на титрование израсходовано 35,00 мл раствора. Действительный объем, пошедший на титрование, равен

$$35,00 + 0,03 = 53,03 \text{ мл},$$

## § 134. Очистка, мытье и хранение стеклянной мерной посуды

Очень большое значение имеет чистота мерной посуды. Поэтому необходимо тщательно очищать, мыть и хранить стеклянную мерную посуду. Хорошо очищают от жира хромовая смесь, концентрированные минеральные кислоты, растворы едких щелочей в воде или спирте, например 50%-ный раствор КОН или 40%-ный раствор NaOH.

Посуду можно считать чистой, если вода, налитая в нее, при опорожнении сосуда легко стекает, и поверхность стеклянных стенок равномерно покрыта жидкостью без капель и полос.

Прежде всего в отмываемый сосуд наливают горячую воду и тщательно прочищают его внутри и снаружи специальными щетками (ершами). Затем сосуд промывают горячим раствором мыла или соды также с применением ершей. Наконец, сосуд хорошо промывают водопроводной водой. После этого тщательно обезжиривают поверхность стекла хромовой смесью. Необходимо избегать попадания хромовой смеси на кожу рук и лица, а также на платье, так как она быстро разрушает ткань и может вызвать сильные ожоги. Если хромовая смесь попала на руки, лицо или тело, немедленно промывают это место большим количеством водопроводной воды, а затем 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$ .

Для тщательной очистки поверхности стекла от следов загрязнений рекомендуется пропаривать стеклянную посуду несколько

минут. Для этого применяют специальное приспособление (рис. 65). Очищаемый сосуд надевают на стеклянную трубку, по которой струя пара бьет в дно сосуда. При этом также выщелачиваются растворимые составные части стекла. Пропаривание продолжают до прекращения образования отдельных капель на стенках очищаемого сосуда. К концу пропаривания должно наблюдаться равномерное стекание конденсирующейся воды с внутренних стенок сосуда.

Мерную стеклянную посуду и вообще всю посуду, употребляемую в количественном анализе, нельзя вытирать внутри полотенцем. Если необходимо, то сушат посуду нагретым воздухом из специальной воздухоудовки. Этот воздух проходит через ряд фильтров для очистки от механических загрязнений.

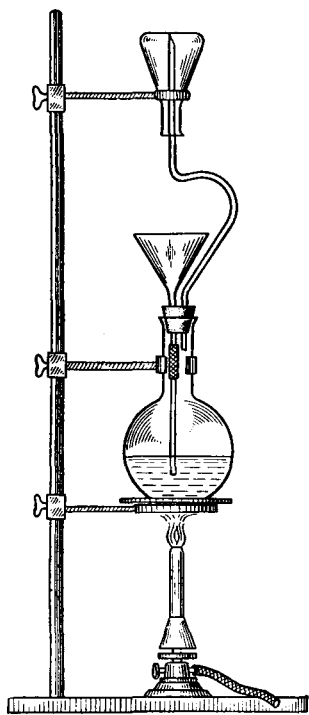


Рис. 65. Прибор для пропаривания посуды

### § 135. Теория алкалиметрии и ацидиметрии

В § 128 рассмотрен случай титрования сильной кислоты сильным основанием: 100 мл 0,1 н. HCl титруют 0,1 н. раствором NaOH. Точка эквивалентности кривой титрования (рис. 66) лежит на линии нейтральности (pH 7). Вертикальный участок кривой титрования достаточно велик. Длина вертикального участка (скачок титрования) зависит от концентрации растворов. Например, для 0,1 н. растворов скачок титрования простирается от pH 4 до pH 10. Если же растворы одноно-

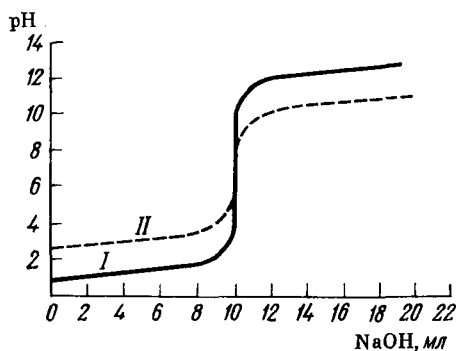


Рис. 66. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

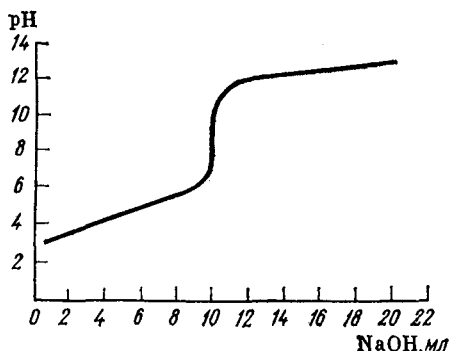


Рис. 67. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

мальные, то скачок находится от pH 3 до pH 11 (кривая I). Если растворы санинормальные, то скачок от pH 5 до pH 9 (кривая II).

В зависимости от того, титруют кислоту щелочью или щелочь кислотой, ход кривой титрования изменяется: кривая титрования кислоты щелочью начинается в нижнем левом углу координатной плоскости, а кривая титрования щелочи кислотой — в верхнем углу координатной плоскости. Это объясняется тем, что в первом случае кислотность титруемого раствора уменьшается в процессе титрования, а во втором увеличивается. При титровании слабой кислоты сильным основанием точка эквивалентности лежит выше линии нейтральности (рис. 67); она расположена тем выше, чем слабее титруемая кислота. Такое смещение точки эквивалентности объясняется гидролизом, вследствие чего точно оттитрованный раствор, содержащий соль слабой кислоты и сильного основания, имеет щелочную реакцию. Например, в 0,1 н. растворе  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$  pH 8,87, что можно вычислить по формуле

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{HA}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 8,87,$$

где  $\text{p}K_{\text{HCO}_2\text{CH}_3} = 4,75$ .

Длина вертикального участка кривой титрования слабой кислоты сильным основанием значительно уменьшается. Например, при титровании 0,1 н. раствора  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  скачок титрования простирается от  $\text{pH}$  7,5 до  $\text{pH}$  9,9. В этом случае титровать можно с фенолфталеином (интервал  $\text{pH}$  8,0—10,0), но не с метиловым оранжевым (интервал  $\text{pH}$  3,1—4,4), так как скачок титрования расположен далеко от области перехода окраски метилового оранжевого.

При титровании слабого основания сильной кислотой, например 0,1 н. раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , точка эквивалентности на кривой титрования (рис. 68) расположена в области низких значений  $\text{pH}$ . Объясняется это тем, что нейтрализованный раствор содержит соль сильной кислоты и слабого основания, и гидролиз такой соли вызывает кислую реакцию раствора.  $\text{pH}$  в точке эквивалентности, например для раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , можно вычислить по формуле

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{MeOH}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,12,$$

где  $\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,75$ .

Таким образом, точка окончания титрования соответствует  $\text{pH}$  5,12, т. е. ниже линии нейтральности. Вертикальный отрезок кривой

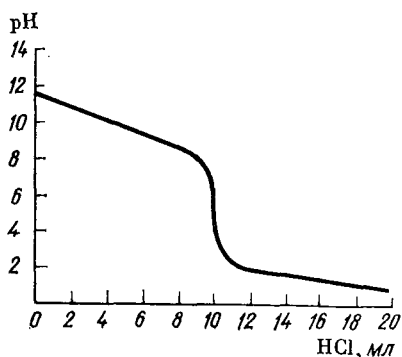


Рис. 68. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

титрования в этом случае также меньше (от  $\text{pH}$  3 до  $\text{pH}$  7), чем при титровании сильной кислоты сильным основанием. В качестве индикатора здесь можно применить метиловый оранжевый (интервал перехода от  $\text{pH}$  3,1 до  $\text{pH}$  4,4) и метиловый красный (интервал перехода от  $\text{pH}$  4,2 до  $\text{pH}$  6,3), но не фенолфталеин.

В случае титрования слабой кислоты слабым основанием, например 0,1 н. раствора  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$ , 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , точка эквивалентности лежит на линии нейтральности ( $\text{pH}$  7), и скачок на кривой титрования отсутствует, а есть только

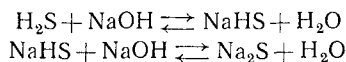
точка перегиба, в которой кривая титрования пересекается линией, параллельной оси ординат.

В каждом отдельном случае титрования надо подбирать подходящий индикатор. Из-за гидролиза солей, образующихся при титровании, точка нейтральности и точка эквивалентности не совпадают.

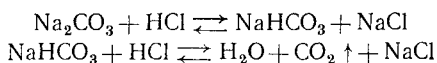
В ацидиметрии применяют 0,1 н. и 0,01 н. стандартные растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В алкалиметрии применяют 0,1 н. и 0,01 н. стандартные растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Раствор щелочи поглощает из воздуха  $\text{CO}_2$ . Поэтому рекомендуется вводить в раствор немного  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{SrCl}_2$  для осаждения карбонат-ионов. Титровать окрашенные растворы кислот и оснований лучше всего потенциометрическим методом.

Особую задачу представляет титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований, а также смесей различных кислот или

оснований. При титровании многоосновных кислот наблюдается несколько скачков титрования, потому что получаются кислые соли, анионы которых также способны к диссоциации. При титровании образуется последовательно ряд различных анионов в зависимости от основности кислоты. Например, при титровании сероводородной кислоты  $\text{H}_2\text{S}$  щелочью сначала образуется гидросульфид натрия  $\text{NaHS}$ , затем он переходит в сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ :



Аналогично при титровании карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  соляной кислотой  $\text{HCl}$  вначале образуется гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ , а затем — угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая разлагается на двуокись углерода  $\text{CO}_2$  и воду:



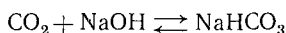
Константа диссоциации угольной кислоты

$$\begin{aligned}K_1 &= 3 \cdot 10^{-7*} \quad (\text{p}K_{6,5}), \\ K_2 &= 4,8 \cdot 10^{-11} \quad (\text{p}K_{10,22}).\end{aligned}$$

Следовательно, pH раствора  $\text{NaHCO}_3$  должен быть

$$\frac{6,5 + 10,22}{2} = 8,36.$$

Водный раствор двуокиси углерода можно титровать как одноосновную кислоту, применяя в качестве индикатора фенолфталеин (интервал перехода 8,0—10,0):



Лучше пользоваться смешанным индикатором, приготовленным из 1 части 0,1%-ного раствора крезолового красного и 3 частей 0,1%-ного раствора тимолового синего. При pH 8,2 окраска смешанного индикатора ярко-красная, при pH 8,4 — фиолетовая. Если пользоваться фенолфталеином, то переход окраски в точке окончания титрования не резок, и нужно пользоваться контрольным раствором гидрокарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$  («свидетелем», содержащим то же количество капель фенолфталеина). Вторая константа диссоциации угольной кислоты очень мала, поэтому второй перегиб на кривой титрования (рис. 69) практически не наблюдается, и нельзя приме-

---

\* Приводимая обычно константа диссоциации угольной кислоты кажущаяся, так как, вычисляя ее, вместо концентрации угольной кислоты  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  принимают на самом деле суммарную концентрацию кислоты и растворенной двуокиси углерода  $[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2]$ . Если же при расчете концентрации использовать в формуле действительное, гораздо меньшее, значение концентрации угольной кислоты, то константа диссоциации будет равна  $5 \cdot 10^{-4}$ .

нить прямое титрование вследствие сильного гидролиза (рН 11,6). Однако карбонат-ионы можно удалить из раствора, осажая их  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , а затем методом обратного титрования найти избыток  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Титруют стандартным раствором  $\text{HCl}$  по фенолфталеину, не отфильтровывая  $\text{BaCO}_3$ .

Для титрования угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  до  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  нет подходящего индикатора, однако можно вычислить, что при титровании, например, 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{CO}_2$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  точка перегиба, соответствующая титрованию до  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , должна находиться при рН 11,4.

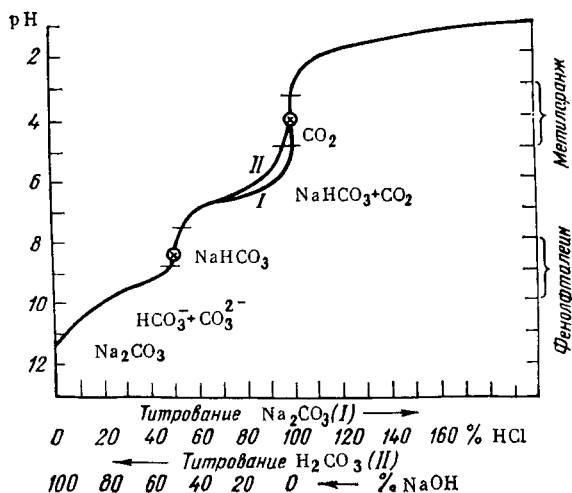


Рис. 69. Кривая титрования  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_2$

К числу многоосновных кислот, кроме  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , относятся, например, винная  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ , янтарная  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , лимонная  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , фталевая  $\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , малоновая  $\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ , малеиновая  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ .

Двухосновную кислоту можно титровать или как одноосновную, или как двухосновную, применяя разные индикаторы, только в том случае, если разница между первой и второй константами диссоциации достаточно велика: при  $K_1 : K_2 > 10^4$ . Например, можно титровать как одноосновную сернистую кислоту, (но нельзя титровать угольную), так как для сернистой кислоты отношение

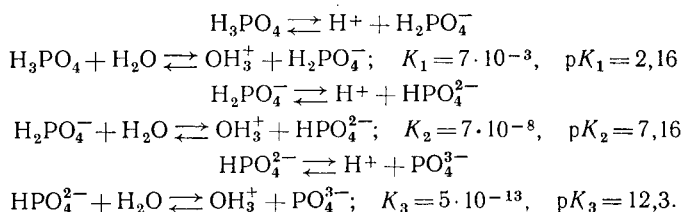
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-2}}{10^{-7}} = 1,7 \cdot 10^5.$$

Для угольной кислоты

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{3 \cdot 10^{-7}}{6 \cdot 10^{-11}} = 5 \cdot 10^3.$$

Для трехосновных кислот, например фосфорной, обычно наблюдаются только две точки перегиба, так как третья константа диссоциа-

ции  $\text{H}_3\text{PO}_4$  очень мала:



Зная константы диссоциации, можно вычислить точки перегиба на кривой титрования (рис. 70) растворов фосфорной кислоты раство-

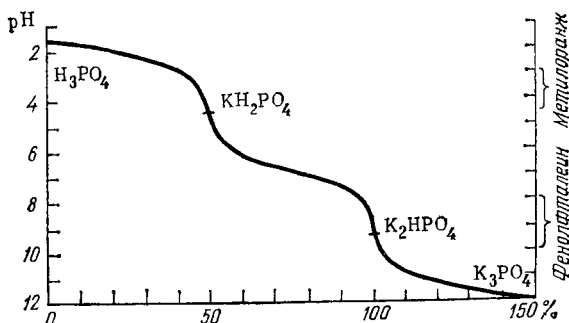


Рис. 70. Кривая титрования раствора фосфорной кислоты

ром  $\text{NaOH}$  в конечной точке титрования:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}.$$

Первая точка перегиба на кривой титрования соответствует окончанию титрования раствора кислоты до дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . В полученном растворе

$$\text{pH} = \frac{2,16 + 7,16}{2} = 4,66.$$

Это титрование можно вести по индикатору метиловому оранжевому (интервал 3,1—4,4) или метиловому красному (интервал 4,2—6,2). Отношение констант  $\frac{K_1}{K_2} = \frac{7 \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-8}} = 10^5$ , т. е. титрование возможно.

Вторая точка перегиба на кривой титрования будет соответствовать окончанию титрования раствора до гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . В полученном растворе

$$\text{pH} = \frac{7,16 + 12,3}{2} = 9,7.$$

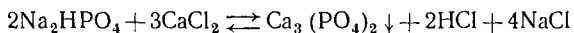
Это титрование можно вести по индикатору фенолфталеину (интервал 8,0—10,0) или лучше по тимолфталеину (интервал 9,3—10,5).



$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{7 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-13}} = 1,4 \cdot 10^5.$$

Так как третья константа диссоциации фосфорной кислоты очень мала, то фосфат натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в растворе сильно гидролизован (на 34 %), в его растворе pH 12,5. Поэтому фосфорную кислоту как трех-основную нельзя определять прямым титрованием.

Фосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$  можно осадить, например, хлоридом кальция



и тогда определить фосфорную кислоту методом обратного титрования.

Титрование совместно присутствующих в растворе двух разных кислот или двух разных оснований аналогично титрованию многоос-новной кислоты или многокислотного основания. Например, титро-вание смеси уксусной и борной кислот подобно титрованию угольной кислоты и гидрокарбонат-иона. При этом можно вычислить, как из-меняется pH в точках эквивалентности. Например, если титруют 25 мл 0,1 н. раствора  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  (pK 4,74) и 25 мл 0,1 н. раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (pK 9,22), то в точке эквивалентности

$$\text{pH} = \frac{4,74 + 9,22}{2} = 6,98.$$

Если применять раствор-свидетель с pH 7,0 и титровать по нейтральному красному или соответствующему смешанному индикатору, то смесь кислот можно оттитровать с ошибкой  $\pm 0,5\%$ . Раствор-сви-детель — буферный раствор с pH 7 или смесь по 25 мл воды, 0,1 н. растворов  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . К этой смеси добавляют столько же капель индикатора, сколько к титруемому раствору.

Так же можно определять аммиак (pK 4,76) в присутствии пиридина (pK 8,90), что имеет большое практическое значение, так как раствор аммиака часто содержит пиридин. pH раствора в точке конца титро-вания можно вычислить по уравнению

$$\text{pH} = 14 - \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = 14 - \frac{4,76 + 8,90}{2} = 6,83.$$

Необходимо пользоваться раствором — свидетелем и индикатором нейтральный красный или смешанным индикатором. Раствор-сви-детель готовят, смешивая по 25 мл воды, 0,1 н. растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и добавляют столько же капель индикатора, сколько и к анализируе-мому раствору.

Титруя по методу нейтрализации, необходимо соблюдать следую-щие правила.

1. При титровании сильных кислот сильными основаниями лучше применять метиловый оранжевый или метиловый красный, чем фе-нолфталеин, так как малиново-красная окраска от фенолфталеина быстро обесцвечивается двуокисью углерода воздуха.

2. Индикатор выбирают в соответствии с  $pH$  в конечной точке титрования, что определяется образующейся при нейтрализации солью.

3. При титровании слабых кислот сильным основанием можно применять фенолфталеин. Двуокись углерода должна отсутствовать.

4. При титровании слабых оснований сильными кислотами применяют метиловый оранжевый или метиловый красный.

5. Титрование слабых кислот слабыми основаниями неточно. Чем слабее кислота и основание, тем меньше изменяется  $pH$  вблизи точки эквивалентности.

6. Концентрация индикатора в титруемом растворе должна быть такая же, как при установке концентрации стандартного раствора. Желательно быстрое и резкое изменение окраски индикатора, что зависит от количества прибавленного индикатора. Рекомендуется прибавлять 1—2 капли индикатора на 20—25 мл титруемого раствора. Кроме того, полезно сравнивать результаты титрования сильной кислоты сильным основанием (или наоборот) по двум индикаторам, например метиловому оранжевому и фенолфталеину.

7. На результаты титрования влияет порядок титрования, т. е. титруют кислоту основанием или наоборот, так как при этом изменяется последовательность перехода окраски индикатора. Например, при фенолфталеине удобно титровать кислоту основанием (от бесцветного раствора к розовому).

8. Спирт влияет на чувствительность индикаторов, поэтому не следует титровать в присутствии его больших количеств.

9. Константа диссоциации меняется с температурой, что влияет на форму кривой титрования. Изменение температуры влияет также на окраску индикатора. Поэтому необходимо титровать всегда при одной температуре и при этой же температуре устанавливать концентрацию стандартного рабочего раствора. Чаще всего титруют при комнатной температуре.

10. Чем меньше константа диссоциации кислоты или основания, тем ближе к линии нейтральности лежит начальная точка кривой титрования на оси ординат и тем меньше скачок титрования. Аналогичное действие оказывает уменьшение концентрации титруемого раствора.

11. Соответственно интервалу скачка титрования выбирают индикатор. Точка эквивалентности должна лежать внутри области перехода окраски индикатора или же вертикальная часть кривой титрования (скачок титрования) должна захватывать область перехода окраски индикатора (см. рис. 55). Если точка эквивалентности совпадает с точкой перехода окраски индикатора, ошибка титрования будет наименьшей, когда  $pH$  окончания титрования равен  $pT$  индикатора.

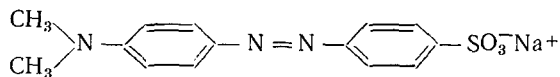
В аптечном деле метод нейтрализации применяется для определения соляной, серной, уксусной, бензойной, борной, фосфорной, винной кислот (алкалометрия) и для определения гидроокисей натрия, калия, кальция, аммиака в нашатырном спирте и в аммонийных солях, карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов, а также для определения жесткости воды (ацидиметрия).

### § 136. Индикаторы метода нейтрализации

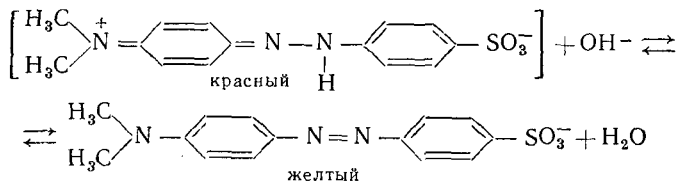
Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, называются кислотно-основными. Применяются также универсальные индикаторы — смеси отдельных индикаторов. Они имеют расширенный интервал изменения окраски. Например, индикатор Кольтгоффа пригоден для рН от 2,0 до 10. Такие индикаторы применяют только для определения рН растворов. Для титрования по методу нейтрализации применяют или индивидуальные индикаторы, например, метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный, фенолфталеин, тимолфталеин, или же смешанные индикаторы, позволяющие наблюдать весьма отчетливо переход окраски индикатора в конечной точке титрования. Например, к раствору метилового оранжевого с этой целью добавляют индигокармин. На протяжении всего титрования индигокармин сохраняет синюю окраску. Поэтому в щелочной среде желтый цвет метилового оранжевого и синий цвет индигокармина, накладываясь друг на друга, сообщают раствору зеленую окраску. В кислой среде метиловый оранжевый сообщает раствору красный цвет, а индигокармин продолжает оставаться синим. Наложение этих цветов сообщает раствору фиолетовую окраску. В точке перехода метилового оранжевого при рН 4,0 зеленый и фиолетовый цвета, как дополнительные, взаимно уничтожаются, но раствор становится не бесцветным, а светло-серым. Таким образом, смешанный индикатор в конечной точке титрования даст очень резкий переход окрасок от зеленой к серой, а в случае перетитрования — от серой к фиолетовой.

Индикаторы метиловый оранжевый, метиловый красный и нейтральный красный представляют собой азосоединения. Фенолфталеин и тимолфталеин — соединения фталеинового ряда.

Метилловый оранжевый  $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$ . Натриевая соль 4-диметиламиноазобензол-4'-сульфокислоты



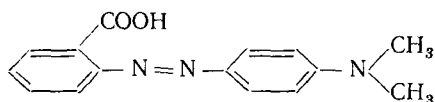
Оранжево-желтый порошок. Интервал изменения окраски 0,1%-ного водного раствора рН 3,1—4,4. Окраска изменяется от красной к желтой. В спирте не растворим. Переход окраски обусловлен реакцией амфотерного иона метилового оранжевого с ионами гидроксила:



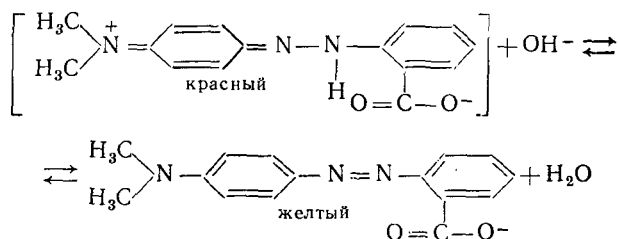
При рН 3,1 раствор имеет розовую окраску кислотной формы индикатора, при рН 4,4 — желтую окраску щелочной формы. Внутри интервала окраска постепенно переходит из розовой в желтую. Показатель титрования  $pT$  3,6.

Метиловый оранжевый амфотерен, так как его молекула содержит наряду с аминогруппой и сульфогруппу. Константа диссоциации метилового оранжевого  $10^{-3}$ , т. е.  $pK$  3,6.

Метиловый красный  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ . N-Диметил-амино-азобензол-о-карбоновая кислота

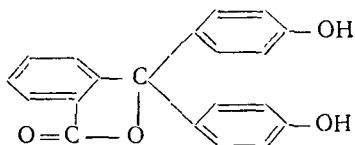


Красно-бурый порошок. Применяют 0,2%-ный раствора в 60%-ном этиловом спирте. Интервал изменения окраски от  $pH$  4,2 до  $pH$  6,3. Окраска изменяется от красной к желтой. В воде не растворим. Изменение окраски обусловлено реакцией иона метилового красного с ионом гидроксила:



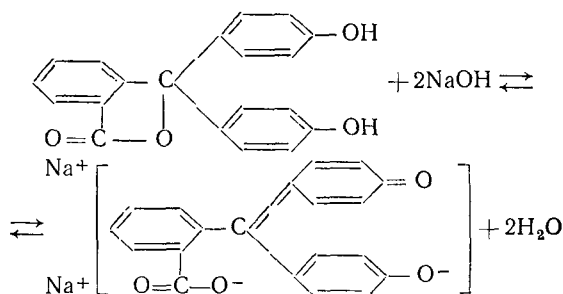
При  $pH$  4,2 раствор имеет розовую окраску кислотной формы индикатора, а при  $pH$  6,2 — желтую окраску щелочной формы. Внутри указанного интервала окраска постепенно меняется от розовой к желтой. Показатель титрования  $pT$  5. Метиловый красный амфотерен, так как его молекула содержит наряду с аминогруппой также и карбоксильную группу. Константа диссоциации метилового красного  $K = 10^{-5,2}$   $pK$  5,2.

Фенолфталеин  $C_{20}H_{14}O_4 \cdot 4,4'$ -диоксифталофенон. Производное трифенилметана, содержит две оксигруппы и карбоксильную группу, входящую в состав лактона. Белый или слегка желтоватый мелкокристаллический порошок. Формула фенолфталеина в виде бесцветного лактона



Применяют 0,1%-ный раствор в 50%-ном этиловом спирте. Интервал изменения окраски от  $pH$  8,0 до  $pH$  10,0. Окраска изменяется от бесцветной до малиново-красной. В воде растворим, лучше — при нагревании. Растворим в спирте. Изменение окраски обусловлено

хиноидной перегруппировкой одного из трех ядер бензола:



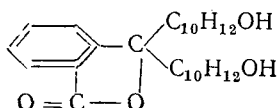
Бесцветен в кислой среде, малиново-красный в щелочной среде. В сильнощелочной среде вновь обесцвечивается, образуя  $-\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-)_2$ . При pH 8,0 раствор бесцветен, а при pH 10,0 малиново-красный. Внутри указанного интервала окраска постепенно изменяется от бесцветной через розовую к малиново-красной. Показатель титрования  $pT$  9. Фенолфталеин — кислота, так как его молекула содержит оксигруппы и карбоксильную группу. Константа диссоциации  $K$   $10^{-9,1}$ ,  $pK$  9,1.

Таблица 62

Состав смешанных индикаторов

Смесь индикаторов А и В	А:В	Окраска		pH	Примечание
		кислотная форма	щелочная форма		
А—0,1%-ный водный раствор метилового оранжевого В—0,25%-ный водный раствор индигокармина	1:1	Фиолетовая	Зеленая	4,1	Очень удобен для титрования при искусственном освещении
А—0,1%-ный водный раствор нейтрального красного В—0,1%-ный водный раствор метиленовой сини	1:1	Фиолетовая	Зеленая	7,0	Сохранять в темной склянке
А—0,1%-ный раствор тимолового синего в 50%-ном этиловом спирте В—0,1%-ный раствор фенолфталеина в 50%-ном этиловом спирте	1:3	Желтая	Фиолетовая	9,0	При pH 9,0 зеленая окраска

Тимолфталеин  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$ . Производное фенолфталеина, содержащее два остатка тимола  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OH}$  вместо двух остатков фенола  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ :



Белый мелкокристаллический порошок, не растворимый в воде. В щелочах растворяется; раствор имеет синюю окраску. Применяют 0,1%-ный раствор в 90%-ном этиловом спирте. Интервал изменения окраски от рН 9 до рН 10,5. Окраска изменяется от бесцветной до синей. Изменение окраски объясняется, как и у фенолфталеина, хиноидной перегруппировкой ароматического ядра в одном из остатков тимола. Показатель титрования рТ 10. Тимолфталеин — кислота. Константа диссоциации  $K=10^{-10}$ ,  $pK$  10,0.

Выше указывалось на преимущества смешанных индикаторов. Пригодность смешанного индикатора зависит от правильности его изготовления. Например, растворяют в 1 л воды 1 г метилового оранжевого и 2,5 г индигокармина. Применение смешанных индикаторов позволяет легко заметить изменение рН на 0,1—0,15. В смешанном индикаторе окраска добавляемого индифферентного красителя должна быть дополнительной к окраске индикатора, которую он имеет при рН, равном показателю титрования индикатора.

В табл. 62 приведен состав различных смешанных индикаторов.

### § 137. Приготовление рабочих растворов

Устанавливая концентрацию рабочего раствора, выполняют ряд условий. Концентрацию находят по исходному веществу. Желательно, чтобы исходное вещество имело возможно больший эквивалентный вес, что снижает относительную ошибку. Берут не слишком малую навеску исходного вещества, например 200 мг на каждое титрование. Объем титрующего раствора не должен быть слишком мал и должен лежать в пределах от 20 до 40 мл, что обеспечивает точность  $\pm(0,1—0,2\%)$ . Обратное титрование также увеличивает ошибку. Каждое титрование повторяют не менее трех раз. Результаты отдельных титрований не должны отличаться больше чем на 0,1—0,2%.

В методе нейтрализации чаще всего готовят рабочий титрованный раствор соляной кислоты. Сначала готовят приблизительно 0,1 н. раствор кислоты и затем устанавливают его точную концентрацию по тетраборату натрия или другому веществу. Раствор HCl точной концентрации нельзя приготовить непосредственным разбавлением концентрированной соляной кислоты ( $d=1,19$ , содержит 37% HCl). Можно составить пропорцию, которая позволяет вычислить количество кислоты, необходимое для приготовления 1 л приблизительно 0,1 н. раствора (округлив грамм-эквивалент 36,46 г до 36,5 г):

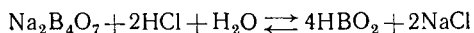
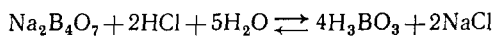
$$\frac{100-37}{x-3,65} \quad x = \frac{100 \cdot 3,65}{37} = 10 \text{ г.}$$

Здесь 37 — процентное содержание HCl в соляной кислоте ( $d=1,19$ ), а 3,65 есть 0,1 грамм-эквивалента HCl. 10 г соляной кислоты занимают объем 8 мл:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{10}{1,19} \approx 8 \text{ мл.}$$

8 мл кислоты ( $d=1,19$ ), отмеренные градуированным цилиндром, вносят в склянку и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Концентрацию раствора  $\text{HCl}$  затем устанавливают по тетраборату натрия:



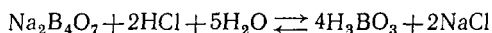
Применяют индикатор метиловый оранжевый или метиловый красный. Для титрования готовят 0,1 н. раствор  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , отвешивая его на аналитических весах 4,7678 г и растворяя в мерной колбе на 250 мл.

Навеску тетрабората натрия берут следующим образом. Отвешивают на аптекарских роговых весах около 4,8 г соли, высыпая в сухой чистый бюкс (массу его не нужно знать) и взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Записывают полученный результат. Отвешенную соль высыпая в мерную колбу через сухую стеклянную воронку непосредственно из бюкса. После этого бюкс вновь взвешивают на аналитических весах и по разности находят количество соли, внесенной в мерную колбу.

Соль тщательно смывают со стенок воронки внутрь колбы, добавляя дистиллированную воду через воронку до половины объема колбы. Вынимают воронку, ополаскивают (в ту же колбу) нижний ее конец с помощью промывалки. Вращательными движениями перемешивают содержимое колбы до полного растворения. Доливают мерную колбу до метки дистиллированной водой и закрывают хорошо подобранной или притертой пробкой. Несколько раз перемешивают, опрокидывая колбу пробкой вниз.

Для установления концентрации соляной кислоты ее наливают в бюретку на 50 мл. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 20—25 мл приготовленного тетрабората натрия. Добавляют 3 капли индикатора метилового оранжевого. Раствор тетрабората натрия титруют из бюретки соляной кислотой до изменения окраски индикатора из желтой в оранжево-красную. Рекомендуется титровать с раствором-свидетелем. Каждое титрование повторяют три раза. Для расчета берут среднее значение.

$\text{pH}$  раствора в точке эквивалентности можно вычислить, зная константу диссоциации борной кислоты  $K_{\text{H}_3\text{BO}_3}=7,3 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{p}K=9,14$ . Для слабой кислоты  $\text{pH}=1/2 \text{p}K-1/2 \lg C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ . Концентрация борной кислоты в конце титрования 0,2 н., так как на 1 моль тетрабората натрия получается 4 моля борной кислоты:



Кроме того, перед концом титрования раствор разбавляется в 2 раза, так как к 25 мл раствора тетрабората натрия добавляется приблизительно 25 мл соляной кислоты. Следовательно,  $\text{pH}$  оттитрованного раствора равен

$$\text{pH} = \frac{9,14}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,2 = 4,57 + 0,35 = 4,92.$$



Поэтому берут индикатор с показателем титрования, близким к этой величине, например метиловый оранжевый (рТ 4) или метиловый красный (рТ 5). Чтобы не перетитровать, прибавляют соляную кислоту из бюретки небольшими порциями, перемешивая.

Первое титрование обычно ориентировочное, так как позволяет установить количество кислоты, расходуемое на титрование. Раствор, полученный при втором титровании, используют как свидетель при последующих титрованиях. При точном титровании в конечной точке титрования окраска индикатора в растворе должна изменяться от добавления одной капли соляной кислоты из желтой в оранжево-красную. Например, если на 25 мл раствора тетрабората натрия, отмеренного пипеткой, пошло 24,76 мл соляной кислоты, прилитой из бюретки, то можно вычислить поправочный коэффициент для раствора соляной кислоты, зная нормальность раствора тетрабората натрия. Например, если этот раствор точно 0,1 н., то

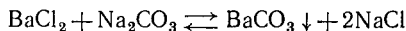
$$k = \frac{V_0}{V} = \frac{25,00}{24,76} = 1,0097,$$

где  $V_0$  — объем раствора вещества, по которому устанавливается титр, мл;  $V$  — эквивалентный ему объем приготовленного раствора, мл.

Если раствор тетрабората натрия не точно 0,1 н., то поправочный коэффициент умножить на нормальность раствора. Например, нормальность раствора тетрабората натрия 1,0011, тогда нормальность соляной кислоты будет  $1,0097 \cdot 1,0011 = 1,0108$ . Таким образом, нормальность анализируемого раствора мы получаем, умножая нормальность исходного вещества на поправочный коэффициент. Титр 0,1 н. соляной кислоты 3,65 мг/мл. Отсюда титр 1,0108 н. кислоты равен

$$\frac{1}{3,65} = \frac{1,0097}{x}, \quad x = \frac{3,65 \cdot 1,0097}{1} = 3,685 \text{ мг/мл.}$$

Раствор щелочи готовят аналогично. Щелочь находится в твердом состоянии в виде кусков, палочек или таблеток, которые жадно поглощают влагу и двуокись углерода из воздуха. Поэтому приготовить раствор щелочи, например NaOH, с точной концентрацией, невозможно по точной навеске. Чтобы получить раствор NaOH или KOH, свободный от карбонатов, их осаждают хлоридом бария:



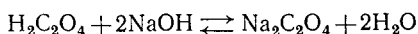
Для приготовления приблизительно 0,1 н. раствора NaOH отвечают на технических весах приблизительно 5 г твердого NaOH в виде лепешек или палочек и растворяют в конической колбе на 500 мл, приливая 300 мл дистиллированной воды. Полученный раствор нагревают и к нему добавляют 20 мл 0,5 н. раствора  $\text{BaCl}_2$ . Когда  $\text{BaCO}_3$  осядет, прозрачную жидкость декантируют в мерную колбу на 100 мл и разводят до метки прокипяченной (свободной от  $\text{CO}_2$ ) водой, закрывают пробкой и перемешивают.

Затем устанавливают концентрацию полученного раствора щелочи. Раствор наливают в бюретку, хорошо очищенную, вымытую и несколько раз ополоснутую щелочью. Раствор щелочи хранят в стеклянном

сосуде, закрытом резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляют хлоркальциевую трубку, наполненную натронной известью или аскаритом \* (для поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха), в другое отверстие вставляют стеклянную трубку, на нижнем конце которой имеется резиновая трубка с металлическим зажимом. Такое устройство предупреждает поглощение  $\text{CO}_2$  из воздуха. В коническую колбу на 200 мл наливают титрованный 0,1 н. раствор  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (с известной поправкой), отмеренный пипеткой на 20—25 мл.

К кислоте добавляют 2—3 капли индикатора (метилового оранжевого или фенолфталеина) и титруют из бюретки щелочью до изменения окраски (в присутствии раствора-свидетеля).

Найденная нормальность раствора  $\text{NaOH}$  по  $\text{HCl}$  включает ошибки, допущенные при установке нормальности соляной кислоты и нормальности щелочи по соляной кислоте. Поэтому устанавливают нормальность раствора  $\text{NaOH}$  по щавелевой кислоте. Согласно уравнению



грамм-эквивалент дигидрата щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равен

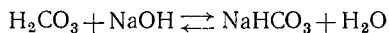
$$\frac{126,07}{2} = 63,04 \text{ г.}$$

Готовят 250 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Для этого перекристаллизованную кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отвешивают на аналитических весах в расчете на 250 мл раствора, растворяют в прокипяченной воде, не содержащей  $\text{CO}_2$ , раствор доводят до метки и хорошо перемешивают.

Вторая константа диссоциации щавелевой кислоты  $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_2 = 4,0$ ,

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + 2,0 - 0,65 = 8,4.$$

Так как концентрация соли в точке окончания титрования 0,05 н., то следует выбрать в качестве индикатора фенолфталеин ( $pT$  9). Точное титрование по фенолфталеину возможно только в растворе, не содержащем  $\text{CO}_2$ . Поэтому щавелевую кислоту растворяют в прокипяченной воде. В присутствии  $\text{CO}_2$  на титрование будет затрачено больше раствора  $\text{NaOH}$ , так как  $\text{CO}_2$  вступает в реакцию



Поэтому красная окраска индикатора появляется позже, чем в отсутствие  $\text{CO}_2$ , т. е. на титрование будет затрачен завышенный объем едкого натра.

Для приготовления приблизительно 1 н. раствора  $\text{NaOH}$  можно применять продажный чистый  $\text{NaOH}$ , беря его 106 г на 100 г воды. Растворять рекомендуется в железной эмалированной, никелевой, се-

---

\* Натронная известь содержит 83%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 5%  $\text{NaOH}$ , 12%  $\text{H}_2\text{O}$ . Аскарит — волокнистый асбест, пропитанный раствором  $\text{NaOH}$  (натронный асбест).

ребряной посуде или в посуде из нержавеющей стали. Получаем 50%-ный раствор, имеющий при 20° С плотность 1,525. Растворимостью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в этом растворе можно пренебречь. Раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр, получается прозрачный фильтрат.

Приготовленный таким путем исходный раствор должен стоять несколько дней. После этого его фильтруют через бумажный фильтр в склянки из тугоплавкого стекла. Для приготовления 1 н. раствора  $\text{NaOH}$  берут 53 мл полученного раствора и разбавляют в мерной колбе прокипяченной водой до 1 л. Приготовленный 1 н. раствор при длительном стоянии постепенно выделяет осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  в виде следов, которые оседают на дно склянки. Этот раствор сифонируют для отделения от осадка и сохраняют в склянках, закрытых хорошими резиновыми пробками. Для приготовления 0,1 и 0,01 н. растворов разбавляют 1 н. раствор прокипяченной водой.

### § 138. Примеры определений методом нейтрализации

Ниже описаны наиболее важные для аптечной практики методы титриметрического определения различных кислот. В фармации применяются как неорганические кислоты, например, соляная, серная, азотная, борная, фосфорная, так и многие органические, например, уксусная, бензойная, винная, лимонная, муравьиная, салициловая, трихлоруксусная.

**Определение кислот соляной  $\text{HCl}$  (Acidum hydrochloricum purum), серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Acidum sulfuricum), азотной  $\text{HNO}_3$  (Acidum nitricum).** Это сильные кислоты, в разбавленном растворе диссоциированы практически полностью. Титруют их 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$ . Для обеспечения достаточной точности измерения объема щелочи, затраченной на титрование, необходимо, чтобы растворы определяемых кислот также имели приблизительно такую же концентрацию. Титрование производят по индикатору метиловому оранжевому. По Государственной Фармакопее СССР (X изд.) чистая соляная кислота должна содержать 24,8—25,2%  $\text{HCl}$  и иметь плотность 1,125—1,127.

Для количественного определения соляной кислоты в бюксе точно отвешивают около 3 г соляной кислоты \*, количественно переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой для каждого титрования по 25,00 мл и переносят в коническую колбу для титрования на 200 мл. Добавляют 2—3 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого или метилового красного. Титруют 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до перехода окраски из слабо-розовой в светло-желтую. Титрование повторяют три раза. 1 мл раствора щелочи соответствует 3,6465 мг  $\text{HCl}$ .

По Государственной Фармакопее СССР (X изд.), кроме концентрированной, употребляют и разбавленную соляную кислоту. Для ее анализа 10 г (точная навеска) растворяют в мерной колбе на 250 мл,

\* Измерив плотность кислоты ареометром, можно вместо отвешивания точно отмерить необходимый объем кислоты из бюретки.

добавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Титруют, как указано выше.

Надо иметь в виду, что по Государственной Фармакопее СССР (X изд.) применяют азотную кислоту плотностью 1,372—1,405 (концентрированная), плотностью 1,193—1,200, плотностью 1,090—1,093 (разбавленная). Отвешивают 2,5 г концентрированной  $\text{HNO}_3$  (точная навеска), разводят в мерной колбе на 250 мл водой до метки и перемешивают. Титруют и рассчитывают, как описано для соляной кислоты. 1 мл 0,1 н. щелочи соответствует 0,006301 г  $\text{HNO}_3$ .

По Государственной Фармакопее СССР (X изд.) применяют в качестве реактива концентрированную серную кислоту ( $d=1,8300—1,8350$ ), 50%-ную ( $d=1,388—1,398$ ) и разбавленную ( $d=1,108—1,115$ ), которую получают растворением 1 части концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 5 частях дистиллированной воды. Для этого в фарфоровый или стеклянный сосуд отвешивают воду и к ней понемногу, помешивая, приливают концентрированную серную кислоту. Для количественного определения около 2,0 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (точная навеска) отвешивают в коническую колбу на 10 мл с притертой пробкой и прибавляют небольшими порциями 50 мл воды (осторожно!). Перемешивают, затем титруют, как описывалось ранее.

Пример. 2,858 г препарата  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворили в мерной колбе на 500 мл. На титрование 20 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пошло 21,30 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Каково процентное содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в препарате?

$$\frac{2,858 \cdot 20}{500} = 0,1143 \text{ г.}$$

1 мл 0,1 н. раствора щелочи соответствует 0,004904 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поэтому

$$0,004904 \cdot 21,30 = 0,1045 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4; \quad \frac{0,1143}{0,1045} = \frac{100}{x};$$
$$x = 91,43\%.$$

Метод ацидиметрии в принципе не отличается от алкалиметрии, но его задача — определить концентрацию раствора основания по данным титрования.

**Определение гидроокисей натрия и калия.** По Государственной Фармакопее СССР (X изд.) применяется в качестве реактива едкий натр (*Natrium hydrooxydatum*, *Natrium causticum*) и едкое кали (*Kalium hygrooxydatum*, *Kalium causticum*). Оба вещества — желтовато-или зеленовато-белые полупросвечивающиеся гигроскопические кристаллические куски, расплывающиеся на воздухе и быстро поглощающие двуокись углерода. Растворы имеют сильнощелочную реакцию. Взвешивают твердые гидроокиси калия и натрия в бюксе с притертой крышкой, так как, поглощая воду и двуокись углерода из воздуха, они быстро прибавляют в весе. Ориентировочное взвешивание выполняют на технических весах.

Для количественного определения карбонатов в смеси с  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  отвешивают в бюксе с притертой крышкой 5 г  $\text{KOH}$  или 4 г  $\text{NaOH}$  (точная навеска), количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, растворив в свежепрокипяченной и охлажденной дистилли-

рованной воде. Раствор доводят до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл охлажденного до комнатной температуры раствора в коническую колбу. Добавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют 1 н. раствором HCl до обесцвечивания. Затем вносят 2—3 капли метилового оранжевого и продолжают титровать до оранжево-розового окрашивания. Объем 1 н. раствора HCl, затраченный на титрование по метиловому оранжевому, позволяет вычислить содержание карбоната калия (натрия) в исследуемом образце. 1 мл 1 н. соляной кислоты соответствует  $\frac{138,2}{2}$  мг  $K_2CO_3$  или  $\frac{106,0}{2}$  мг  $Na_2CO_3$ .

Содержание  $K_2CO_3$  не должно превышать 4%, а  $Na_2CO_3$  — 2%. Разность между объемом 1 н. HCl, затраченным на титрование по фенолфталеину, и объемом, затраченным на титрование с метиловым оранжевым, позволяет вычислить количество свободной KOH (NaOH) в растворе. 1 мл 1 н. HCl соответствует 56,1 мг KOH или 40,00 мг NaOH. Исследуемый препарат должен содержать не менее 82% KOH и не менее 95% NaOH.

При прямом титровании к анализируемому раствору щелочи прибавляют из бюретки 0,1 н. раствор HCl по индикатору метиловому оранжевому до появления оранжевого окрашивания. При обратном титровании к раствору щелочи прибавляют из бюретки заведомый избыток 0,1 н. раствора HCl, затем удаляют двуокись углерода кипячением. После охлаждения раствора оттитровывают избыток кислоты 0,1 н. раствором NaOH по метиловому оранжевому до появления оранжевого окрашивания. Титруют не менее трех раз.

**Пример.** Навеску твердой щелочи 1,1013 г растворили в мерной колбе на 250 мл. На титрование 25 мл раствора NaOH затрачено 25,90 мл 0,1 н.  $H_2SO_4$ , т. е.  $25,90 \cdot 0,1 = 2,59$  мг·экв, что соответствует такому же числу миллиграмм-эквивалентов щелочи. Вычислить процентное содержание NaOH в анализируемом образце.

2,59 мг·экв NaOH соответствуют  $0,0400 \cdot 2,59 = 0,1036$  г. В 250 мл раствора содержится  $0,1036 \cdot 10 = 1,036$  г. Процентное содержание NaOH:

$$x = \frac{1,036 \cdot 100}{1,1013} = 94,19\%.$$

Если к 25 мл раствора анализируемой щелочи прилили 30 мл 0,1 н. раствора  $H_2SO_4$ , т. е. в заведомом избытке, а на обратное титрование избытка кислоты израсходовали 4,10 мл 0,1 н. раствора щелочи (по фенолфталеину), то на нейтрализацию раствора щелочи затратили  $30,00 - 4,10 = 25,90$  мл раствора серной кислоты, т. е. то же самое количество, что и при прямом титровании.

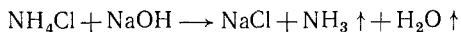
**Определение нашатырного спирта**  $NH_4OH$  (Solutio ammonii caustici, или Liguor ammonii caustici). Это водный раствор аммиака ( $d = 0,958—0,962$ ).

Для количественного определения в бюкс с притертой пробкой емкостью 20—25 мл помещают 10 мл воды и отвешивают 5 г раствора аммиака (точная навеска) по разности взвешивания \*. Раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 10—

\* Измерив плотность ареометром, можно вместо отвешивания точно отмерить необходимый объем раствора аммиака из бюретки.

25 мл полученного раствора и титруют 0,1 н. раствором HCl до розовато-оранжевого окрашивания по метиловому оранжевому. При титровании NH<sub>4</sub>OH применяют не фенолфталеин, а метиловый оранжевый или метиловый красный, как это следует из сопоставления скачка титрования и интервала перехода окраски индикаторов. Титровать лучше соляной кислотой вместо серной, так как (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> легче гидролизуется, чем NH<sub>4</sub>Cl, что снижает точность определений.

Для определения аммиака в аммониевых солях их разлагают, нагревая с едкими щелочами:



К точной навеске аммонийной соли, растворенной в воде с расчетом, чтобы раствор был приблизительно 0,1 н., добавляют избыток титрованного раствора NaOH. Смесь нагревают на водяной бане до полного выделения аммиака. Прекращение выделения аммиака контролируют по бумажке, смоченной раствором нитрата закиси ртути Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, внося ее в пары до прекращения почернения. Избыток прибавленной щелочи затем оттитровывают 0,1 н. HCl по метиловому оранжевому. Зная количество взятой и оставшейся щелочи, по разности находим количество щелочи, израсходованной на выделение аммиака. Вычисляют содержание аммиака в аммониевой соли и содержание аммониевой соли в анализируемом образце.

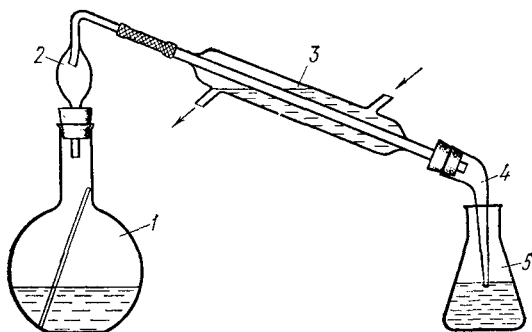


Рис. 71. Прибор для отгонки аммиака:

1 — дистилляционная колба; 2 — каплеуловитель (предохранительная трубка Пелиго); 3 — холодильник Либиха; 4 — алонж; 5 — колба-приемник

Можно также применять метод прямого определения аммиака, основанный на поглощении выделенного щелочью аммиака избытком раствора кислоты известной концентрации. Избыток кислоты оттитровывают раствором щелочи известной концентрации. Аммиак поглощают 0,1 н. соляной кислотой, беря ее в избытке, или 0,1 н. серной, или же 0,1 н. щавелевой.

Аммиак из аммониевой соли выделяют в приборе (рис. 71). Точную навеску 0,2—2 г аммониевой соли, например NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, высушенной в эксикаторе над серной кислотой, растворяют в 100 мл воды и количественно переносят в дистилляционную круглодонную колбу на 0,5—1 л. Туда же помещают 20—40 мл 15%-ного раствора NaOH или КОН. Нижний конец алонжа 4 погружен в титрованный раствор кислоты, помещенный в коническую колбу-приемник 5 на 200—300 мл. Во избежание толчков при кипячении в дистилляционную колбу помещают тонкие стеклянные капилляры. В приемник заранее наливают отмеренное количество кислоты известной концент-

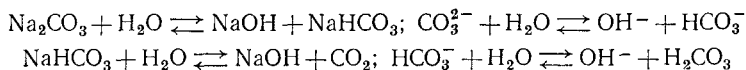


рации (например, 50 мл), к которой добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого. Перегоняют от половины до двух третей объема жидкости.

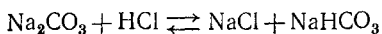
Перед окончанием перегонки поднимают кончик алонжа, погруженный в кислоту, на 1 см выше уровня жидкости в приемнике, обмывают его снаружи водой и продолжают дистилляцию еще несколько минут. Затем, прекратив нагревание, приемник отделяют от холодильника. Избыток кислоты в колбе-приемнике оттитровывают 0,1 н. или 0,2 н. раствором КОН или NaOH по метиловому оранжевому или метиловому красному. Рекомендуется также добавить в приемник точно отмеренный избыток титрованного раствора щелочи до ясной желтой окраски. Затем оттитровать избыток щелочи несколькими каплями 0,1 н. кислоты. К первоначально взятой кислоте нужно прибавить количество кислоты, затраченное на нейтрализацию избытка щелочи. Если из этой суммы вычесть взятый объем щелочи, то получится объем кислоты, нейтрализованной аммиаком.

Умножая этот объем на 0,0017 или 0,0035, получим число граммов  $\text{NH}_3$  или соответственно  $\text{NH}_4\text{OH}$ , содержащееся во взятой навеске анализируемой аммониевой соли, отсюда можно вычислить их процентное содержание в соли. Остаток жидкости в дистиллированной колбе рекомендуется испытать реактивом Несслера на отсутствие аммиака.

**Определение карбонатов, боратов, тартратов и других солей методом нейтрализации.** Простейший случай — титрование растворимых и не растворимых в воде карбонатов. Наряду с этим бывает необходимо титровать карбонаты в присутствии щелочи. С определением карбонатов мы встречаемся и при определении жесткости воды методом нейтрализации. В первом случае титруют карбонаты щелочных металлов раствором соляной кислоты по метиловому оранжевому без подогревания. Метилоранжевый не чувствителен к углекислоте. При очень точном определении незначительное влияние углекислоты устраняют, прибавляя перед окончанием титрования к титруемому раствору соляную кислоту из бюретки. Затем нагревают раствор для удаления  $\text{CO}_2$  и дотитровывают его раствором соляной кислоты. В водных растворах карбонаты щелочных металлов гидролизуются:



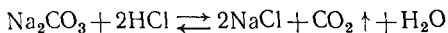
Гидролиз по второй ступени протекает значительно слабее. Вследствие гидролиза растворы карбонатов щелочных металлов имеют щелочную реакцию, так как содержат ионы гидроксидов. Водный 0,1 М раствор карбоната натрия имеет pH 11,6, а pH гидрокарбоната натрия 8,3. Поэтому если титровать раствором HCl в присутствии фенолфталеина (pH 8,1—10,0), то розово-фиолетовая окраска раствора исчезает, когда закончится нейтрализация ионов гидроксидов. Это отвечает оттитровыванию карбоната натрия до гидрокарбоната натрия:





В момент нейтрализации всей щелочи раствор окрашен в слабый розовый цвет от гидрокарбоната  $\text{NaHCO}_3$ ; одна последующая капля  $\text{HCl}$  обесцвечивает раствор.

Иначе идет титрование по метиловому оранжевому (рН, 3,1—4,4). Окраска в этом растворе сохраняется до полной нейтрализации



При полной нейтрализации капля соляной кислоты, прибавленная из бюретки, вызывает изменение желтой окраски раствора на розовую. Таким образом, при титровании по метиловому оранжевому затрачивается вдвое больше кислоты, чем при титровании по фенолфталеину.

Для получения наиболее точных результатов титрования карбонатов по фенолфталеину поступают следующим образом. К отмеренному пипеткой анализируемому раствору карбоната добавляют 1—2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина. Титруют соляной кислотой до слабого розового окрашивания, постоянно помешивая раствор и пользуясь «свидетелем» — раствором  $\text{NaHCO}_3$ , взятым в том же объеме, что и титруемый раствор, с 1—2 каплями 1%-ного раствора фенолфталеина. Анализируемый раствор титруют до достижения окраски контрольного раствора (рН 8,35). Можно также пользоваться индикатором тимоловым синим (интервал рН от 8,0 до 9,6), титруя до перехода окраски от желтой к синей. Если не сравнивать с контрольным раствором, то ошибка титрования +5%.

Наиболее точные результаты получают, применяя смешанный индикатор из 1 части крезолового красного и 6 частей тимолового синего. Тогда ошибка титрования будет  $\pm 0,5\%$ . В этом случае можно не пользоваться раствором-свидетелем. Смешанный индикатор дает в растворе карбонатов темную пурпурово-фиолетовую окраску, которая в точке эквивалентности изменяется на синюю и дальше на розовую, что соответствует конечной точке титрования.

Количественно определять водорастворимые карбонаты можно как прямым, так и обратным титрованием. Отбирают среднюю пробу карбоната калия (*Kalium carbonicum*)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или карбоната натрия (*Natrium carbonicum*)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в плотно закрывающуюся склянку. В бюксе отвешивают 1—3 г (точная навеска) для определения процентного содержания влаги. Сначала нагревают в сушильном шкафу соль до 30—40° С, затем доводят при 105° С до постоянной массы. Можно также отвешивать соль в платиновом тигле и доводить до постоянной массы слабым прокаливанием. По разности в массе до и после прокаливания находят содержание воды в соли. Это содержание воды необходимо принять во внимание и дальнейший расчет вести на безводную соль.

При определении  $\text{K}_2\text{CO}_3$  около 2 г препарата (точная навеска) помещают в колбу для титрования и растворяют в 25 мл воды. Титруют 1 н.  $\text{HCl}$  после добавления капли метилового оранжевого до перехода желтого окрашивания в оранжевое. Затем нагревают раствор и кипятят 2—3 мин. После охлаждения, если появится желтое

окрашивание, переходящее в розовое, раствор дотитровывают до оранжевого цвета. 1 мл 1 н. HCl соответствует 69,10 мг K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Процентное содержание карбонатов вычисляют по формуле

$$\frac{V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} \mathcal{E}_{\text{карб}} \cdot 100}{m} = \frac{V_{\text{HCl}} A_{\text{HCl}} T_{\text{карб}} \cdot 100}{m} \%,$$

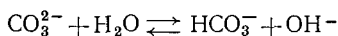
где  $V_{\text{HCl}}$  — объем соляной кислоты, затраченный на титрование навески карбоната, содержащийся в 25 мл его раствора;  $N_{\text{HCl}}$  — нормальность соляной кислоты;  $\mathcal{E}_{\text{карб}}$  — грамм-эквивалент карбоната;  $A_{\text{HCl}}$  — поправка для соляной кислоты;  $T_{\text{карб}}$  — титр карбоната, г/мл;  $m$  — навеска карбоната.

В общем случае при титровании водорастворимых карбонатов рекомендуется брать точную навеску 1—3 г препарата в бюкс и количественно перенести в мерную колбу на 250 мл, довести дистиллированной водой до метки и перемешать. Для параллельных определений отбирают пипеткой 20—25 мл и помещают в колбы для титрования, разбавляя дистиллированной водой до 100 мл. В каждую колбу вносят по 2—3 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. HCl почти до конца (немного не дотитровывая). После этого 2—3 мин кипятят для удаления CO<sub>2</sub>, охлаждают до комнатной температуры и заканчивают титрование раствором соляной кислоты до перехода окраски в оранжевую.

Можно также проводить обратное титрование. В 250 мл раствора карбоната вносят 2—3 капли раствора фенолфталеина и 25 мл 0,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Бесцветную смесь нагревают до слабого кипения для удаления CO<sub>2</sub>, охлаждают до комнатной температуры и титруют 0,5 н. раствором КОН.

Пример. При обратном титровании избытка серной кислоты израсходовали 10,80 мл 0,5 н. раствора КОН. Следовательно, на нейтрализацию Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> израсходовали 25,00—10,80=14,20 мл 0,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Далее вычисление ведут, как обычно. Вместо серной кислоты можно применять щавелевую.

Определение карбоната в присутствии щелочи имеет практическое значение, так как щелочи легко поглощают CO<sub>2</sub>, образуя карбонаты. Поэтому в растворе щелочи вследствие гидролиза карбонатов содержатся и другие ионы, образующиеся по уравнению



При постепенной нейтрализации такого раствора щелочи кислотой в присутствии фенолфталеина красное окрашивание будет наблюдаться до тех пор, пока в растворе содержатся гидроксильные ионы, образующиеся не только из щелочи, но и при взаимодействии карбонат-ионов с водой. Если такой раствор обесцвечивается по фенолфталеину, то после прибавления к нему метилового оранжевого он окрашивается в желтый цвет, что свидетельствует о присутствии некоторого количества гидроксильных ионов, которые не могут быть обнаружены по фенолфталеину.

### § 139. Применение окислительно-восстановительных реакций в титриметрическом анализе

Вычисления, основанные на нормальных окислительных потенциалах, могут быть точными только для строго обратимых реакций и при условии, что в формулах концентрации ионов заменены их активностями. Особенно это относится к ионам высокой валентности, например в системах  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . В этих примерах окислительный потенциал сильно зависит от ионной силы раствора.

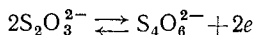
Между реакциями окисления — восстановления и обменными ионными реакциями имеется существенная разница. Ионные реакции протекают практически мгновенно, а окислительно-восстановительные требуют более или менее продолжительного времени и условий, обеспечивающих более или менее быстрое доведение процесса до конца.

Сильный окислитель имеет большой окислительный потенциал. Наоборот, сильный восстановитель имеет малый окислительный потенциал.

Для любого окислителя или восстановителя достаточно узнать соответствующий ему нормальный окислительный потенциал в данной реакции. Окислительные потенциалы, приводимые в таблицах \*, показывают направление реакций, но не их скорость. Скорость окислительно-восстановительного процесса зависит от индивидуальных особенностей реагирующих веществ. На нее сильно влияют катализаторы. При этом нормальный потенциал катализатора должен лежать между нормальными потенциалами реагирующих веществ. Один и тот же окислитель может давать различные продукты восстановления в зависимости от условий реакции.

На окислительный потенциал влияют концентрации титруемых ионов и посторонних веществ, изменяющих ионную силу раствора, а следовательно, и активности реагирующих ионов, учитываемые формулой Нернста. Например, при малой концентрации бихромата калия в сернокислой среде не окисляет хлорид-иона до свободного хлора. Однако концентрированные растворы бихромата калия в присутствии концентрированной серной кислоты выделяют свободный хлор из раствора, содержащего хлорид-ион. Взаимодействие между окислителем и восстановителем происходит до тех пор, пока между ними существует разница окислительных потенциалов, которую можно вычислить по формуле Нернста.

Примером влияния условий реакций на окисление или восстановление служит восстановление тиосульфатом. Например, тиосульфат-ион иодом  $\text{I}_2^0$  или ионом  $\text{Fe}^{3+}$  окисляется до тетраионат-иона  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ :



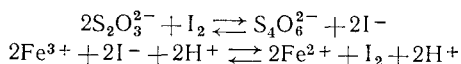
---

\* Например: Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. «Химия». М., 1971, стр. 241.

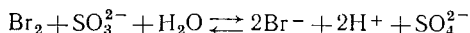
Более энергичные окислители превращают тиосульфат-ион в сульфат-ион. В результате окислительно-восстановительных реакций может изменяться кислотность среды.

Н. А. Шилов приводит три типа окислительно-восстановительных процессов.

1. Кислотность среды не меняется, например:

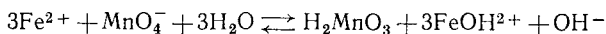


2. Кислотность среды увеличивается, например:



Причина увеличения кислотности — диссоциация молекул воды вследствие связывания ионов кислорода во внутренней координационной сфере сульфат-иона, образующегося из сульфит-иона. Вода здесь участвует в образовании комплексного соединения — одного из продуктов окислительно-восстановительного процесса.

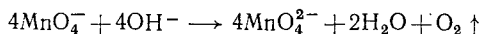
3. Кислотность среды уменьшается (или возрастает щелочность), например:



В этом случае вследствие разрушения перманганат-иона ион гидроксид-иона образуется из иона кислорода, который входил во внутреннюю координационную сферу иона  $\text{MnO}_4^-$ . Таким образом, вода участвует в разрушении одного из исходных веществ ( $\text{MnO}_4^-$ ) при данном окислительно-восстановительном процессе.

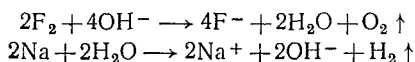
В окислительно-восстановительных процессах разрушаются или образуются ионы или молекулы иного химического состава, что не наблюдается в ионных реакциях обмена, используемых в методах нейтрализации и осаждения. В методах комплексообразования получение частиц нового состава не сопровождается окислительно-восстановительными процессами.

К трем случаям окислительно-восстановительных реакций, приводимых Н. А. Шиловым, можно добавить четвертый случай реакции «нейтрализации» ионов гидроксид-иона ионами окислителя, например:



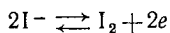
В этой реакции перманганат-ион, восстанавливаясь до манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ , нейтрализует ионы гидроксид-иона. Реакция протекает слева направо вследствие образования газообразного кислорода, что не сопровождается разрушением внутренней сферы комплексного иона  $\text{MnO}_4^-$ .

Современная теория кислот и оснований обращает также внимание на формальное сходство между окислительно-восстановительными процессами и реакцией нейтрализации. При этом процесс окисления фторид-иона дает результат, обратный процессу восстановления фтора:

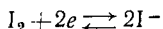


Каждая окислительно-восстановительная реакция характеризуется определенной величиной окислительно-восстановительного потенциала подобно тому, как каждая обменная реакция характеризуется определенной величиной константы диссоциации исходных и образующихся веществ.

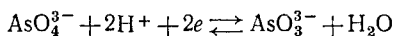
Кислотность среды может резко изменить направление окислительно-восстановительного процесса. Например, в кислой среде идет реакция



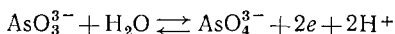
В нейтральной или слабощелочной среде наблюдается обратная реакция:



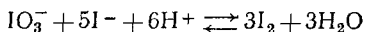
В кислой среде мышьяковая кислота — довольно сильный окислитель:



В нейтральной или щелочной среде идет обратная реакция:

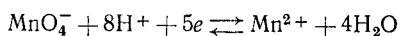


В реакции между иодат- и иодид-ионами необходимо присутствие ионов водорода:



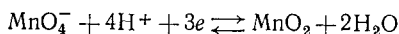
По количеству выделенного иода можно вычислить титр кислоты (в г/мл), введенной в раствор, так как выделенное количество иода точно равно количеству прореагировавших грамм-эквивалентов ионов водорода.

Грамм-эквивалент окислителя или восстановителя находят по числу электронов, которые принимает каждая частица окислителя или отдает каждая частица восстановителя. Грамм-эквивалент вычисляют, деля грамм-атом, грамм-ион, моль на число принимаемых или отдаваемых электронов. В перманганатометрии грамм-эквивалент  $\text{KMnO}_4$  равен его молю, деленному на 5, если реакция идет в кислой среде:



$$\mathcal{E} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = 31,608 \text{ г.}$$

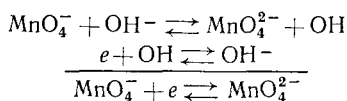
В слабокислой или нейтральной среде восстановление идет только до  $\text{MnO}_2$ :



поэтому грамм-эквивалент равен одной трети моля, т. е.

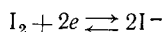
$$\mathcal{E} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} = 52,680 \text{ г.}$$

В сильнощелочной среде грамм-эквивалент  $\text{KMnO}_4$  равен его молю:

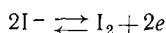


В этой реакции перманганат-ион превращается в манганат-ион, а ион гидроксила, отдавая электрон, становится свободным радикалом, который затем, присоединяя электрон, отдаваемый частицей восстановителя, вновь превращается в ион гидроксила. Чаще всего  $\text{KMnO}_4$  применяется для окисления в кислой среде.

В иодометрии приходится вычислять грамм-эквивалент иода, тиосульфата натрия и бихромата калия. Как окислитель иод превращается в иодид-ион:



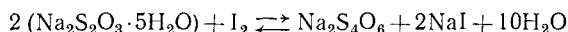
При окислении иодид-иона идет обратная реакция:



В этих реакциях грамм-эквивалент иода равен половине его моля:

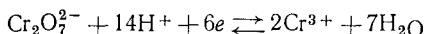
$$\mathcal{E} = \frac{M_{\text{I}_2}}{2} = 126,90 \text{ г.}$$

Грамм-эквивалент кристаллогидрата тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в реакции



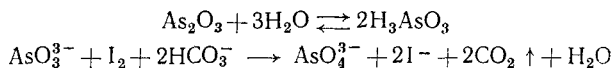
равен его молю, т. е. 248,18 г.

Грамм-эквивалент  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в реакции



равен 1/6 его моля, т. е. 49,03 г.

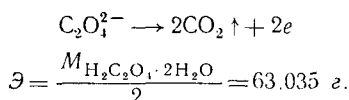
Грамм-эквивалент мышьяковистого ангидрида равен четверти его моля:



Так как каждый атом мышьяка (III) теряет два электрона, то молекула  $\text{As}_2\text{O}_3$  теряет 4 электрона, поэтому

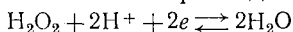
$$\mathcal{E} = \frac{M_{\text{As}_2\text{O}_3}}{4} = 49,46 \text{ г.}$$

Грамм-эквивалент щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в реакции

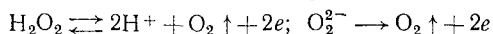


Грамм-эквивалент перекиси водорода  $\mathcal{E} = M_{\text{H}_2\text{O}_2}/2 = 17,005 \text{ г.}$

Перекись водорода может реагировать как окислитель и как восстановитель. Как окислитель она присоединяет 2 электрона:



Как восстановитель отдает 2 электрона:



Вычисление грамм-эквивалентов органических веществ затруднительно вследствие того, что не всегда ясно число электронов, которое отдают или присоединяют их молекулы в данном окислительно-восстановительном процессе.

В окислительно-восстановительном методе чаще всего применяют растворы окислителей, например,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Применение рабочих титрованных растворов-восстановителей, например  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ , менее удобно, так как они легко окисляются при хранении и требуют применения специальных сосудов. При титровании окислителями растворов восстановителей, легко окисляющихся на воздухе, окисляющуюся часть предварительно восстанавливают. Для этого применяют восстановители, например  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Избыток восстановителя удаляют из раствора кипячением или путем пропускания индифферентного газа, например  $\text{CO}_2$ . Для восстановления можно также применять растворы различных восстановителей. Пример применения газообразных восстановителей — реакции восстановления солей железа (III):

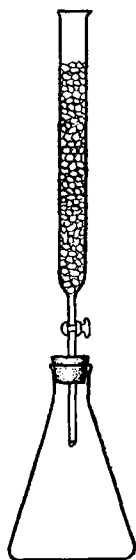
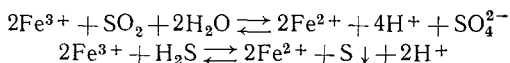


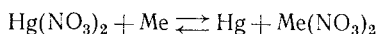
Рис. 72.  
Редуктор  
Джонса

Для восстановления применяют также жидкие амальгамы различных металлов, например, цинка, кадмия, свинца, висмута. Восстанавливаемый раствор встряхивают с амальгамой. Восстановитель — металл, растворенный в ртути. Для восстановления удобно пользоваться специальными редукторами с применением твердых металлов. Такой редуктор предложен в 1889 г.

С. Джонсом. Редуктор представляет собой стеклянную трубку (рис. 72) длиной 25—40 см, диаметр 1,5—2 см. Редуктор наполняют кусочками амальгамированного цинка или кадмия. Нижний конец редуктора сужен и снабжен стеклянным краном. В эту суженную часть трубки помещают немного стеклянной ваты, поверх которой насыпают зерна или стружку металла, сверху также помещают слой стеклянной ваты. Высота слоя зерен металла 10—20 см. Вместо цинка или кадмия применяют также алюминий, свинец, висмут и даже серебро. Металл должен быть испытан на содержание в нем железа. Для этого 10 г металла растворяют в 100 мл разбавленной (1 : 5)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вносят 1—2 капли 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Полученный раствор должен оставаться окрашенным в розовый цвет. Наиболее чистый металл кадмий.



Чтобы предупредить быстрое растворение зерен металла в процессе работы редуктора, их амальгамируют, что замедляет выделение водорода. При амальгамировании зерна металла покрываются слоем ртути:



Для этого 300 г гранулированного цинка или другого металла с зернами 0,5—0,8 мм помещают в химический стакан на 500 мл и обрабатывают 300 мл 2%-ного раствора  $\text{HgCl}_2$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , добавляя 1—2 мл концентрированной азотной кислоты. В течение 5—10 мин смесь перемешивают, затем сливают раствор, промывают металл 2—3 раза дистиллированной водой, декантируя. Амальгамированный металл имеет яркий серебряный блеск. После наполнения трубки редуктора зернами металла пропускают через нее 500 мл дистиллированной воды, слабо отсасывая. Редуктор хранят наполненным водой во избежание окисления зерен металла и образования основных солей. Сверху редуктор закрывают пробкой.

Редуктор применяют при восстановлении солей титана, ванадия, железа, олова, молибдена, вольфрама, урана и других до низших степеней валентности. 25 мл 0,1 н. раствора восстанавливаемого вещества пропускают через редуктор 4—6 мин. Недопустимо присутствие азотной кислоты. Применяют солянокислые или сернокислые растворы восстанавливаемых солей. Пропущенный через редуктор раствор восстановленного металла затем титруют раствором подходящего окислителя.

#### § 140. Кривые титрования в методах окисления — восстановления

Для окислительно-восстановительных методов кривые титрования могут быть построены на основании вычисления окислительного потенциала титруемого раствора по формуле Нернста. Окислительный потенциал все время изменяется в процессе титрования. Он может быть измерен гальванометром, отмечающим изменение потенциала платинового индикаторного электрода (опущенного в титруемый раствор) по отношению к водородному электроду:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Вс}}} = E_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Вс}}},$$

где  $E_0$  — нормальный окислительный потенциал данной пары;  $R$  — газовая постоянная (8,313 Дж/моль·град);  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея (96 500 Кл/г·экв);  $n$  — число электронов (теряемых или приобретаемых).

Подставив числовые значения констант и перейдя от натуральных логарифмов к десятичным, получим (при 20° С)

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вс}]} \quad \text{или} \quad E = E_0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Вс}]}{[\text{Ок}]}.$$

Пример (табл. 63). Если при титровании сульфата железа (II) прилито 99,9% того количества раствора  $\text{KMnO}_4$ , которое необходимо для достижения конечной точки титрования, то можно написать

$$E = +0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,944 \text{ в.}$$

До достижения точки эквивалентности вычисления ведут по уравнению для окислительно-восстановительной системы  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ :

$$E = +0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

В точке эквивалентности

$$E = \frac{1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51}{5 + 1} = 1,387 \text{ в.}$$

После достижения точки эквивалентности, когда раствор перетитрован, вычисления ведут по формуле

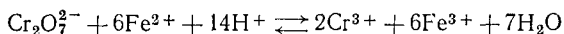
$$E = +1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Общее уравнение для вычисления потенциала в точке эквивалентности для любой окислительно-восстановительной реакции

$$E = \frac{bE'_0 + aE''_0}{a + b},$$

где  $E'_0$  и  $E''_0$  — нормальные потенциалы пар, соответствующие взятым окислителю и восстановителю,  $a$  и  $b$  — стехиометрические коэффициенты при них, соответствующие числу принятых или отданных электронов.

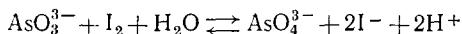
Например, для реакции между бихромат-ионом и ионом  $\text{Fe}^{2+}$  в кислой среде



в точке эквивалентности

$$E = \frac{6 \cdot 1,36 + 0,77}{6 + 1} = \frac{8,16 + 0,77}{7} = 1,27 \text{ в.}$$

Для реакции между арсенит-ионом и иодом



в точке эквивалентности

$$E = \frac{2 \cdot 0,57 + 0,54}{2 + 1} = \frac{1,14 + 0,54}{3} = +0,56 \text{ в.}$$

Необходимость пользоваться различными формулами при вычислении величины окислительного потенциала объясняется тем, что, например, при титровании железа (II) перманганатом калия до точки эквивалентности остается неизвестной концентрация перманганат-иона; однако она не равна нулю. Принять ее за нуль нельзя, так как тогда по уравнению Нернста получим бесконечно большой окислительный потенциал. Концентрации катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  известны

Изменение окислительного потенциала при титровании  
Титруемый раствор: 100 мл FeSO<sub>4</sub>; титрант—раствор KMnO<sub>4</sub> той же нормальности; [H<sup>+</sup>]=1

Прибавлено KMnO <sub>4</sub> , мл	Избыток, мл		$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$	$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$	Окислительный потенциал E, в
	FeSO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>			
50	50	—	$\frac{50}{50} = 1$	—	+0,77 + 0,058 lg 1 = 0,770
91	9	—	$\frac{91}{9} \approx 10$	—	+0,77 + 0,058 lg 10 = 0,828
99	1	—	$\frac{99}{1} \approx 100$	—	+0,77 + 0,058 lg 100 = 0,886
99,9	0,1	—	$\frac{99,9}{0,1} \approx 1000$	—	+0,77 + 0,058 lg 1000 = 0,944
100 (точка эквива- лентности)	—	—	—	—	+ $\frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{1 + 5} = 1,387$
100,1	—	0,1	—	$\frac{0,1}{100} = 0,001$	+1,51 + $\frac{0,058}{5} \lg 0,001 = 1,475$
101,0	—	1,0	—	$\frac{1}{100} = 0,01$	+1,51 + $\frac{0,058}{5} \lg 0,01 = 1,487$
110,0	—	10,0	—	$\frac{10}{100} = 0,1$	+1,51 + $\frac{0,058}{5} \lg 0,1 = 1,498$
200,0	—	100,0	—	$\frac{100}{100} = 1$	+1,51 + $\frac{0,058}{5} \lg 1 = 1,510$

точно. За точкой эквивалентности известны концентрации ионов  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , но неизвестна очень малая концентрация иона  $\text{Fe}^{2+}$  даже при наличии избытка перманганат-иона. На основании полученных результатов можно рассчитать скачок титрования, вычисляя потенциалы системы для недотитрованного перманганатом на 0,1 % и перетитрованного на 0,1 % раствора соли железа (III):

$$E_1 = 770 - 58 \lg \frac{0,1}{99,9} \approx 0,940 \text{ в}; \quad E_2 = 1510 - \frac{58}{5} \lg \frac{100}{0,1} = 1,470 \text{ в}.$$

Скачок титрования лежит между 0,940 и 1,470 в.

Можно также рассчитать ошибку титрования  $\Delta$ . Если, например,  $E = 0,830$  в соответствует недотитрованному количеству  $\text{Fe}^{2+}$ , то

$$830 = E_0 - 58 \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 770 - 58 \lg \frac{-\Delta}{100 - (-\Delta)}; \quad \Delta = -8\%,$$

где  $\Delta$  — ошибка титрования.

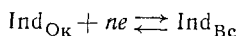
Таким образом, остается недотитрованным 8%  $\text{Fe}^{2+}$ .

Наконец, можно решить, какой редокс-индикатор следует выбрать при титровании. Очевидно, что в интервале скачка титрования от 0,940 до 1,470 в лежит окислительный потенциал фенилантраниловой кислоты,  $E_0 = +1,080$  в.

## § 141. Редокс-индикаторы \*

При окислительно-восстановительных процессах индикатором в некоторых случаях может служить окислитель, изменяющий цвет в процессе реакции, например  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ . Применяются специфические индикаторы, например крахмал, адсорбирующий иод, что сопровождается появлением ярко-синей окраски. Голубая окраска еще заметна в 0,00002 н. растворе иода. Можно в титруемый раствор вводить специальные индикаторы, позволяющие установить конечную точку титрования при окислительно-восстановительных процессах. Например, при титровании солей железа (III) сильным восстановителем ( $\text{TiCl}_3$ ) в качестве индикатора применяют  $\text{KSCN}$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , образующие с ионами железа (III) в кислой среде красный роданид железа  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . В конечной точке титрования раствор становится бесцветным. Часто применяют специальные окислительно-восстановительные индикаторы, например, в перманганатометрии, иодометрии, броматометрии, цериметрии.

Окислительно-восстановительный индикатор — вещество, которое легко переходит из окисленной формы в восстановительную и обратно, причем обе формы имеют разную окраску. Реакция перехода окисленной формы в восстановленную должна быть обратимой:



\* Название редокс-индикатор происходит от начальных слогов латинских слов *reductio* — восстановление и *oxydatio* — окисление.

Окислительный потенциал такого индикатора определяется по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{Вс}}]}.$$

Применение редокс-индикатора должно зависеть не от специфических свойств окислителя или восстановителя, но только от окислительных потенциалов титруемой системы и индикатора. К числу их относятся десятки различных веществ, например, метиленовый синий, дифениламин, бензидин. В 1908 г. В. Шленк заметил, что бензидин  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  при действии окислителей образует интенсивно окрашенное темно-синее вещество при pH, близком к 7, а в сильноокислых растворах принимает желтую окраску. Таким образом, окраска редокс-индикатора зависит также и от кислотности среды. Из уравнения Нернста следует, что при  $n=1$

$$\lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{Вс}}]} = \frac{E - E_0}{0,059}.$$

Глаз отмечает изменение цвета в границах

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{Ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{Вс}}]} = 10 \quad \text{и} \quad \frac{[\text{Ind}_{\text{Ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{Вс}}]} = \frac{1}{10}.$$

Подставляя эти значения в формулу Нернста, получим

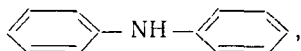
$$E_{\text{Ind}} = E_0 \pm 0,059 \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}).$$

Поэтому интервал перехода редокс-индикатора должен лежать в пределах между двумя окислительными потенциалами, из которых один на 59 мв больше, а другой на 59 мв меньше, чем нормальный окислительный потенциал данного редокс-индикатора. Это справедливо для случая, когда  $n=1$ , т. е. окисленная форма соединения содержит на 1 электрон меньше, чем восстановленная форма. Если же при этом переходит  $n$  электронов, то

$$E_{\text{Ind}} = E_0 \pm \frac{0,059}{n} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}).$$

Рассмотрим некоторые редокс-индикаторы.

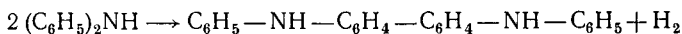
Дифениламин  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ , или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$ , или



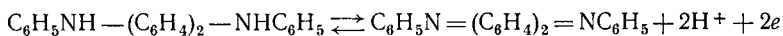
Белое кристаллическое вещество, растворимое в спирте, эфире, бензоле, концентрированных кислотах. Потенциал перехода окраски  $E_0=0,76$  в из фиолетово-синей (окисленная форма) в бесцветную (восстановленная форма). Применяется при титровании солей железа (II) бихроматом калия (предложен Я. Кноп, 1924).

Сине-фиолетовое соединение, получаемое при окислении дифениламина, называется дифенилбензидином фиолетовым. Вначале дифе-

ниламин окисляется до дифенилбензидина, тоже бесцветного:

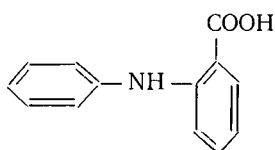


Реакция необратима. Далее дифенилбензидин окисляется до дифенилбензидина фиолетового; эта реакция обратима:



Последнее соединение фиолетово-синее. Этот индикатор можно также применять в перманганатометрии, ванадатометрии и цериметрии. Дифениламин рекомендуется применять в сильноокислой среде (рН 0).

Фенилантранилиловая (дифенил-2-карбоновая) кислота  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , или  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ , или



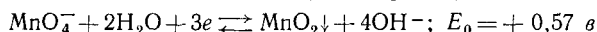
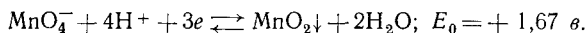
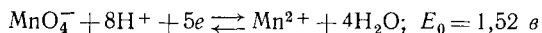
Бесцветные иглы или порошок. Растворима в спирте и водных растворах щелочей. Потенциал перехода окраски из красно-фиолетовой (окисленная форма) в бесцветную (восстановленная форма)  $E_0=1,08$  в. Применяется в бихроматометрии, ванадатометрии, цериметрии и перманганатометрии. Индикатор предложен в 1936 г. А. В. Кирсановым, В. М. Черкасовым, В. С. Сырокомским и В. В. Степиным.

Фенилантраниливовую кислоту можно рассматривать как дифениламин, в одном из бензольных ядер которого водород замещен карбоксильной группой. Введением карбоксильной группы в молекулу дифениламина удалось повысить окислительный потенциал с  $+0,76$  до  $+1,08$  в. Ее можно также рассматривать как производное антраниловой кислоты, в аминогруппе которой один атом водорода замещен фенильной группой. Окислительно-восстановительные свойства антраниловой кислоты ярко выявляются при ее реакции с солями церия (IV), например с  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  (Шемякин, Волкова, 1937). Окислительный потенциал церия (IV)  $E_0=+1,61$  в. В качестве индикатора применяется водный 0,005 М раствор фенилантранилата натрия в воде.

Как редокс-индикаторы применяют также диметилглиоксим, фенантролин и др.

### § 142. Область применения перманганометрии

Перманганат калия (Kalii permanganas) как окислитель в титриметрическом анализе был предложен в 1846 г. Ф. Маргеритом для определения солей железа (II). Окислительный потенциал перманганата калия различный и зависит от среды:



В слабокислом, нейтральном и щелочном растворах перманганат-ион обычно восстанавливается до двуокиси марганца.

При титровании раствором  $\text{KMnO}_4$  часто не требуется применять индикаторы, так как растворы, содержащие перманганат-ион, ярко окрашены в розовый цвет. Температура и кислотность раствора практически не влияют на четкость окраски. Прибавление 0,1 мл 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  к 100 мл воды придает очень бледную розовую окраску, 0,2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  — заметную розовую окраску. Поэтому применять редокс-индикаторы (дифениламин, фенилантраниловую кислоту) рекомендуется только при работе с очень разбавленными растворами  $\text{KMnO}_4$ . Редокс-индикатор не должен вступать в реакцию до достижения конечной точки титрования.  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде очень быстро реагирует с растворами многих восстановителей.

Перманганат калия трудно получить в совершенно чистом виде. Обычно он загрязнен двуокисью марганца. Поэтому концентрацию раствора  $\text{KMnO}_4$  всегда надо точно устанавливать, например, по оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Дистиллированная вода может быть загрязнена восстановителями, реагирующими с  $\text{KMnO}_4$ , и в растворе образуется еще дополнительное количество  $\text{MnO}_2$ . Вода каталитически ускоряет дальнейшее разложение раствора перманганата калия при хранении. Для удаления  $\text{MnO}_2$  раствор  $\text{KMnO}_4$  перед употреблением фильтруют через стеклянный фильтр.

Растворы без  $\text{MnO}_2$  можно долго хранить. Кислые растворы  $\text{KMnO}_4$  разлагаются быстрее нейтральных. Нейтральные и кислые его растворы разлагаются, выделяя кислород; процесс каталитически ускоряется выделяющейся двуокисью марганца. Разложение перманганата происходит и в горячих щелочных растворах.

Перманганатометрическое титрование лучше всего проводить в сильноокислой среде, подкисляя раствор серной кислотой. Серная кислота пригодна при титровании оксидов мышьяка (III) и сурьмы (III), перекиси водорода, ферроцианида калия. В некоторых случаях, например при титровании железа (II), реакция окисления индуцирует окисление соляной кислоты до свободного хлора и хлорноватистой кислоты, на что расходуется добавочное количество перманганата калия. Однако окисление соляной кислоты можно предупредить, добавляя в



титруемый раствор сульфат марганца  $\text{MnSO}_4$ . Азотная кислота неприемима, так как вызывает побочные реакции.

Для установления титра перманганата калия рекомендованы: оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , кристаллогидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \times 2\text{H}_2\text{O}$ , оксид мышьяка (III)  $\text{As}_2\text{O}_3$ , иодид калия  $\text{KI}$ , соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В слабокислых, нейтральных и щелочных растворах в конце титрования возникает побочная реакция:



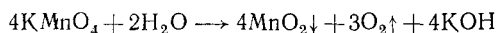
Ее можно использовать также для перманганатометрического определения солей марганца (II). Однако при анализе других веществ эта реакция иногда не позволяет точно наблюдать конечную точку титрования.

Перманганатометрию чаще всего применяют для анализа солей: железа (II), железа (III) (после восстановления), марганца (II), кальция (в виде оксалата), меди (I), олова (II), титана (III), ванадия (III), молибдена (III), хрома (III) (косвенно); анионов-восстановителей: нитрита, роданида, гексацианоферроата; перекиси водорода и пероксодисульфатов (косвенно). Из органических веществ чаще всего определяют щавелевую кислоту и оксалаты, косвенно гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$ .

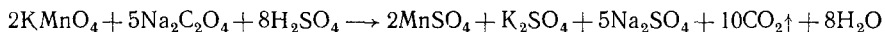
### **§ 143. Примеры перманганатометрических определений. Стандартизация рабочего раствора**

Вследствие яркой собственной окраски перманганата калия титровать им можно без индикатора. Чувствительность с  $\text{KMnO}_4$  0,2 *мкг* в 1 *мл* раствора. Обычно применяют 0,02—0,05 н. раствор  $\text{KMnO}_4$ .

Титрованный раствор  $\text{KMnO}_4$  нельзя приготовить по точной навеске. Титр раствора изменяется во времени. Его устанавливают не менее чем через две недели после приготовления, когда закончится окисление всех веществ в растворе. Раствор хранят в темной склянке, защитив от пыли. Недопустимо соприкосновение раствора  $\text{KMnO}_4$  с резиновыми и корковыми пробками и бумагой. На свету разлагается:



Наиболее надежно устанавливать титр по  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :



На технических весах берут 0,63 *г*  $\text{KMnO}_4$  для приготовления 1 *л* 0,02 н. раствора и 3,16 *г* — для приготовления 1 *л* 0,1 н. раствора. Мерным цилиндром емкостью в 1 *л* отмеривают дистиллированную воду. Часть этой воды нагревают в конической колбе почти до кипения, вносят в нее небольшими порциями отвешенное количество  $\text{KMnO}_4$ , тщательно перемешивая. После растворения и охлаждения раствор помещают в литровую склянку из темного стекла, вливают в него оставшуюся воду. Раствор тщательно перемешивают и оставляют стоять на 1—2 недели. После этого его осторожно сливают сифоном или через

стеклянный фильтр, чтобы удалить хлопья гидратированной двуокиси марганца  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Фильтр предварительно моют хромовой смесью и дистиллированной водой. Склянки для хранения перманганата калия должны иметь только стеклянные пробки.

Оксалат натрия очищают, перекристаллизовывая из воды, и высушивают при  $240\text{--}250^\circ\text{C}$ . На аналитических весах точно отвешивают в бюксе  $0,3350\text{ г}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $0,3152\text{ г}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , переносят в мерную колбу на  $250\text{ мл}$ , растворяя в холодной дистиллированной воде. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Если готовят  $0,1\text{ н.}$  раствор  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , то на  $1\text{ л}$  отвешивают  $6,7002\text{ г}$ . В коническую колбу отмеривают пипеткой  $20\text{--}25\text{ мл}$  приготовленного раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $15\text{ мл}$   $2\text{ н.}$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Нагревают до  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  (кипятить нельзя, так как щавелевая кислота разлагается).

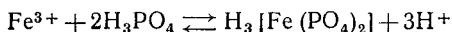
В бюретку со стеклянным краном помещают раствор  $\text{KMnO}_4$  и устанавливают мениск на нуле. Если нижний край мениска плохо виден вследствие темной окраски раствора перманганата калия, то все отсчеты делают по верхнему краю мениска. Раствор из бюретки приливают по каплям к горячему раствору оксалата натрия в колбе для титрования. Каждую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска раствора. Первые капли обесцвечиваются медленно. Но как только образуется немного  $\text{Mn}^{2+}$ , катализирующего эту реакцию, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Титрование заканчивают, когда одна добавленная капля окрасит раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий  $1\text{--}2\text{ мин}$  при перемешивании.

Титруют не менее трех раз. Для расчета берут средний объем. Например, было затрачено  $20,20; 20,25; 20,20\text{ мл}$  раствора  $\text{KMnO}_4$ . Средний объем  $20,22\text{ мл}$ . Если было взято  $20\text{ мл}$  раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , то коэффициент пересчета объема перманганата калия на объем оксалата будет

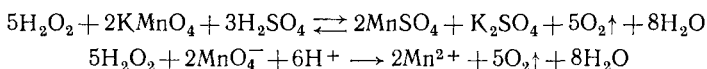
$$B = \frac{20,00}{20,22} = 0,999.$$

**Определение железа** в гептагидрате сульфата железа (II) [*Ferrum sulfuricum oxydulatum*, *Ferrum* (II) *sulfas*]  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или в гексагидрате дисульфогероата аммония (соль Мора)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Отвешивают  $1\text{--}2\text{ г}$  препарата на часовом стекле или в бюксе (точная навеска). Растворяют навеску в  $50\text{ мл}$  свежeproкипяченной и охлажденной воды в мерной колбе на  $100\text{ мл}$ . Добавляют  $20\text{ мл}$   $10\%$ -ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Доводят водой до метки. Перемешивают. Отбирают пипеткой  $20\text{--}25\text{ мл}$  раствора в коническую колбу. Титруют  $0,1\text{ н.}$  раствором  $\text{KMnO}_4$  из бюретки со стеклянным краном. В конце титрования раствор перманганата калия приливают по каплям до появления от последней капли устойчивого розового окрашивания.

Каждое титрование повторяют три раза. Если в растворе выделяется двуокись марганца, то он приобретает коричневую окраску. Кроме того, желтая окраска катионов железа (III) затрудняет видеть конечную точку титрования. Для увеличения резкости изменения окраски в раствор перед титрованием вносят  $5\text{ мл}$  фосфорной кислоты, образующей бесцветные комплексные анионы с катионами железа (III):

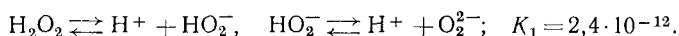


**Определение перекиси водорода** (Hydrogenii peroxydi). Перманганатометрическое определение перекиси водорода основано на реакции, в которой  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявляет свойство восстановителя:



Раствор перекиси водорода не должен содержать других перекисей, например перборатов или перкарбонатов. При титровании первые капли раствора перманганата калия обесцвечиваются медленно. Затем реакция идет достаточно быстро до конечной точки титрования. Это, как и в случае перманганатометрического титрования щавелевой кислоты, объясняется постепенным накоплением в растворе марганца (II), ускоряющего реакцию. Поэтому перед титрованием полезно внести в колбу для титрования немного соли марганца (II). Для повышения устойчивости перекиси водорода в раствор вводят ацетаниlid, мочевую кислоту, лимонную кислоту, салициловую кислоту и другие вещества, которые тоже окисляются перманганатом калия. Поэтому результаты титрования перекиси водорода завышены. Если добавлена мочевина, то она не мешает титрованию. В присутствии стабилизаторов перекись водорода рекомендуется определять иодометрическим методом (§ 144).

Перекись водорода — слабая кислота, диссоциирующая по схеме



В Государственной Фармакопее СССР (X изд.) имеется препарат — раствор перекиси водорода (Solutio Hydrogenii peroxydi diluta), содержащий 2,7—3,3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

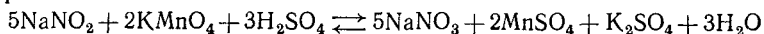
**Ход определения.** Отмеривают пипеткой 10 мл 3%-ной перекиси водорода в мерную колбу на 100 мл. Доводят дистиллированной водой до метки. Перемешивают. Отбирают 20 мл приготовленного раствора в колбу для титрования. Разбавляют 100 мл дистиллированной воды. Вливают 10 мл раствора серной кислоты 1 : 5. Титруют 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до ясно заметного в течение полминуты слабого розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,00701 г  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Метод применим при отсутствии стабилизаторов в растворе перекиси водорода.

Титруют не менее трех раз. Берут средний объем только из сходящихся результатов. Процентное содержание перекиси водорода вычисляют по формуле

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 1000}.$$

Если перекись водорода отмеривают пипеткой, то получают весовые объемные проценты.

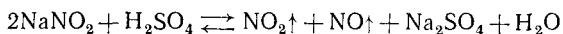
**Определение нитритов** (Natrium nitrosum, Natriinitris). Между нитритом натрия и перманганатом калия в сернокислой среде протекает реакция



или в ионной форме:



Реакция протекает медленно. Нитрит разлагается при нагревании выделяя окислы азота. Кислая среда усиливает разложение:



Поэтому метод дает заниженные результаты. Рекомендуется добавлять раствор нитрита из бюретки к отмеренному объему подкисленного раствора перманганата калия. Однако этот метод не очень точен. В настоящее время предложен другой метод с иодометрическим окончанием.

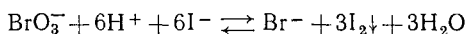
Чтобы воспрепятствовать разложению нитритов кислотой, титруют подкисленный 0,1 н. раствор  $\text{KMnO}_4$  нейтральным раствором нитрита. Образующиеся в кислой среде окислы азота немедленно окисляются избытком  $\text{KMnO}_4$ .

Ход определения. Не более 0,2—0,3 г нитрита натрия (точная навеска) отвешивают в бюксе и количественно переносят в мерную колбу на 100 мл. Доводят дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и наливают в бюретку. В колбу для титрования на 250 мл отмеривают из другой бюретки 40 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , добавляют 20—30 мл раствора серной кислоты (1 : 5). Нагревают до 35—40° С. Вливают из бюретки 20 мл анализируемого раствора нитрита. Перемешивают и оставляют на 15 мин, периодически перемешивая. Затем нагревают раствор до 70—80° С. Приливают 25 мл 0,1 н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Полученный бесцветный горячий раствор титруют 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления не исчезающего в течение полминуты слабо-розового окрашивания.

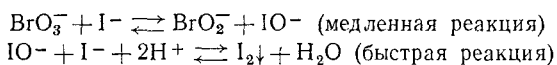
### § 144. Область применения иодометрии

К особенностям иодометрии относятся: 1) небольшой окислительный потенциал иода ( $E_0 = +0,5355$  в) в процессе  $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$ ; 2) обратимость реакции; 3) малая зависимость редокс-потенциала от pH раствора (в кислой среде) и от маскирующих веществ. Непосредственно титруются раствором иода вещества, имеющие более низкий, чем у иода, окислительный потенциал, например тиосульфат натрия  $Na_2S_2O_3$  и сернистая кислота  $H_2SO_3$ . Сильные окислители, например,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KIO_3$ , наоборот, окисляют иодиды, так как имеют более высокий окислительный потенциал. Выделяющийся иод затем титруют раствором  $Na_2S_2O_3$ . В различных условиях можно определять иодометрически низшую и высшую степени окисления химического элемента, например, изменяя pH раствора, так как на окислительный потенциал раствора иода pH мало влияет. Мышьяковая кислота  $H_3AsO_4$  в кислой среде количественно восстанавливается иодистоводородной кислотой HI до мышьяковистой кислоты  $H_3AsO_3$ . В нейтральной же среде мышьяковистая кислота количественно окисляется иодом.

Многие иодометрические реакции протекают не мгновенно и сопровождаются образованием промежуточных продуктов. Точное знание механизма реакции позволяет улучшить метод титрования. Например, реакция между бромат- и иодид-ионами выражается суммарным уравнением



На самом деле процесс протекает в две ступени:

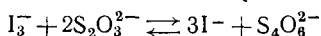


Скорость реакции между иодом и мышьяковистой кислотой зависит от концентрации иодноватистой кислоты, образующейся в растворе вследствие гидролиза. Гидролиз возрастает с увеличением щелочности раствора. Если при окислении не участвует кислород, то титрование затягивается вследствие образования промежуточных продуктов.

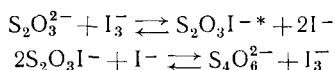
Иодид-ион окисляется кислородом воздуха. Реакция ускоряется солнечным светом, катализаторами, например ионами  $Cu^+$ ,  $NO_2^-$ .

Могущие содержаться в воздухе примеси веществ, восстанавливающих иод, вредно влияют на иодометрическое титрование. Продукты распада тетратионата натрия  $Na_2S_4O_6$  также реагируют с иодом, особенно в щелочном растворе и при повышенной температуре.

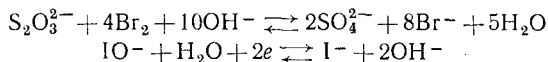
Иодометрический метод основан на реакции



В процессе реакции, кроме конечных  $I^-$  и  $S_4O_6^{2-}$ , образуются промежуточные продукты:



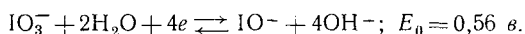
Более сильными, чем иод, окислителями  $Na_2S_2O_3$  окисляется до сульфата, например бромом или иодноватистой кислотой:



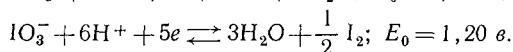
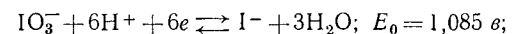
Окислительный потенциал  $IO^-$  в этой реакции  $+0,49$  в.

Окислительный потенциал  $[I_3]^-$  в реакции  $[I_3]^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$  равен  $+0,536$  в.

Окислительный потенциал  $IO_3^-$  при переходе в  $IO^-$  сравнительно мало отличается от потенциалов  $IO^-$  и  $[I_3]^-$ :



При переходе же  $IO_3^-$  в  $I^-$  и в  $I_2$  окислительный его потенциал более высокий

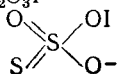


Иодометрический метод, будучи очень точным, широко применяется в Государственной Фармакопее (X изд.). В иодометрии различают прямое титрование иодом и титрование иода тиосульфатом натрия. Пример прямого титрования иодом — определение мышьяковистой кислоты. Пример титрования тиосульфатом натрия — определение перекиси водорода.

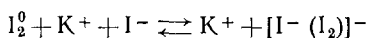
Иодометрически можно определять как восстановители, так и окислители. Из восстановителей иодометрически чаще всего определяют сульфиды, сульфиты, арсениты, нитриты, ртуть (I), сурьму (III), цианиды, роданиды, олово (II), из окислителей — перекись водорода и другие перекиси, медь (II), железо (III), двуокись марганца, гексацианоферриат-ион  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , галогены (свободные), хлораты, броматы, иодаты, хроматы, перманганаты, арсенаты, гипохлориты. Все они выделяют из раствора иодида калия свободной иод, который можно оттитровать тиосульфатом натрия.

Главные рабочие растворы в иодометрии — растворы иода и тиосульфата натрия. Элементный иод плохо растворим в воде (0,029 г в 100 мл воды при  $20^\circ C$  и 0,078 г при  $50^\circ C$ ). Значительно лучше иод растворяется в органических растворителях: спирте, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, глицерине, сероуглероде. Например, в 100 мл этилового спирта или диэтилового эфира растворяется 21 г

\* Структурная формула иона  $S_2O_3I^-$

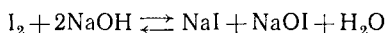


иода. В иодометрии применяют водный раствор иода в иодиде калия. Повышенная растворимость иода в иодиде калия объясняется образованием комплексного полииодида:



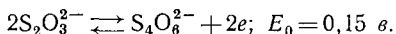
Титруют иодом как в кислой, так и в нейтральной и слабощелочной среде — в зависимости от восстановителя. Например, олово (II) титруют в кислой среде, мышьяк (III) — почти в нейтральной среде. При титровании в среде, близкой к нейтральной, к титруемому раствору добавляют гидрокарбонат натрия  $NaHCO_3$ , тартрат натрия  $Na_2C_4H_4O_6$ , пирогосфат натрия  $Na_4P_2O_7$ .

Иодометрическое титрование нельзя вести в сильнощелочной среде, так как, например, при pH 9 иод взаимодействует со щелочью:

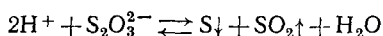


Гипоиодит натрия  $NaOI$  образуется в количестве, эквивалентном иоду, и, являясь сильным окислителем, не мешает взаимодействию иода с определяемым восстановителем. Однако титрование проводить нельзя, так как крахмал в этих условиях не окрашивается.

Тиосульфат натрия — довольно сильный восстановитель:



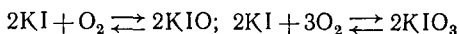
Раствор  $Na_2S_2O_3$  нужно сохранять в закупоренных и защищенных от света склянках. Окисление тиосульфата кислородом воздуха идет очень медленно в отличие от растворов таких восстановителей, как хлористый титан и хлористое олово. Однако тиосульфат натрия имеет ряд недостатков: даже слабые кислоты, например угольная, медленно разлагают его:



Поэтому растворы  $Na_2S_2O_3$  готовят в прокипяченной воде, свободной от  $CO_2$ . Образующаяся двуокись серы — тоже восстановитель. Грамм-эквивалент сульфита  $\mathcal{E}_{SO_3^{2-}} = M/2$ , тиосульфата  $\mathcal{E}_{S_2O_3^{2-}} = M/1$ . При хранении растворов тиосульфата в нем размножаются тиобактерии, которые его постепенно разрушают. Большинство окислителей, кроме иода, окисляют  $Na_2S_2O_3$  до других полиитионовых кислот или серной кислоты. Поэтому  $Na_2S_2O_3$  нельзя применять для прямого титрования сильных окислителей, например,  $KBrO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ .

Важное преимущество  $Na_2S_2O_3$  перед  $KMnO_4$  — независимость окислительного потенциала от pH раствора в пределах 0—9.

Раствор  $KI$ , который часто применяют в иодометрии, поглощает кислород из воздуха, особенно на свету



Из кислых растворов  $KI$  быстро выделяется иод. Сухой препарат  $KI$  сохраняется в темноте, поэтому необходимо пользоваться или сухим препаратом, или свежеприготовленным раствором  $KI$ .



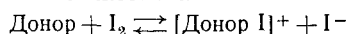
## § 145. Иодкрахмальная реакция

Метод иодометрического анализа предложен в 1840 г. Дюпаскье и в 1853 г. Бунзеном. В 1853 г. Шварц значительно улучшил метод. Он ввел для титрования иода тиосульфат натрия, а Бунзен титровал иод раствором сернистой кислоты. Окончание титрования в иодометрии устанавливают по исчезновению интенсивной окраски, принадлежащей иоду. В концентрированных растворах иода эта окраска коричневая, в разбавленных — желтая. Одна капля 0,1 н. раствора иода окрашивает в бледно-желтый цвет 100 мл воды. При титровании бесцветных растворов конечную точку титрования устанавливают непосредственно по окраске титрующего раствора, так же как при перманганатометрии. Более чувствительным индикатором служит крахмал, который образует яркое синее соединение с иодом. Не только амилоза и амилопектин, входящие в состав крахмала, но и многие другие химические соединения дают аналогичную реакцию с иодом. Образуются так называемые соединения включения, занимающие промежуточное положение между твердыми растворами внедрения и химическими соединениями. Соединения включения получаются, когда молекулы одного индивидуального химического вещества входят в свободные полости внутри молекул (или кристаллических решеток) другого индивидуального химического вещества.

Полисахариды, составляющие крахмал ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>, разделяют на две основные части — амилозу и амилопектин, отличающиеся строением входящих в их состав полисахаридов. В 1952 г. изменение окраски иода с амилозой подробно изучили Б. Н. Степаненко и Е. М. Афанасьева. В настоящее время известно около двадцати химических соединений, дающих синее окрашивание с иодом (амилоза, амилопектин, агар, алкалоиды хинной коры и спорыньи, инулин, набухшая целлюлоза, холевая кислота и др.).

Ранее считали, что синее крахмально-иодное соединение образуется комплексными ионами  $[I(I_2)]^-$  и  $[I(I_2)_2]^-$  в виде три- или пента-иодидов калия  $KI_3$  и  $KI_5$ . Ф. Крамер предложил считать все синие соединения, образуемые иодом, соединениями включения, содержащими цепочки иода внутри каналов различных молекул органических веществ, например, амилозы, амилопектина, циклодекстринов. Атомы иода не занимают определенных координационных мест; размер молекул иода 6,21 Å, что соответствует приблизительно удвоенному расстоянию между центрами атомов иода. Величина 3,06 Å отвечает возбужденному состоянию атомов иода, когда отдельные молекулы сливаются в длинную иодную цепь, в которой каждый атом иода связан с соседним посредством одного электрона («синий иод»).

Аналогичные соединения иод образует с барбитуровой кислотой, кумаринами и флавонами. Во всех случаях расстояние между атомами иода 3,06 Å. Иод образует с молекулами органических соединений — донорами электронов — комплексы:



Такой перенос заряда способствует стабилизации соединений включения с иодом.

Условия иодкрахмальной реакции довольно сложные. Например, концентрированный раствор иода в иодиде калия количественно осаждает крахмал, но при взаимодействии разбавленных растворов иода с разбавленными коллоидными растворами крахмала наблюдается только синее окрашивание. Это синее вещество представляет собой отрицательно заряженный золь (коллоидный раствор). Реакция очень чувствительна и специфична для крахмала и иода.

Чувствительность окраски иода в бесцветных жидкостях соответствует  $5 \cdot 10^{-5}$  н. его раствору (около 6,4 мг иода в 1 л, т. е.  $6,4 \times 10^{-6}$  г в 1 мл). Чувствительность иодкрахмальной реакции соответствует приблизительно  $10^{-6}$  н. раствору иода ( $1,3 \cdot 10^{-6}$  г иода в 1 мл), т. е. она примерно в 5 раз выше, чем в первом случае. Глаз более чувствителен к синей окраске, чем к желтой, поэтому именно благодаря применению иодкрахмальной реакции метод иодометрии стал одним из наиболее точных титриметрических методов. Иодкрахмальная реакция требует одновременного присутствия в растворе крахмала, иода, иодида калия и иодистоводородной кислоты.

Иод распределяется между крахмалом и раствором в определенном соотношении. При этом устанавливается равновесие. Если в растворе много иода, то и крахмал много его поглощает. Обратное выделение иода крахмалом протекает медленно, что затягивает титрование. Поэтому крахмал рекомендуется прибавлять только вблизи точки эквивалентности, когда большая часть иода уже оттитрована.

Применение крахмала как индикатора позволяет получить очень отчетливый переход окраски раствора в конечной точке, что особенно важно при титровании окрашенных и разбавленных растворов.

Чувствительность иодкрахмальной реакции уменьшается с повышением температуры. Например, при  $50^\circ\text{C}$  она в 10 раз менее чувствительна, чем при  $25^\circ\text{C}$ . Присутствие многих органических веществ значительно понижает чувствительность (спирты, глицерин, сахароза, желатина, пепсин и др.). Чувствительность понижается в 10—40 раз.

Раствор крахмала готовят следующим образом. 1 г растворимого крахмала растирают в ступке с 5 мл воды до получения однородной кашицы. Полученную суспензию медленно вливают в 100 мл кипящей воды, помешивая. Кипятят 3 мин. Прибавляют 2 мл этого раствора на каждые 100 мл титруемого раствора. Раствор годен к употреблению не более двух дней.

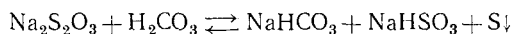
Полученный клейстер после отстаивания рекомендуется профильтровать. Чтобы предупредить развитие микроорганизмов, прибавляют иодид ртути (II). Клейстер должен давать резкое синее окрашивание как в кислую, так и в нейтральную среду (в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ ) с одной каплей 0,01 н. раствора иода. Бурое или фиолетовое окрашивание указывает на гидролиз крахмала (образование декстрина и сахара) и непригодность раствора как индикатора. Титрованию вредит присутствие отдельных крупинок крахмала, так как адсорбируемый ими иод очень медленно десорбируется. Недопустим большой избыток иодида калия в растворе.

При иодометрическом титровании применяют и другие индикаторы, например органические растворители, которые, экстрагируя иод

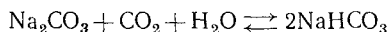
из титруемого раствора, окрашиваются в фиолетовый или коричневый цвет. Органические растворители предложены как индикаторы значительно раньше иодкрахмальной реакции. Употребляют, например, хлороформ, бензол и др. В процессе титрования необходимо сильное перемешивание, чтобы обеспечить легкий переход иода из одной фазы в другую. Окраска неводной фазы постепенно бледнеет и становится бесцветной в точке эквивалентности. Применение таких индикаторов рекомендовано в сильноокислой среде, когда крахмал не дает ясного перехода окраски. Особенно удобен четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ , раствор иода в котором окрашен в красно-фиолетовый цвет. При взбалтывании 50 мл 4 · 10<sup>-5</sup> н. раствора иода с 10 мл  $\text{CCl}_4$  слой органического растворителя приобретает фиолетовую окраску. Эти же растворители применяют при титровании очень разбавленных растворов веществ, медленно реагирующих с иодом.

## § 146. Примеры иодометрических определений

**Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и установка его концентрации по бихромату калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .** Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при хранении постепенно выветривается, теряя часть кристаллизационной воды.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  реагирует с растворенной в воде двуокисью углерода:

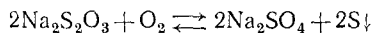


Поэтому нормальность раствора тиосульфата натрия вначале несколько возрастает в течение 8—10 дней, так как из 1 г экв  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  получается 2 г экв  $\text{NaHCO}_3$ , считая на иод. Влияние  $\text{CO}_2$  можно значительно уменьшить, если к раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  добавить 0,1 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 1 л раствора, так как  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  реагирует с двуокисью углерода и происходит связывание ионов водорода из угольной кислоты:



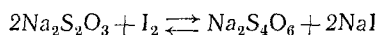
Добавление этой соли позволяет устанавливать титр раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  уже на другой день после приготовления раствора.

Раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  необходимо сохранять в склянках, защищенных от двуокиси углерода трубкой с натронной известью. Тиосульфат натрия в растворе окисляется кислородом воздуха:



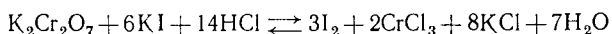
Реакция каталитически ускоряется даже следами  $\text{Cu}^{2+}$ , поэтому воду для приготовления раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  рекомендуется перегнать со стеклянным холодильником.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  реагирует с иодом по уравнению



Получается тетраионат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  — соль тетраионовой кислоты, неустойчивой в свободном состоянии. Окончание титрования устанавливают по иодкрахмальной реакции. Рабочие растворы иода и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  обычно готовят 0,02 н. концентрации. Грамм-эквивалент

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равен 248,194 г в реакции с иодом. Поэтому для приготовления 0,02 н. раствора берут 5 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  на 1 л раствора. Устанавливают концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



Выделившийся иод может быть оттитрован тиосульфатом натрия. Точную навеску (около 0,2 г) чистого  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в 50 мл воды в конической колбе. Добавляют 2 г KI и 8 мг концентрированной HCl. Титруют раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до появления желто-зеленой окраски. Затем вливают 2—3 мл свежего раствора крахмала. Полученный ярко-синий раствор титруют до бледно-зеленой окраски.

**Приготовление раствора иода и определение его концентрации.** Рабочий раствор иода готовят из препарата ч. д. а. Очищать иод возгонкой не надо, так как после приготовления устанавливают концентрацию этого раствора.

Чтобы иметь 0,1 н. раствор иода, растворяют 36 г иодида калия в 50 мл дистиллированной воды и 13 г кристаллического иода, перемешивая. Растворяют в мерной колбе емкостью 1 л. Полученный раствор разбавляют водой до метки. Перемешивают. Следят за тем, чтобы не оставалось нерастворенных кристаллов иода (в разбавленном растворе иодида калия они плохо растворимы). Раствор сохраняют в склянке темного стекла с притертой пробкой в защищенном от света месте.

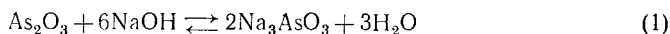
Грамм-эквивалент иода равен его атомному весу 126,90. Концентрацию раствора иода устанавливают по тиосульфату натрия, как описано выше. Чтобы снизить летучесть иода, концентрация иодида калия в разбавленном растворе должна быть не менее 2%. При хранении растворов иода нельзя закрывать посуду корковыми или резиновыми пробками, а только стеклянными. 0,1 н. раствор иода содержит в 1 мл 12,69 мг  $\text{I}_2$ . Для приготовления 0,01 н. раствора иода отмеривают бюреткой точно 100 мл 0,1 н. раствора иода в мерную колбу на 1000 мл. Доливают дистиллированную воду до метки, 0,01 н. раствор, приготовленный из кристаллического иода, а не из его более концентрированного раствора, устойчив при хранении и не действует на резину. Растворяют 1,3 г кристаллического иода в растворе иодида калия (2,6 г на 5 мл дистиллированной воды) в мерной колбе на 100 мл, разбавляют водой и перемешивают.

Пример. На титрование 24 мл 0,01 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  израсходовано в среднем 23,15 мл раствора иода. Какова нормальность раствора иода?

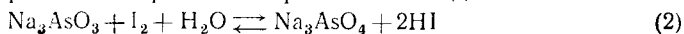
24 мл 0,01 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  содержит 0,24 мг·экв  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а 24 мг·экв иода заключаются в 23,15 мл раствора иода. Отсюда нормальность раствора иода

$$N = \frac{0,24}{23,15} = 0,0103 \text{ г·экв/л.}$$

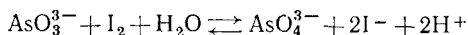
**Определение мышьяка в мышьяковистом ангидриде  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Acidum arsenicosum anhydricum).** Яд! Работать осторожно! Определение мышьяка основано на реакциях:



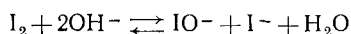
Образовавшийся арсенит натрия оттитровывают иодом:



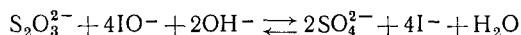
Нормальный окислительный потенциал  $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$   $E_0 = +0,559$  в, окислительный потенциал  $\text{I}_2/2\text{I}^-$   $E_0 = +0,5355$  в. Чтобы реакция протекала в направлении  $\text{AsO}_3^{3-} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$



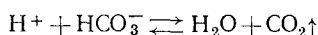
надо, согласно закону действия масс, нейтрализовать ионы водорода. Однако иодометрическое титрование нельзя проводить в сильнощелочной среде, так как иод реагирует с ионами гидроксила:



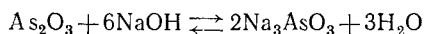
Образующийся гипоиодит-ион  $\text{IO}^-$  окисляет тиосульфат натрия:



т. е. реакция идет по другому направлению. Поэтому для нейтрализации ионов водорода прибавляют гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ , создающий в растворе pH 8 и реагирующий с ионами водорода:



Замена  $\text{NaHCO}_3$  на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  недопустима, так как раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вследствие гидролиза имеет сильнощелочную реакцию (pH 11,6) и реагирует с иодом аналогично щелочи, образуя гипоиодит натрия  $\text{NaOI}$ . Для количественного определения мышьяковистого ангидрида его растворяют в едком натре:



Раствор содержит свободную щелочь, которую необходимо нейтрализовать кислотой.

Для количественного определения мышьяковистого ангидрида  $\text{As}_2\text{O}_3$  отвешивают рассчитанную навеску препарата для приготовления 0,1 н. раствора арсенита натрия и помещают в мерную колбу емкостью 100 мл. Вносят 1,5—2 г  $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{KHCO}_3$ . Споласкивают колбу 2—3 раза небольшим количеством (по 5 мл) дистиллированной воды. Доводят до метки 100 мл и перемешивают. Отбирают пипеткой 20—25 мл приготовленного раствора в коническую колбу для титрования на 150—200 мл. Вносят 1—2 мл раствора крахмала. Титруют 0,05 н. раствором иода до появления устойчивой синей окраски от одной капли при перемешивании. Титруют 2—3 раза; берут среднее. Можно титровать, помещая приготовленный раствор арсенита натрия в бюретку, а раствор иода отмеривая пипеткой в колбу и прибавляя раствор крахмала перед окончанием титрования. Тогда концентрацию рабочего раствора иода тоже устанавливают, титруя его тиосульфатом натрия из бюретки:

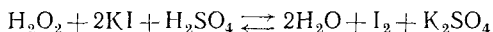
$$\vartheta_{\text{As}} = \frac{2A_{\text{As}}}{4} = \frac{149,82}{4} = 37,455 \text{ г},$$

$$\vartheta_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{As}_2\text{O}_3}}{4} = \frac{197,82}{4} = 49,455 \text{ г}.$$

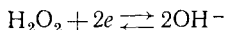
1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 4,946 мг мышьяковистого ангидрида.

Соединения мышьяка очень ядовиты, поэтому необходимо пользоваться пипеткой с предохранительным шариком или помещать раствор арсенита натрия в бюретку, причем бюретка может не иметь стеклянного крана.

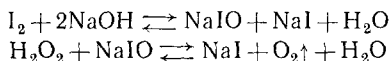
**Определение перекиси водорода** (Solutio Hydrogenii peroxydi diluta). Основано на окислении иодида калия в кислой среде:



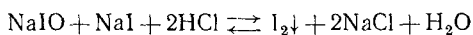
Здесь перекись водорода — окислитель:



Реакция идет довольно медленно. В щелочной среде она ускоряется вследствие образования гипоиодита:



При подкислении этой смеси выделяется свободный иод:



Таким образом, как и в первом случае, одна молекула соответствует двум атомам иода.

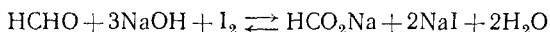
Иодометрическим методом можно определять и перекиси  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ , пероксодисульфаты, перкарбонаты, пербораты.

**Ход определения.** 3 г продажной 3%-ной перекиси водорода помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл раствора, помещают в колбу для титрования емкостью 250 мл, добавляют 10 мл 4 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 г  $\text{KI}$  и 3 капли нейтрального 30%-ного раствора молибдата аммония (ускоряет реакцию). Титруют 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по крахмалу. Концентрацию перекиси водорода вычисляют по формуле

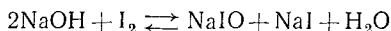
$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100 \cdot 100}{m_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 25},$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$  — навеска  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

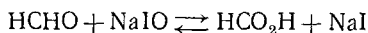
**Определение формальдегида (40%-ный раствор формалина)** (Formaldehydum solutum 40%. Formalinum)  $\text{HCHO}$ . Формальдегид окисляется щелочным раствором иода до натриевой соли муравьиной кислоты:



На самом деле процесс окисления более сложный. В щелочной среде иод образует только гипоиодит:

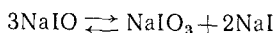


Далее гипоиодит окисляет формальдегид до муравьиной кислоты:

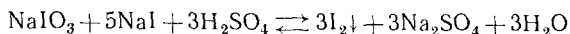




Часть гипоиодита натрия окисляется до иодата натрия:



После окисления формальдегида добавляют серную кислоту для вытеснения иода из иодида и иодата:

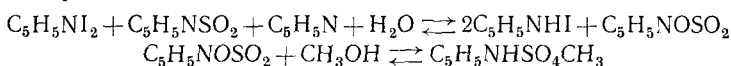


Оттитровывают избыток выделившегося иода.

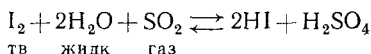
Для окисления моля формальдегида требуется моль иода. Следовательно,  $\text{Э}_{\text{НСНО}} = \frac{M}{2} = \frac{30,02}{2} = 15,01$  г. Избыток прибавленного иода после подкисления раствора серной кислотой оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Ход определения. Отвешивают около 1 г раствора формальдегида (точная навеска) в мерной колбе емкостью 100 мл. Доливают воду до метки. Перемешивают. Отбирают пипеткой 5 мл раствора в склянку (колбу) с притертой пробкой. Вносят 20 мл 0,1 г. раствора иода с заранее известной концентрацией и 10 мл 1 н. раствора гидроксида натрия. Полученную смесь тщательно перемешивают и оставляют в темном месте на 10 мин. Добавляют 11 мл 1 н. раствора серной кислоты. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия по крахмалу для обесцвечивания. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 1,502 мг формальдегида. Препарат должен содержать 36—40% формальдегида.

Количественный титрометрический метод определения воды по Фишеру основан на реакциях, протекающих в смешанном растворителе из пиридина и метанола:



Метод позволяет быстро определять во многих случаях очень малые количества воды, титруя ее реактивом Фишера (раствор иода и двуокиси серы в пиридине и метиловом спирте). Метод Фишера основан на реакции, осуществимой только в смеси неводных растворителей (реакция Бунзена):



Окончание титрования устанавливают по появлению не исчезающего коричневого окрашивания, вызываемого выделением свободного иода. При этом анализируемый образец изолируют от атмосферной влаги. Реактив Фишера стандартизуют по тригидрату ацетата натрия  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Стандартный раствор сохраняют в стеклянных сосудах небольшой емкости с притертыми пробками.

Реактив Фишера готовят так. Растворяют 40 г сублимированного иода, который высушен 24 ч над концентрированной серной кислотой, в 315 мл безводного метилового спирта  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Прибавляют 126 г чистого высушенного пиридина. Все взвешивают. Пропускают в эту смесь газообразную двуокись серы до тех пор, пока масса смеси не увеличится на 32 г. Колбу, приготовленную для реагента, промывают

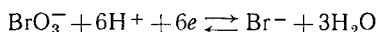


3 раза сухим ацетоном, который удаляют потом сухим воздухом. Ацетон сушат 3 суток над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

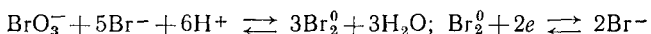
Для стандартизации точно отвешивают в высушенной конической колбе емкостью 150 мл с притертой пробкой, как описано выше, ацетат натрия  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  из расчета на 40 мл реактива. Реактив Фишера быстро наливают в высушенную бюретку. Титрование прекращают, когда желтая окраска раствора перейдет в светлую красновато-коричневую вследствие выделения небольшого избытка иода. Отсчитывают по бюретке объем раствора, пошедшего на титрование. Вычисляют массу воды, соответствующую 1 мл реактива. Посторонняя влага не должна проникать в реактив во время титрования. Поэтому сосуд с реактивом тщательно закупоривают, а бюретку снабжают хлоркальциевой защитной трубкой.

### § 147. Применение броматометрии и бромометрии

Броматометрия основана на действии бромата калия как окислителя в кислой среде:



Нормальный окислительный потенциал  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$   $E_0 = +1,44$  в. Бромометрия основана на использовании как окислителя свободного брома, выделяющегося при взаимодействии бромат- и бромид-ионов в кислой среде:

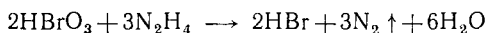


Нормальный окислительный потенциал  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$   $E_0 = +1,087$  в. Так как в обоих методах конечный продукт  $\text{Br}^-$ , то для стехиометрических расчетов можно пользоваться первым уравнением. Независимо от того, рассчитывают грамм-эквивалент по первому уравнению или по второму, грамм-эквивалент бромата калия равен

$$\mathcal{E}_{\text{KBrO}_3} = \frac{M_{\text{KBrO}_3}}{6} = \frac{167,02}{6} = 27,836 \text{ г.}$$

К раствору  $\text{KBrO}_3$  рекомендуется прибавлять избыток  $\text{KBr}$ , чтобы при титровании в кислой среде облегчить выделение брома.

Прямое титрование броматом калия рекомендовано как наиболее точное для определения мышьяка (III), сурьмы (III), олова (II), висмута (III). Прямым титрованием в присутствии 25%-ной  $\text{HCl}$  можно определить гидразин, фенилгидразин и семикарбазид, например:

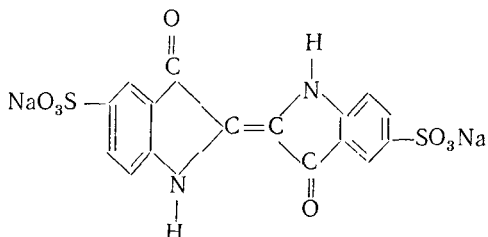


Бромометрию часто применяют в органическом и фармацевтическом анализе. Бромометрическое определение фенолов предложено в 1876 г. В. Коппешааром. Бромометрическое определение обычно заканчивают иодометрическим определением с применением в качестве индикатора раствора крахмала. Мышьяк (III) бромом количественно окисляется до мышьяка (V), сурьма (III) — до сурьмы (V), железо (II) — до железа (III). Сернистая кислота, тиосульфат натрия и сероводород окисляются бромом до серной кислоты и ее солей.

### § 148. Индикаторы в броматометрии

Бром можно заметить по его желтой окраске. Однако лучше применять специальные необратимые индикаторы, например азосоединения (метилловый оранжевый или метилловый красный). В точке эквивалентности вследствие разрушения бромом этих азосоединений наблюдается обесцвечивание раствора. Окисление этих индикаторов необратимо.

Окисление индикатора протекает быстрее в сильноокислом растворе и при нагревании. Можно применять индигосульфоновую кислоту (индигокармин) в виде ее натриевой или калиевой соли. Например, натриевая соль (синий мелкокристаллический порошок) имеет состав  $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$ . Ее структурная формула

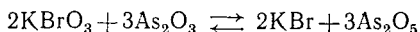


Синий раствор этого индикатора необратимо обесцвечивается бромом. В. Винклер предложил в качестве индикатора бесцветный четыреххлористый углерод  $CCl_4$ , к которому добавлены 2—3 капли раствора иода, не содержащего  $KI$ . Четыреххлористый углерод окрашивается в фиолетовый цвет. Если эту смесь прилить к титруемому раствору, который все время сильно перемешивается, то в точке эквивалентности раствор обесцвечивается вследствие образования монобромид иода  $IBr$ .

#### § 149. Примеры броматометрических определений

Для приготовления 0,1 н. раствора 2,7836 г (точная навеска) перекристаллизованного и высушенного при  $150^\circ C$   $KBrO_3$  растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 л. Бромат калия, как и бихромат калия, легко получить чистым перекристаллизацией из воды. Кристаллы сушат при  $150^\circ C$ .

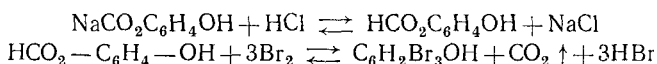
Раствор бромата калия, как и раствор бихромата калия, может быть сразу же приготовлен путем растворения точной навески его в заданном объеме воды. Этот раствор устойчив при хранении. Раствор бромата калия устанавливают по оксиду мышьяка (III), пользуясь необратимым индикатором 0,1%-ным раствором метилового оранжевого или 0,2%-ным раствором метилового красного. Раствор  $KBrO_3$  берут 0,1—0,01 н. Реакция протекает по уравнению



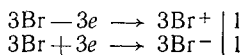
Реакция описана в 1893 г. венгерским ученым Гюори. Титруют при  $50—60^\circ C$  в присутствии большого количества 25%-ной  $HCl$ . В качестве индикаторов в броматометрии применяют также 0,1%-ные водные растворы органических красителей — бордо, хризоидина Р, нафтола черно-синего и хинолинового желтого.

**Определение салициловой кислоты  $C_7H_6O_3$  и ее солей.** Сущность метода состоит в прибавлении к анализируемому раствору бромлируемого органического соединения смеси  $KBrO_3$  и  $KBr$  в кислой среде. После того как смесь постоит и закончится бромирование, в раствор вносят твердый  $KI$  и хлороформ  $CHCl_3$ . Оттитровывают выделившийся иод раствором  $Na_2S_2O_3$ .

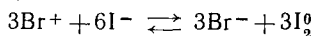
Для определения салицилата натрия (*Natrium salicylicum*, *Natrii salicylas*)  $C_6H_5O_3Na$  или  $NaCO_2C_6H_4OH$  отвешивают на аналитических весах около 0,2 г препарата (точная навеска), растворяют в 10 мл воды, раствор переносят количественно в мерную колбу на 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 20—25 мл (аликвотную часть) и помещают в колбу для титрования (лучше с притертой пробкой). Прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора  $KBrO_3$ , 1 г  $KBr$  и 5 мл разбавленной (1 : 2) или 4 н.  $HCl$ . После перемешивания дают смеси постоять 10 мин. Вносят 1 г  $KI$  и 2—3 мл хлороформа  $CHCl_3$ . Выделившийся иод титруют 0,1 раствором  $Na_2S_2O_3$ . Реакции протекают по уравнениям:



На 1 моль салициловой кислоты расходуется шесть атомов брома, из которых три замещают атомы водорода в ядре бензола, а три образуют бромистоводородную кислоту:



После этого идет реакция



Поэтому грамм-эквивалент салицилата натрия равен

$$\frac{160,11}{6} = 26,67 \text{ г.}$$

1 мл 0,1 н. раствора  $KBrO_3$  соответствует 2,667 мг  $NaCO_2C_6H_4OH$ . Броматометрический метод позволяет определить даже 2—4 мг салициловой кислоты с точностью до  $\pm 1\%$ , если только соблюдать точно кислотность раствора: 5 мл 5 н.  $HCl$  на 50 мл жидкости.

Таким же способом Государственная Фармакопея СССР (X изд.) рекомендует определять антифебрин, белый стрептоцид, гексилрезорцин, парахлорфенол, резорцин, тимол, фенол и др.

**Экстракционный метод отделения мышьяка от сурьмы.** При токсикологических исследованиях и других случаях бывает нужно перед броматометрическим определением мышьяка отделить его предварительно от сурьмы. Если мышьяк и сурьма находятся в высших степенях окисления (5+), то их восстанавливают до степени окисления 3+ сульфатом гидразина и затем экстрагируют бензолом. Обычно мышьяк может присутствовать в количестве от 0,5 мг до 6 мг в 10 мг смеси мышьяка и сурьмы (в виде окислов).

10 мл раствора помещают в делительную воронку на 100—200 мл. Приливают 20 мл соляной кислоты ( $d=1,19$ ). Соляно-кислый раствор встряхивают с 20 мл бензола 2 мин. Извлекается только мышьяк, сурьма остается в водном слое. Выливают нижний слой в колбу, а верхний (содержит мышьяк) — в другую колбу. Нижний (водный) слой вновь помещают в ту же делительную воронку. Опять извлекают чистым бензолом (20 мл) 2 мин. Первый и второй бензолные извле-

чения соединяют в делительной воронке и промывают 5 *мл* концентрированной соляной кислоты.

После отделения нижнего слоя (соляной кислоты) проводят процесс реэкстракции дистиллированной водой дважды по 2 *мин*, каждый раз сливая нижний слой в одну и ту же колбу (чистую) для титрования. Объем жидкости доводят дистиллированной водой до 50 *мл*. Добавляют 10 *мл* концентрированной кислоты; раствор нагревают на асбестовой сетке до кипения. Вносят 5 капель индикатора метилового красного (0,020 раствор). Титруют 0,002 *н*. раствором бромата калия до обесцвечивания индикатора (титруют параллельно с реактивами: 50 *мл* воды и 10 *мл* серной кислоты). Затраченное в последнем случае количество бромата калия учитывают в расчете данных анализа.

Проведенное экстрагирование позволяет разделить мышьяк (III) и сурьму (III), которая остается в водном первоначальном слое и не мешает титриметрически определить мышьяк.

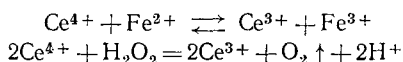
## § 150. Цериметрия

Цериметрия — метод анализа, основанный на титровании солями церия (IV), обычно  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$   $\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$ ;  $E_0 = +1,44$ .

Предложен Дж. Дж. Мартином в 1927 г.

В растворе существуют катионы  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $[\text{CeO}(\text{CeOH})]^{5+}$ . 0,1 н. раствор  $\text{Ce}(\text{IV})$  в серной кислоте 0,5—1,0 н. устойчив до 6 лет. Титр раствора церия (IV) устанавливают по оксалату натрия при 70—75° С или при комнатной температуре в присутствии катализатора — хлористого иода. Устанавливать титр можно по мышьяковистому ангидриду в присутствии хлорида иода  $\text{ICl}$  или тетрахлорида осмия  $\text{OsCl}_4$ .

Церием (IV) можно определять железо (II), перекись водорода в сернистой, сернистой, азотистой и уксусной средах:



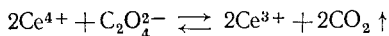
Церий (IV) не очень чувствителен к органическим веществам. Цериметрически определяют мышьяк (III), гексацианоферриат калия, иодид-ион, сурьму (III), олово (II), ванадий (IV) и др., органические кислоты (винную, лимонную, щавелевую), спирты, амины, фенолы, аминокислоты, углеводы, глицерин, глюкозу. Все вышеуказанные соединения окисляются стехиометрически при комнатной температуре или при нагревании. Карбоновые кислоты окисляются до воды, муравьиной кислоты и  $\text{CO}_2$ , аскорбиновая кислота — до дегидроаскорбиновой, фенолы и амины — до хинонов, производные гидразина — до азота. Титруют в кислом водном растворе, иногда нагревают до 45° С. В качестве индикатора применяют дифениламин, ферроин, дифенилбензидин (обратимые), метиловый красный, метиловый оранжевый (необратимые). Титруют также и потенциометрическим методом.

Как окислитель церий имеет ряд преимуществ перед перманганатом калия и бихроматом калия: 1) не возникают побочные индуцированные реакции; 2) не мешает  $\text{HCl}$ ; 3) титровать можно в сильноокислых растворах; 4) в качестве редокс-индикаторов можно применять метиленовую синь ( $E_0 = +0,36$  в) в присутствии хлористого иода как катализатора, дифениламин, дифенилбензидин в присутствии фосфорной кислоты. Лучший индикатор — фенилатраниловая кислота.

Приготовление рабочего раствора сульфата церия (IV). В стакан емкостью 500 мл помещают 10,108 г тетрагидрата сульфата церия (IV) и 14 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84). Перемешивают 2 мин. Помешивая в течение 5 мин, вливают 50 мл воды (если пренебречь этой предосторожностью, то при стоянии раствора выделится осадок солей смешанного состава). Добавляют еще 100 мл воды порциями по 50 мл, каждый раз перемешивая содержимое стакана 2 мин. Когда все растворится, раствор количественно перено-

сят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Установка нормальности раствора сульфата церия (IV) по оксалату натрия. Определение концентрации церия (IV) основано на реакции



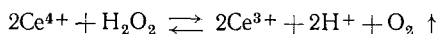
Взвешивают около 0,67 г оксалата натрия с точностью  $\pm 0,0002$  г. Навеску растворяют в воде в мерной колбе емкостью 100 мл. Доводят объем раствора водой до метки.

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 20 мл приготовленного раствора оксалата натрия, 20 мл 2 н. серной кислоты. Нагревают до 70° С (при более высокой температуре щавелевая кислота разлагается) и титруют раствором сульфата церия (IV) — порциями по 1—2 мл, каждый раз перемешивая до исчезновения желтой окраски. При окончании титрования раствор сульфата церия (IV) прибавляют по каплям до не исчезающего, по крайней мере 1—2 мин, бледного желтого окрашивания.

Проводят глухой опыт. Готовят раствор, содержащий 20 мл воды и 40 мл 2 н. серной кислоты. Титруют раствором сульфата церия (IV) до получения желтого окрашивания той же интенсивности. Затраченный объем  $V_1$  вычитают из результата титрования  $V_2$  раствора оксалата натрия. Нормальность раствора сульфата церия (IV):

$$N_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{(V_1 - V_2)_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}}$$

Определение перекиси водорода:



Анализируемый раствор перекиси водорода разбавляют в мерной колбе емкостью 100 мл водой до метки. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 20 мл полученного раствора, 100 мл воды, 10 мл концентрированной серной кислоты, каплю 0,025 М раствора ферроина (индикатор). Титруют раствором сульфата церия (IV) до изменения окраски из бледно-розовой в почти бесцветную. Количество перекиси водорода (в г) вычисляют по формуле

$$Q = \frac{N_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \cdot V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}$$

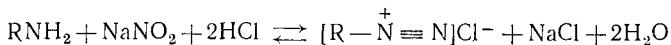
## § 151. Нитритометрия

Так называют титрование водным раствором нитрита натрия. Титруют первичные и вторичные амины, нитросоединения, переводя нитрогруппу в аминогруппу. Внешний индикатор — иодокрахмальная бумага, внутренние индикаторы — тропеолин 00, его смесь с метиленовым синим (2 : 1), с нейтральным красным (2 : 1). Также применяют потенциометрическое титрование на Pt-электроде.



Нитритометрически можно определять олово (II), железо (II), сурьму (III), мышьяковистый ангидрид. Нитрит-ион служит окислителем, восстанавливаясь до окиси азота. Применяют прямое титрование. Азотистая кислота сама не окисляет железа, но в присутствии комплексонов III (трилон Б) окисляет железо (II) в его комплексе с комплексомом III.

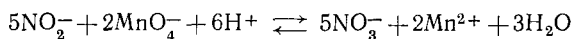
В диазотметрическом методе органические амины  $RNH_2$  можно перевести в диазосоединения:



Можно титровать сульфаниламидные препараты, аминокислоты ароматического ряда, ароматические диамины, фенацетин, осарсол, бигумаль, фолиевую кислоту, синтомицин, левомецин, препараты, содержащие сульфат-ион, медь, применяя различные реакции с нитритом натрия.

Приготовление рабочего раствора нитрита натрия. Около 1,72 г нитрита натрия ч. д. а. помещают в мерную колбу емкостью 250 мл. Растворяют в небольшом объеме воды. Доводят объем раствора водой до метки (раствор А).

Установка нормальности раствора нитрита натрия. Определение нитрита натрия основано на реакции

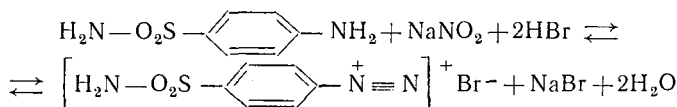


В мерную колбу на 100 мл вливают пипеткой 25 мл раствора А и разбавляют водой до метки (раствор Б). В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 20 мл раствора перманганата калия и 10 мл 2 н. серной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до 40° С. Медленно вносят пипеткой 10 мл раствора Б, перемешивая. Через 15—20 мин к полученному раствору добавляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия. Выдерживают в темноте 5 мин (колбу накрывают часовым стеклом), вливают 100 мл воды и титруют раствором тиосульфата натрия. Титруют до светло-желтой окраски. Добавляют 3 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до изменения окраски из синей в бесцветную.

Нормальность растворов нитрита натрия (раствор А) рассчитывают по формуле

$$N_{NaNO_2} = \frac{4(N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} - N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3})}{V_{NaNO_2} (p \cdot p \text{ Б})}$$

Определение белого стрептоцида:



Около 0,34 г белого стрептоцида (взвешивают с точностью  $\pm 0,0002$  г) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют в 20 мл 2 н. соляной кислоты. Добавляют 60 мл воды, 1 г бромид калия, 4 капли 0,1%-ного водного раствора тропеолина 00 и 2 капли

0,15%-ного водного раствора метиленового синего. Смесь титруют при 20—25° С раствором тиосульфата натрия (раствор А), приливая в начале титрования по 1—2 мл, а в конце (когда до достижения точки эквивалентности остается внести 0,5 мл) — по каплям, каждый раз перемешивая. Титрование заканчивают, когда от одной капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  наступает отчетливое изменение окраски из фиолетовой в голубую.

Грамм-эквивалент белого стрептоцида  $\mathcal{E} = \frac{172,20}{2} = 86,10$  г. Процентное содержание его

$$\% Q = \frac{N_{\text{NaNO}_2} \cdot V_{\text{NaNO}_2} \cdot \mathcal{E} \cdot 100}{m},$$

где  $m$  — навеска белого стрептоцида, г.

## § 152. Теория методов осаждения

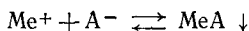
Методы осаждения основаны на образовании осадков малорастворимых веществ в ионных реакциях обмена. Они довольно широко применяются в количественном анализе фармацевтических препаратов.

При образовании осадков часто наблюдается адсорбция, что мешает точному установлению окончания титрования. Кроме того, выпадающий осадок затрудняет наблюдение за изменением окраски индикатора в процессе титрования. Не существует индикаторов, общих для всех методов осаждения. Чаще всего применяют титрование солями серебра — аргентометрию, в особенности раствором нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Титровать хлориды можно как в нейтральной, так и в кислой среде. В нейтральной среде применяют прямое титрование по методу Мора, в кислой — обратное титрование по методу Фольгарда.

Методы осаждения должны удовлетворять ряду условий. Вещество, выделяемое в осадок, должно быть практически нерастворимым (малорастворимым). Осадок должен выпадать быстро и полно, без образования пересыщенных растворов. Адсорбция и соосаждение не должны искажать результатов титрования. Необходимо точно устанавливать конечную точку титрования, практически совпадающую с точкой эквивалентности. Эти требования ограничивают применимость реакции осаждения в титриметрическом анализе.

Наиболее часто применяется аргентометрия, основанная на образовании малорастворимых хлоридов, бромидов и роданидов серебра. Используют также меркурометрию, основанную на осаждении малорастворимых солей ртути (I) — хлорида  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (каломель), бромида  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  и иодида  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Построение кривых титрования по методу осаждения основано на том же принципе, что и построение кривых титрования по методу нейтрализации.

Если два однозарядных иона образуют малорастворимое соединение, то выпадает осадок



Для насыщенного водного раствора соли  $\text{MeA}$ , не содержащего других солей с одноименными ионами,  $[\text{Me}^+] = [\text{A}^-]$ . Тогда, вводя коэффициент активности  $f$  для ионов соли, получим

$$[\text{Me}^+]^2 = [\text{A}^-]^2 = \frac{L_{\text{PMeA}}}{f^2}.$$

Если это выражение прологарифмировать, то получим

$$p[\text{Me}^+] = p[\text{A}^-] = \frac{pL_p}{2} + \lg f,$$

где

$$p[\text{Me}^+] = -\lg[\text{Me}^+] \quad \text{и} \quad p[\text{A}^-] = -\lg[\text{A}^-].$$

Вышеприведенные уравнения применимы только к раствору данной соли в чистой воде, не содержащей посторонних ионов. Если раствор содержит избыток одноименных ионов  $Me^+$  или  $A^-$ , то концентрацию другого иона вычисляют по уравнениям:

$$[Me^+] = \frac{L_{pMeA}}{[A^-]} \quad \text{и} \quad [A^-] = \frac{L_{pMeA}}{[Me^+]}$$

В аргентометрии встречается осаждение хлорида серебра  $AgCl$ , бромида серебра  $AgBr$  и иодида серебра  $AgI$ , которые различаются произведением растворимости:  $AgCl — 1,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $AgBr — 6,3 \cdot 10^{-13}$ ;  $AgI — 1,5 \cdot 10^{-16}$  (при  $25^\circ C$ ).

Если титровать 100 мл 0,01 н. раствором  $NaCl$  0,01 н. раствором  $AgNO_3$  и пренебречь некоторым изменением объема раствора при титровании, то в начальный момент, т. е. до прибавления  $AgNO_3$ , концентрация хлорид-иона в растворе будет 0,01 г·ион/л или  $[Cl^-] = 10^{-2}$  г·ион/л. Отсюда

$$pCl = -\lg[Cl^-] = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Таким образом, кривая титрования (рис. 73) должна начинаться в точке, соответствующей показателю концентрации, равному двум.

Рис. 73. Кривая титрования хлорида натрия нитратом серебра

Если к раствору  $NaCl$  прибавить 90 мл раствора  $AgNO_3$ , то  $[Cl^-] = 10^{-3}$  г·ион/л, т. е. уменьшится в 10 раз. Поэтому  $pCl = -\lg [Cl^-] = -\lg 10^{-3} = 3$ .

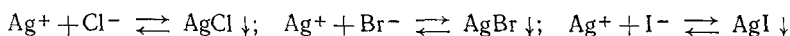
Так как концентрация катионов серебра

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}, \quad pAg = -\lg 10^{-8} = 8.$$

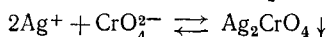
Так же можно найти все остальные точки на кривой титрования. В точке эквивалентности  $pCl^- = pAg^+ = 5$ , т. е. линия эквивалентности будет проходить на уровне ординаты  $y = 5$ .

По оси ординат при определении хлоридов откладывают 10 единиц показателя концентрации, при определении бромидов — 12 единиц и при определении иодидов — 16 единиц. Таким образом, чем меньше произведение растворимости осаждаемой соли, тем более растянута в направлении оси ординат кривая титрования соответствующей соли.

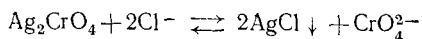
**Метод Мора.** Этот метод дает возможность проводить прямое определение хлоридов, бромидов и иодидов в их солях. Реакции идут по уравнениям:



Применение в качестве индикатора  $K_2CrO_4$  основано на реакции



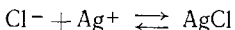
Хромат серебра может вступать в обменную реакцию с хлорид-ионами



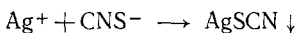
Поэтому не исчезающее розовое окрашивание, присущее осадку  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , появляется только после практически полного осаждения  $\text{AgCl}$ . Титруют 0,05—0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$ . Титр раствора  $\text{AgNO}_3$  устанавливают по чистому перекристаллизованному  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ .

Растворы титруют до появления первого слабого, но ясно заметного изменения окраски раствора из бесцветной в слабо-розовую. В некоторых случаях приходится анализировать смеси хлоридов, например,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Метод Фольгарда.** Индикатором служит раствор двойной соли железа (III) — железо-аммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , дающих с ионами  $\text{SCN}^-$  растворимый в воде роданид железа  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^0$ , окрашенный в интенсивно красный цвет. Сначала количественно осаждают хлорид-ионы добавлением избытка катиона серебра:



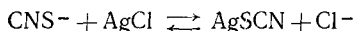
Затем избыток катиона серебра титруют роданид-ионом:



Таким образом, получаются две малорастворимые соли  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgSCN}$ , которые находятся в осадке в равновесии с раствором. Отношение произведений растворимости этих солей равно

$$\frac{L_{p\text{AgCl}}}{L_{p\text{AgSCN}}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{1,2 \cdot 10^{-13}} = 133,3.$$

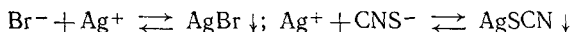
Когда все серебро оттитровано роданидом аммония, избыток роданид-иона вступит в реакцию с осадком хлорида серебра:



Эта реакция обратима, равновесие устанавливается при  $[\text{Cl}^-]: [\text{SCN}^-] = 133,3$ , когда практически весь избыток роданид-иона вступает в реакцию. В результате конечная точка титрования будет нерезкой. Это затруднение не возникает при титровании бромидов по методу Фольгарда, так как  $L_{p\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ , т. е. меньше, чем  $L_{p\text{AgSCN}}$ . Поэтому отношение

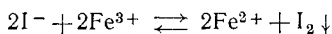
$$\frac{L_{p\text{AgSCN}}}{L_{p\text{AgBr}}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{7,7 \cdot 10^{-13}} = 1,56 \approx 2,$$

т.е. осадок  $\text{AgSCN}$  в 1,5—2 раза более растворим, чем осадок  $\text{AgBr}$ . Сначала выпадает осадок  $\text{AgBr}$ , затем  $\text{AgSCN}$ :

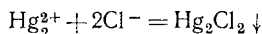


Затруднения, которые возникают при титровании хлоридов, в этом случае отсутствуют, и конечная точка титрования устанавливается четко и правильно.

Иодиды можно еще точнее титровать по методу Фольгарда, так как  $L_{\text{FeI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$ . Однако нельзя пользоваться ионом железа (III) в качестве индикатора, так как иодиды восстанавливают его до катиона железа (II):



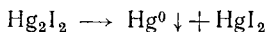
**Меркурометрия** — метод анализа, в котором титрование хлорид- или бромид-ионов производят раствором нитрата закиси ртути  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ :



Преимущество метода в том, что титровать можно в сильноокислых, мутных и окрашенных средах. Кроме хлоридов и бромидов, можно также косвенно определять соли железа (II).

Метод меркурометрии основан на образовании малорастворимых осадков солей ртути (I). Он разработан Н. Б. Щиголь в 1936 г. Комплексный катион  $\text{Hg}_2^{2+}$  имеет строение  $[\text{Hg}^{2+}(\text{Hg}^0)]^{2+}$ , т. е. содержит ион  $\text{Hg}^{2+}$  и атом металлической ртути. Титруют 0,1 н. раствором нитрата ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , титр которого устанавливают по  $\text{NaCl}$ . В раствор, приготовленный из  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , добавляют азотную кислоту (до концентрации 0,2 М) и затем металлическую ртуть, чтобы восстановить (как возможную примесь) катионы ртути (II). Полученный раствор нитрата закиси ртути хранят в склянках из темного стекла. По сравнению с раствором  $\text{AgNO}_3$  раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  имеет некоторые преимущества. При хранении в течение года концентрация раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  практически не изменяется. Раствор может без разложения длительно соприкасаться с резиновыми трубками и пробками. Его можно фильтровать через бумажный фильтр.

Разработаны методы меркурометрического определения хлорид-иона в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов, а также катионов 3-й аналитической группы и меди (II). Не мешают карбонаты, ацетаты, нитраты, фосфаты, хлораты. Мешают оксалаты, хроматы, бихроматы и перманганаты. Меркурометрически можно определить хлорат-ион  $\text{ClO}_3^-$ , восстанавливая его до хлорид-иона; нельзя определять иодид-ион вследствие разложения иодида ртути (I):



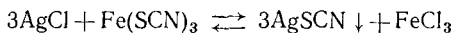
Аргентометрические методы Мора и Фольгарда имеют недостатки, ограничивающие их применение. В методе Мора титруемый раствор должен быть нейтральным, определение нельзя производить в кислых или щелочных средах. Избыток применяемого индикатора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  вследствие собственной желтой окраски мешает четко заметить окончание титрования. Определению по методу Мора мешают карбонаты, цианиды, роданиды, сульфиды, тиосульфаты, фосфаты и арсенаты, образующие осадки с  $\text{AgNO}_3$ . Мешают органические соединения, такие, как уротропин, восстанавливающие раствор  $\text{AgNO}_3$ , и соединения, образующие комплексы с  $\text{AgNO}_3$ . Мешают катионы бария и свинца (II) вследствие образования осадков хроматов  $\text{BaCrO}_4$  и  $\text{PbCrO}_4$ . По методу Мора иодид определяется неточно, так как желтая

окраска  $\text{AgI}$  мешает установлению конечной точки титрования по индикатору  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Недостатки метода Мора были в основном устранены в методе Фольгарда. Однако последний имеет свои недостатки. Определение хлорида по этому методу недостаточно точно, так как растворимость  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgSCN}$  различна:

$$L_{p\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}; \quad L_{p\text{AgSCN}} = 1,2 \cdot 10^{-12}.$$

Поэтому идет реакция



Были предложены варианты метода Фольгарда, например с введением дополнительных приемов:

а) удаление  $\text{AgCl}$  фильтрованием, что предупреждает образование  $\text{AgSCN}$ ;

б) нагревание раствора перед титрованием для уплотнения осадка  $\text{AgCl}$ ;

в) добавление хлороформа, сероуглерода или углеводов для свертывания осадка  $\text{AgCl}$  и его адсорбции на границе раздела воды и органической жидкости, что предохраняет осадок от действия роданида аммония; для этой цели также применяют нитрофенол, амиловый, октиловый или бензиловый спирт, циклогексан  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Определение роданида по Фольгарду неточно, так как  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  частично поглощается осадком  $\text{AgSCN}$ . Поэтому применяют избыток  $\text{AgNO}_3$ , затем вводят индикатор и оттитровывают избыток  $\text{AgNO}_3$  раствором роданида калия.

Присутствие концентрированной азотной кислоты ослабляет окраску роданида железа. Кроме того, повышение температуры выше  $25^\circ\text{C}$  ослабляет окраску и уменьшает чувствительность. Азотная кислота и окислы азота дают красное соединение с роданистоводородной кислотой, вследствие чего окрашивание наступает раньше точки эквивалентности, что мешает титрованию.

Мешают антипирин, диуретин, салицилат натрия и другие вещества, образующие ярко окрашенные продукты в процессе титрования.

### § 153. Индикаторы в методах осаждения

В методах осаждения применяют разнообразные индикаторы. Важнейшие из них можно подразделить на четыре группы:

1. Индикатор метода Гей-Люссака (прямое титрование). Окончание титрования устанавливают по прекращению образования осадка. Титруемый раствор перед прибавлением новой порции реагента каждый раз осветляют путем перемешивания (встряхивания) и отстаивания или фильтрования жидкости. Очень точные определения возможны в том случае, если концентрации, кислотность и температура растворов одинаковы как при выполнении анализов, так и при установке титра раствора хлорида натрия по чистому металлическому серебру.



2. Индикатор метода Мора (прямое титрование). Индикатором служит раствор хромата калия  $K_2CrO_4$ , проверенный на отсутствие хлоридов. В конце титрования изменяется окраска раствора из лимонно-желтой в слабую красно-оранжевую. Сам осадок хромата серебра  $Ag_2CrO_4$  кирпично-красный. Однако эту окраску можно наблюдать в сильно перетитрованном растворе. В действительности нужно титровать только до ясно заметной перемены лимонно-желтой окраски в слабо-розовую. Чтобы точно зарегистрировать изменение окраски, пользуются для сравнения раствором-свидетелем.

Ошибка титрования прежде всего зависит от чувствительности индикатора к ионам серебра. Эту величину можно рассчитать по произведениям растворимостей хромата и хлорида серебра.

Наилучшие результаты титрования получают, вводя  $K_2CrO_4$  в концентрации  $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$  г. моль/л, что соответствует прибавлению 1—2 мл 5%-ного раствора  $K_2CrO_4$  на 100 мл титруемого раствора. Концентрация катионов серебра в титруемом растворе теоретически должна превысить  $2 \cdot 10^{-5}$  г. ион/л. Чувствительность индикатора, найденная опытным путем, соответствует концентрации  $AgNO_3$   $3 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}$  г. моль/л, что отвечает показателю концентрации  $pAg = 4,5 - 4,4$ . В присутствии осадка чувствительность индикатора практически сохраняется. Концентрацию хлорид-ионов в растворе вычисляют по формуле

$$[Cl^-] = \frac{L_{pAgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ г. ион/л; } pCl = 5,3.$$

Таким образом, выпадение  $Ag_2CrO_4$  начинается только после практически полного осаждения хлорид-ионов в виде  $AgCl$ . Величина  $pCl$  5,3 лежит в области скачка на кривой титрования, которая простирается от  $pCl$  4 до  $pCl$  6. Это показывает, что  $K_2CrO_4$  позволяет достаточно точно отметить положение точки эквивалентности на кривой титрования.

Чувствительность индикатора по отношению к катионам серебра зависит еще от способа наблюдения за появлением розовой окраски, концентрации хромата, pH раствора и присутствия посторонних солей. При  $20^\circ C$  чувствительность хромата  $3 \cdot 10^{-5}$ , при  $80^\circ C$   $2 \cdot 10^{-4}$ . Величина pH раствора меняется от 6,3 до 10,5. Раствор должен быть бесцветным по тимолфталейну. Если анализируемый раствор имеет кислую реакцию, то его перед титрованием нейтрализуют небольшим избытком тетрабората натрия, гидрокарбоната натрия или калия, окисью магния или карбонатом кальция. Все эти реактивы должны быть проверены на отсутствие хлорид-иона. Нельзя пользоваться для нейтрализации карбонатами натрия и калия, так как даже малая концентрация карбонат-ионов может вызвать осаждение карбоната серебра при последующем титровании раствора.

На чувствительность индикатора не влияет присутствие гидроборатов, гидрокарбонатов, ацетатов, нитратов и сульфатов щелочных металлов. Мешают фториды, фосфаты, сульфиды, сульфаты и арсенаты. Сероводород можно удалить кипячением или осаждением ацетатом цинка, а сульфиты можно окислить до сульфатов. Соли аммония и

сильных кислот не влияют на чувствительность индикатора. Однако в присутствии аммонийных солей рН должен быть от 6,5 до 7,2.

3. Индикаторы метода Фаянса — Ходакова (прямое титрование). В 1923 г. К. Фаянс предложил адсорбционные индикаторы. В 1927 г. Ю. В. Ходаков подробно рассмотрел механизм титрования с адсорбционными индикаторами. При адсорбционном индикаторе типа флуоресцеина и эозина деформация анионов красителя вызывает изменение окраски раствора. Эти красители применяют как индикаторы на катион серебра, адсорбируемый на поверхности частиц галогенида серебра. Необходимое условие для изменения окраски — присутствие коллоидных частиц галогенида серебра. Органический краситель может применяться как адсорбционный индикатор в том случае, если он заметно адсорбируется осадком вблизи точки эквивалентности. Поэтому, например, эозин можно применять как адсорбционный индикатор при титровании бромидов, иодидов и роданидов, однако нельзя применять при титровании хлоридов. Хлорид-ионы адсорбируются на поверхности хлорида серебра значительно меньше, чем эозин, поэтому окраска эозина изменяется в самом начале титрования хлоридов.

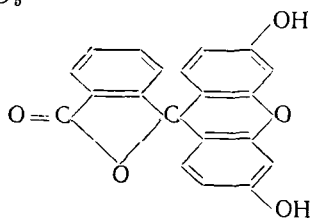
Бромид-, иодид- и роданид-ионы адсорбируются соответствующими осадками солей серебра значительно сильнее, чем хлорид-ионы, и могут быть вытеснены эозином с поверхности осадка только вблизи точки эквивалентности.

Хлориды можно титровать, применяя флуоресцеин. В начале титрования флуоресцеин сообщает раствору желто-зеленую окраску, которая сохраняется до точки эквивалентности. Пока в растворе находится избыток хлорид-ионов, флуоресцеин не изменяет окраски, так как его анионы не адсорбируются на отрицательно заряженных частицах осадка  $\text{AgCl}$ , т. е. не вытесняют хлорид-ионов с поверхности частиц. По достижении точки эквивалентности осадок адсорбирует ионы серебра и приобретает положительный заряд. Анионы флуоресцеина сорбируются на поверхности положительно заряженных частиц  $\text{AgCl}$ . Электростатическое поле сильно деформирует анионы флуоресцеина и поверхность осадка окрашивается в ярко-розовый цвет. Необходимо прибавлять возможно меньше индикатора, чтобы желто-зеленая окраска неадсорбированных его частиц не накладывалась на розовую окраску адсорбционного соединения.

При титровании бромидов, иодидов и роданидов раствор, содержащий эозин, имеет в начале титрования розовую окраску. Вблизи точки эквивалентности раствор приобретает красно-фиолетовую окраску.

Адсорбционные индикаторы обратимы; окраску содержащего их раствора можно изменять по желанию в том или другом направлении. Растворов-свидетелей применять нельзя, так как скоагулированный осадок быстро разлагается на свету (краситель повышает его светочувствительность). Адсорбционные индикаторы обеспечивают очень точные результаты при определении хлоридов, бромидов, иодидов и роданидов. Ошибка титрования настолько мала, что практически ею можно пренебречь.

## Флуоресцеин $C_{20}H_{12}O_5$

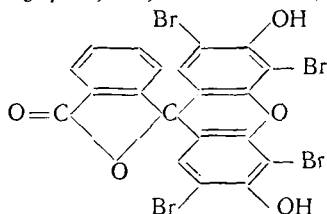


Слабая кислота,  $K_{\text{дисс}} = 10^{-8}$ . Желтовато-красный кристаллический порошок. Адсорбционный и флуоресцентный индикатор. Растворяется при нагревании в спирте, ацетоне, уксусной кислоте, а также в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов; плохо растворим в воде. Применяют 0,1—0,2%-ный раствор в 70—96%-ном этиловом спирте и 0,1—0,2%-ный водный раствор. Индикатором служит также двунатриевая соль флуоресцеина (урапин).

Окраска индикатора в растворе меняется из желто-зеленой в розовую. Хорошо растворим в воде и плохо в этиловом спирте. На 20 мл 0,1 н. раствора галогенида вносят от 2 до 12 капель раствора индикатора. Процесс коагуляции осадка зависит от концентрации растворенных веществ. Например, при титровании 0,1 н. растворов коагуляция наступает при 99%-ном оттитровании растворов, а в разбавленных растворах коагуляция и перемена окраски индикатора практически совпадают.

Резкость изменения окраски флуоресцеина можно повысить, добавляя 5 мл 1%-ного раствора декстрина или крахмала (защитный коллоид, замедляющий коагуляцию осадка), не содержащего хлоридов. В этом случае резкое изменение окраски индикатора наблюдается во всем объеме титруемого раствора. Титровать с флуоресцеином рекомендуется при pH 7—10.

Эозин (тетрабромфлуоресцеин)  $C_{20}H_6O_5Br_4 \cdot 2,5H_2O$

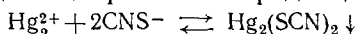


Значительно более сильная кислота, чем флуоресцеин. Желтовато-оранжевый кристаллический порошок. Не растворим в воде, мало растворим в этиловом спирте. Растворим в растворах щелочей, аммиака и карбонатов щелочных металлов (розовые растворы). В концентрированной серной кислоте растворяется, придавая ей оранжевую окраску. Образует натриевую, калиевую и аммониевые соли — красные кристаллические порошки, растворимые в воде: например, эозинат калия  $C_{20}H_6O_5Br_4K_2 \cdot 5H_2O$  — адсорбционный индикатор. Применяют 0,5%-ный водный раствор эозината калия. Титруют при pH 1—7. Окраска индикатора в растворе меняется из розовой в красно-фиолетовую.

Применяются и другие адсорбционные индикаторы, например, эритрозин, кислый фиолетовый, родамин 6Ж, метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый, ализарин С.

Важное условие применения органического красителя в качестве адсорбционного индикатора состоит в том, чтобы осадок не окрашивался до достижения точки эквивалентности. Если индикатор адсорбируется сильнее определяемого иона, то индикатор неприменим.

В меркурометрии в качестве индикатора применяют раствор роданида железа (III)  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^0$ . По исследованиям А. К. Бабко, коричневато-розовая окраска раствора обуславливается образованием роданидного комплекса железа (III)  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . Действие этого индикатора основано на обесцвечивании роданида железа (III) избытком комплексных катионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  (меркуро-ионы) с образованием белого осадка малодиссоциированного роданида ртути (I):



Пользуясь этим индикатором, контрольным опытом устанавливают, сколько раствора нитрата ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  затрачено на реакцию с индикатором. Затраченный на индикатор объем раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  вычитают из объема, затраченного на титрование анализируемого раствора хлорида.

Для приготовления индикатора смешивают 1 мл 0,05 н. раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  с 2—3 мл 5%-ного нитрата железа (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  или сульфата железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Все реактивы должны быть проверены на содержание хлоридов.

4. Индикатор метода Фольгарда (обратное титрование). В качестве индикатора применяют 40%-ный раствор железо-аммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . На каждые 100 мл титруемой жидкости вносят 1—2 мл индикатора. Кислотность раствора мало влияет на чувствительность индикатора, однако она должна соответствовать не меньше чем 0,3 н.  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Индикатор позволяет обнаружить роданид-ион в концентрации  $10^{-5}$  г-ион/л. Можно заметить прибавление 0,1 мл 0,01 н. раствора роданида на 100 мл титруемого раствора. Ошибка определения  $\pm 0,01\%$ . При титровании 0,1 н. раствором ошибкой титрования можно пренебречь.

Для приготовления индикатора растворяют, нагревая, 42 г железо-аммонийных квасцов в 100 мл воды. Полученный раствор охлаждают и фильтруют. К фильтрату приливают 3—5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,4$ ). Для предупреждения гидролиза соли  $\text{Fe}^{3+}$  к анализируемому раствору перед его титрованием рекомендуется добавлять 5—6 мл 6 н.  $\text{HNO}_3$ . На каждое титрование берут 2—3 мл индикатора.

### **§ 154. Примеры аргентометрических и меркурометрических определений**

**Приготовление раствора нитрата серебра и определение его концентрации.** Нитрат серебра можно получить в очень чистом виде перекристаллизацией. Маточный раствор следует фильтровать через стеклянный фильтр и не пользоваться фильтровальной бумагой, восстанавливающей  $\text{AgNO}_3$ . Перекристаллизованную соль высушивают при

110° С и затем нагревают 15 мин при 220—250° С, чтобы удалить окклюзированную воду. Высушенная соль не гигроскопична, ее сохраняют в банке с притертой стеклянной пробкой. Для получения 0,1 н. раствора растворяют 17,0 г перекристаллизованной соли в дистиллированной воде в литровой колбе. Доводят раствор до метки и перемешивают. Концентрацию раствора  $\text{AgNO}_3$  устанавливают по  $\text{NaCl}$ .

Чистый  $\text{NaCl}$  готовят, осаждая его из насыщенного профильтрованного раствора концентрированной соляной кислотой. Мелкие кристаллы отсасывают, промывают водой, сушат при 270° С, растирают в порошок и нагревают при 500—600° С в электропечи до постоянной массы.

0,1 н. раствора  $\text{NaCl}$  готовят так. Точно отвешивают требуемое количество соли, необходимое для получения 1 л раствора. Переносят в мерную колбу на 1 л. Растворяют в дистиллированной воде. Доводят водой до метки и перемешивают.

Берут пипеткой 25 мл раствора  $\text{NaCl}$ , переносят в коническую колбу для титрования, вносят 1 мл 5%-ного раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и титруют из бюретки раствором  $\text{AgNO}_3$ , концентрацию которого хотят определить. Раствор при титровании перемешивают. Заканчивают титрование, когда взмученный в жидкости осадок приобретает слегка красноватый оттенок. Титруют три раза. Берут средний результат.

**Определение хлоридов.** Отвешивают на аналитических весах 1—2 г  $\text{NaCl}$  (точная навеска), количественно переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл раствора в колбу для титрования на 250 мл и разбавляют водой до 100 мл. Вносят 1—2 мл 5%-ного раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Титруют 0,05—0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления слабо-розового окрашивания осадка, сравнивая окраску с раствором-свидетелем, который готовят заранее. Титруют три раза и берут среднее. Раствор должен быть нейтральным, так как в кислой среде  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  переходит в  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и осадок не образуется. Раствор нейтрализуют в случае необходимости гидрокарбонатом натрия  $\text{NaHCO}_3$ .

Пример. Отвесили 2,0453 г препарата  $\text{NaCl}$  и растворили в мерной колбе на 250 мл. На 25 мл раствора пошло 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  при трех титрованиях (в мл): 34,80; 34,70; 34,75. Среднее 34,75 мл. В глухом опыте израсходовали 0,20 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ . Сколько процентов  $\text{NaCl}$  в препарате?

На титрование 25 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  пошло  $34,75 - 0,20 = 34,55$  мл  $\text{AgNO}_3$ .

$$\% \text{NaCl} = \frac{34,55 \cdot 0,005844 \cdot 250 \cdot 100}{2,0453 \cdot 25} = 98,79\%,$$

где 0,005844 — титр 0,1 н. раствора  $\text{NaCl}$ .

**Определение иодидов по Фольгарду.** Государственная Фармакопея (X изд.) рекомендует методом Фольгарда определять хлориды и иодиды. При титровании индикатор (железо-аммонийные квасцы) прибавляют только после осаждения всех иодид-ионов избытком соли серебра. Если этого не предусмотреть, то железо (III) окисляет иодид-ион до свободного иода. Определение иодидов по методу Фольгарда дает точные результаты.

На аналитических весах отвешивают 0,2—0,6 г KI или NaI (точная навеска), высушенного при 100—120° С до постоянной массы. Переносят количественно в мерную колбу на 200 мл, разбавляют водой до метки. Перемешивают. Отбирают пипеткой 20—25 мл раствора в коническую колбу для титрования. Добавляют из бюретки 40 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  и 2 мл 32%-ной  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,2$ ). Сильно перемешивают, чтобы получить хорошо коагулирующий мелкоизмельченный осадок AgI. При этом весь иод выделяется в виде иодида серебра. Затем вносят 5 мл насыщенного на холоду раствора железо-аммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Когда жидкость над осадком станет прозрачной, титруют 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или  $\text{KSCN}$ , прибавляя его по каплям, пока после сильного перемешивания раствор не станет слегка желтовато-розовым.

1 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  соответствует 14,99 мг NaI и 16,60 мг KI. Препараты должны содержать не менее 99% этих солей.

**Полумикроопределение хлоридов прямым титрованием с применением адсорбционного индикатора флуоресцеина  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (метод Фаянса).** Отвешивают на аналитических весах 0,1 г препарата NaCl (точная навеска). Количественно переносят в мерную колбу 100 мл. Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят объем до метки и перемешивают. Отбирают полумикропипеткой 2—3 мл полученного раствора в коническую полумикроколбу для титрования емкостью 10 мл. Раствор должен быть нейтральным или слабощелочным. К раствору приливают 0,1 мл 0,1%-ного раствора флуоресцеина в 70%-ном этиловом спирте. Затем титруют из микробюретки 0,02 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  до изменения желто-зеленого оттенка в розовый цвет.

**Меркурометрическое определение хлоридов.** Отвешивают на аналитических весах 0,3 г препарата NaCl (точная навеска). Количественно переносят в мерную колбу на 100 мл и растворяют в небольшом количестве воды. Разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл раствора в коническую колбу на 150—200 мл. Приливают 5 мл 25%-ной  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,15$ ) и 0,5 мл 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида (выдержанного несколько дней). Титруют 0,1 н. раствором нитрата ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  до перехода окраски индикатора из голубой в сине-фиолетовую. После введения раствора индикатора в титруемый раствор вначале суспензия каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  остается белой. При дальнейшем титровании она окрашивается в голубоватый цвет. В точке эквивалентности резко изменяется окраска в сине-фиолетовую.

Результаты первого титрования ориентировочные, так как при введении индикатора в начале титрования изменение окраски в точке эквивалентности не резкое. Отмечают по бюретке затраченное количество раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . При повторных титрованиях, не доходя на 1—2 мл до точки эквивалентности, добавляют индикатор. Продолжают титрование, приливая раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  по каплям, каждый раз перемешивая. Заканчивают титрование при появлении сине-фиолетовой окраски от одной добавленной капли раствора соли ртути.



1 мл 0,1 н. раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  соответствует 5,844 мг  $\text{NaCl}$ .  
Содержание хлорида натрия (в процентах)

$$\% \text{NaCl} = \frac{V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot 0,005844 \cdot 100 \cdot 100}{m_{\text{NaCl}} \cdot 25}$$

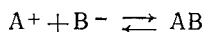
**Подготовка реагентов.** 1. 25%-ный раствор  $\text{HNO}_3$  х. ч. ( $d=1,15$ ) не должен содержать окислов азота. Для этого к неразбавленной азотной кислоте приливают по каплям, перемешивая, 5%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$  до исчезающей слабо-розовой окраски. Последнюю устраниют, приливая по каплям 3%-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

2. 0,1 н. раствор нитрата ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  готовят, растворяя 14 г бесцветного кристаллического препарата ч. д. а. в смеси 0,5 л дистиллированной воды и 10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d=1,15$ ). Сохраняют в склянке коричневого стекла, на дно которой помещают несколько капель металлической ртути. Титр раствора устанавливают через 1—2 дня после приготовления по точной навеске  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$  х. ч., предварительно прокаленного до постоянной массы при  $500\text{—}600^\circ\text{C}$ .

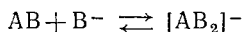
3. 1%-ный спиртовой раствор дифенилкарбазида применяют через 2—3 дня после его приготовления.

## § 155. Комплексометрия

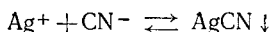
Применение комплексных соединений в титриметрическом анализе имеет ряд особенностей. Например, если реакция осаждения



и полученный осадок растворится в избытке осадителя



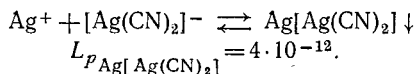
то нельзя титровать до прекращения выделения осадка. Такой случай наблюдается при осаждении цианида серебра:



Осадок  $\text{AgCN}$  растворяется в избытке цианида калия. Константа нестойкости цианидного комплекса серебра

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]} = 10^{-21}.$$

Комплексный анион  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , взаимодействуя с избытком катиона  $\text{Ag}^+$ , выпадает в осадок:



Если к избытку  $\text{KCN}$  приливать раствор  $\text{AgNO}_3$ , то вначале образуется растворимая комплексная соль  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . После того как возникнет равенство

$$[\text{Ag}^+] = \frac{L_{\text{P Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]}}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-},$$



дальнейшее прибавление раствора  $\text{AgNO}_3$  вызовет выпадение осадка. Затем концентрация катионов серебра в растворе сохраняется постоянной до прекращения выпадения осадка. Потом  $[\text{Ag}^+]$  вновь начнет возрастать. Если титруют 0,1 н. раствор  $\text{KCN}$ , то

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{0,1}{2} = 5 \cdot 10^{-2},$$

так как на каждый катион серебра расходуется два цианид-иона. Таким образом, выпадение осадка начнется, когда

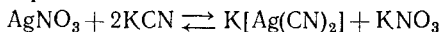
$$[\text{Ag}^+] = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-2}} = 8 \cdot 10^{-11}; \text{pAg } 10,1.$$

Поэтому кривая титрования раствора  $\text{KCN}$  раствором  $\text{AgNO}_3$  (рис. 74) имеет особый вид и не похожа на кривую титрования раствора  $\text{KCl}$ . На рисунке изображена только часть кривой титрования вблизи точки эквивалентности. По константе нестойкости можно вычислить концентрацию цианид-ионов ( $x$ ) в начале образования осадка:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{8 \cdot 10^{-11} x^2}{(5 \cdot 10^{-2} - x)} = 10^{-21},$$

$$x = \sqrt{\frac{10^{-21} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-11}}} \approx 10^{-6}.$$

Малая константа нестойкости показывает, что образующийся комплекс очень прочен. Действительно, в присутствии цианид-иона не вступают в реакцию с катионом серебра ион галогена и роданид-ион. На реакции



основано определение цианидов по методу Либиха в горькоминдальной воде.

В нейтральной и слабощелочной среде мешает аммиак, так как образует комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Ц. Р. Дениже улучшил метод Либиха, предложив в качестве индикатора  $\text{KI}$  и проводя титрование прямо в аммиачном растворе. На 100 мл раствора нужно брать 5—8 мл 6 н. раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Если константа нестойкости комплексного соединения превышает произведение растворимости малорастворимого вещества, то такая соль может выпасть в осадок. Такой случай наблюдается с иодидом ртути (II)  $\text{HgI}_2$  при образовании комплексной соли  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ : конец титрования наступает раньше точки эквивалентности.

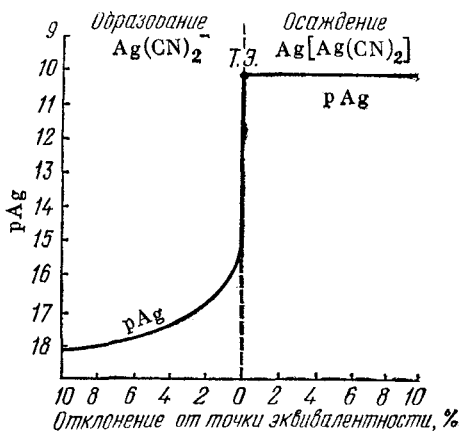


Рис. 74. Кривая титрования цианида калия нитратом серебра

## § 156. Комплексонометрия

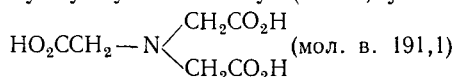
В 1945 г. швейцарский ученый Г. Шварценбах предложил новые органические реагенты — комплексоны — полиаминокислоты. Комплексоны образуют прочные, растворимые в воде внутрикомплексные соединения с катионами различных металлов. Простейший комплексон — иминодиуксусная кислота. Комплексоны образуют многочисленные и прочные внутрикомплексные соединения с катионами различных металлов. Эти соединения первоначально были рекомендованы для умягчения воды (уменьшение жесткости).

Шварценбах сформулировал условия применения реакций комплексообразования в количественном анализе: реакции должны протекать быстро, стехиометрически и количественно.

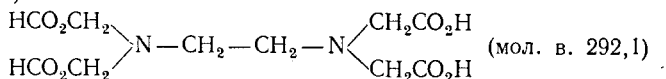
Хелатный эффект повышается с увеличением числа хелатных колец, приходящихся на одну молекулу лиганда. Например, анион ЭДТА образует пятичленные кольца (включающие ион металла) при участии карбоксильной группы и атомов азота. Оба атома азота — доноры электронных пар. Применение полидентатных лигандов повышает устойчивость внутрикомплексного соединения (по сравнению с простыми лигандами, например молекулами аммиака в аммиачных комплексах металлов). ЭДТА действует как гексадентатный лиганд (занимает 6 координационных мест). Шварценбах, кроме комплексонов как титрантов, предложил новый вид индикаторов-металлоиндикаторов — веществ, реагирующих на изменение активности ионов металлов в растворе, подобно тому, как кислотно-основные индикаторы реагируют на изменение активности водородных ионов. Таким индикатором является, например, мурексид.

Комплексоны вступают в реакции с катионами многих металлов в соотношении 1 : 1, образуя малодиссоциирующие растворимые в воде комплексы. Комплексонометрическое титрование позволяет значительно сократить продолжительность анализа. Оно очень простое и точное. По Государственной Фармакопее (X изд.), анализ  $MgSO_4$  проводят комплексонометрически за несколько минут. В Государственной фармакопее имеется специальный раздел по комплексонометрии.

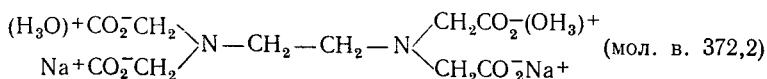
Наиболее простое строение у комплексона I, представляющего собой нитрилотриуксусную кислоту (НТА, условно  $X_3X$ ):



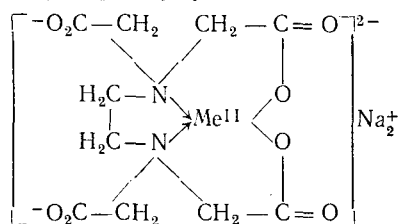
Комплексон II — этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, условно  $H_4Y$ )



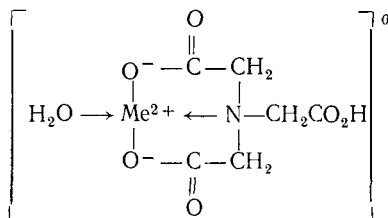
Комплексон III — дигидрат двуназатривой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (условно  $Na_2H_2Y$ ):



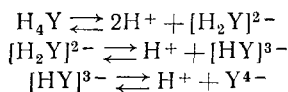
Внутрикомплексные ионы, образуемые комплексоном III с ионами  $\text{Me}^{2+}$ , имеют структурную формулу



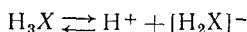
Комплексон I образует с  $\text{Me}^{2+}$  внутрикомплексный анион строения



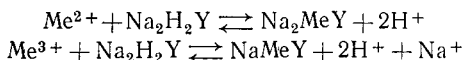
Комплексоны II и III — сильные органические кислоты и диссоциируют по схемам:



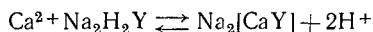
Диссоциация комплексона I



Схематически взаимодействие двух- и трехзарядных катионов с комплексоном III выражаются уравнениями:



Катионы кальция связываются с комплексоном III по уравнению



Катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  образуют с комплексоном I в кислой и нейтральной средах соединения  $\text{H}[\text{Me}^{2+}\text{X}^{3-}]$ ,  $[\text{Me}^{3+}\text{X}^{3-}]$ .

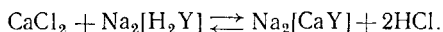
При взаимодействии катионов металлов с молекулами комплексона II образуются внутрикомплексные анионы  $[\text{Me}^{2+}\text{Y}]^{2-}$  и  $[\text{Me}^{3+}\text{Y}]^-$ . Их константы нестойкости

$$\frac{[\text{Me}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{MeY}^{2-}]}; \quad \frac{[\text{Me}^{3+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{MeY}^-]}.$$

Эти константы очень малы, что указывает на большую прочность комплексов. Например, константа нестойкости комплексов магниевого  $10^{-8,69}$ ,  $\text{p}K=8,69$ ; кальциевого  $10^{-10,59}$ ,  $\text{p}K=10,59$  (при  $20^\circ\text{C}$  в присутствии 0,1 н. раствора  $\text{KCl}$ ). На устойчивость этих внутрикомплекс-

ных ионов мало влияют температура и органические растворители. Более заметно влияние нейтральных солей и pH раствора.

Комплексонометрическое титрование можно проводить различно (рис. 75). Это может быть титрование, основанное на изменении pH, титрование (как прямое, так и обратное) путем вытеснения одного катиона другим. Пример титрования, основанного на изменении pH раствора, — реакция между  $\text{CaCl}_2$  и комплексом III:



Освобождающуюся соляную кислоту оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH по индикатору метиловому красному или смешанному индикатору метиловому красному + бромкрезоловому зеленому.

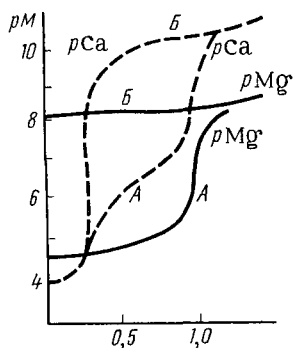


Рис. 75. Кривые титрования раствором комплексона:

А — титрование без осаждения гидрата окиси магния; Б — титрование для случая осаждения гидрата окиси магния

Различные способы комплексонометрического титрования могут быть следующими: прямое, обратное, по методу вытеснения и др.

Прямое титрование проводят так. В бюретку наливают титрованный раствор ЭДТА, в колбу для титрования — раствор, содержащий ион металла. Последний перед титрованием доводят до определенного значения pH (например, до 10) аммиачным буферным раствором. Значение pH при титровании должно быть больше 7. Но это может вызвать выпадение гидроокисей металлов. Для предупреждения применяют аммиачный буфер (для никеля, меди, цинка и кадмия) и еще добавляют тартраты или цитраты (для марганца и свинца). Так как в точке эквивалентности концентрация определяемого иона резко

уменьшается, то эту точку нужно фиксировать по изменению окраски индикатора, образующего окрашенное внутрикомплексное соединение с катионом металла. Индикатор реагирует на изменение показателя концентрации иона металла  $p\text{Me}$  аналогично тому, как pH-индикатор реагирует на изменение pH. Затем титруют раствором комплексона III до тех пор, пока все катионы металла из комплекса с металло-индикатором не перейдут в комплексонат, что сопровождается изменением окраски раствора в конечной точке. Этим методом определяют магний, кальций, стронций, барий, марганец (II), железо (II), кобальт (II), никель (II), медь (II), цинк, кадмий, свинец (II) и др. До комплексонометрического метода не существовало достаточно надежных методов анализа соединений, содержащих эти металлы.

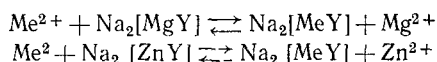
Обратное титрование. Применяют, когда pH, необходимое для образования комплекса, вызывает осаждение определяемого металла, а также при отсутствии надежного индикатора на ион металла. Титрованный раствор ЭДТА добавляют в небольшом избытке к раствору анализируемой соли. Устанавливают, вводя буферный раствор, нужный pH. Избыток ЭДТА оттитровывают раствором хлорида магния или хлорида цинка. Точка эквивалентности фиксируется по изме-

нению окраски индикатора; например эриохрома черного Т. Обратное титрование применяют также, когда ион металла взаимодействует с ЭДТА или металло-индикатором замедленно, например в случае иона никеля. Этот метод применяют в том случае, когда прямое титрование невозможно вследствие образования малорастворимых осадков катионов металлов с присутствующими в растворе анионами, например  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Осадки в процессе титрования должны раствориться. Частное от деления произведения растворимости вещества на константу нестойкости  $K_{\text{нест}}$  соединения катиона с комплексом должно быть постоянной величиной:

$$\frac{L_{\text{осад}}}{K_{\text{нест}}} = \text{const.}$$

Если это отношение больше единицы, то осадок растворяется, образуя внутрикомплексное соединение. Если же меньше единицы, то раствор комплексона III не реагирует с осадком.

Титрование путем вытеснения одного катиона другим применяют в том случае, когда не удастся подобрать соответствующего индикатора для определяемого иона или же когда катион металла при заданном рН не может быть переведен из осадка в раствор. В этом случае можно соединение с комплексом получить обменной реакцией при титровании соли определяемого металла раствором соединения какого-либо другого металла с ЭДТА. Например, титруют раствором комплексоната магния  $\text{Na}_2[\text{MgY}]$  или цинка  $\text{Na}_2[\text{ZnY}]$ . Реакции идут по уравнениям:



Для применения этого метода необходимо, чтобы образующееся соединение определяемого металла с комплексом было более прочным, чем комплексонат магния или цинка.

### § 157. Индикаторы, применяемые при комплексонометрических титрованиях

При титрованиях, основанных на изменении рН, применяют индикаторы метода нейтрализации, чаще всего метиловый красный, изменяющий окраску при рН 4,2—6,3 из красной в кислой среде на желтую в нейтральной или щелочной среде. Применяют также смешанный индикатор, содержащий 3 части бромкрезолового зеленого и 2 части метилового красного. В точке эквивалентности наблюдается слабая серая окраска при рН 5.

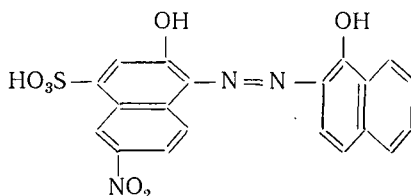
В комплексонометрии чаще всего применяют специальные индикаторы, которые образуют с катионами металлов различно окрашенные соединения. Такие индикаторы применяют при прямом и обратном комплексонометрическом титровании.

Действие этих индикаторов основано на следующем принципе. Индикатор образует с катионом металла внутрикомплексное интен-

сивно окрашенное соединение. Если к раствору такого соединения добавить титрованный раствор комплексона III, то внутрикомплексное соединение металла с индикатором разрушается и образуется новый, более прочный комплексонат. Освободившиеся молекулы индикатора изменяют окраску раствора. Взаимодействие растворов происходит в эквивалентных соотношениях.

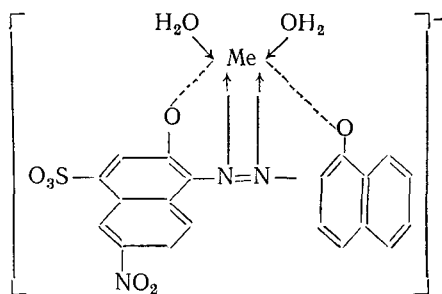
Так как индикаторы изменяют окраску также и с изменением рН раствора, то титровать необходимо в буферных растворах. Это обеспечивает постоянство окраски лака, образуемого индикатором с катионом металла. Важнейшие индикаторы — эриохром черный Т и мурексид.

Эриохром черный Т (хромоген черный специальный ЕТ-00) представляет собой *о, о'*-диоксиназосоединение  $C_{20}H_{13}O_7N_3S$



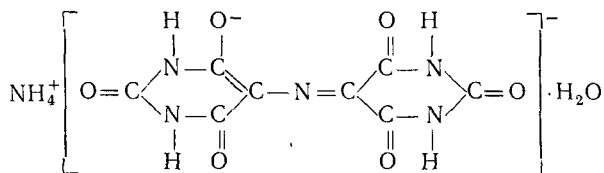
В щелочной среде в присутствии ионов кальция и магния индикатор окрашен в винно-красный цвет, в отсутствие их — в серо-голубоватый; в кислой среде цвет индикатора розовый.

С двухвалентными катионами индикатор образует, вероятно, внутрикомплексное соединение.



Эриохром черный Т дает с катионами магния, марганца (II), цинка, кадмия, ртути (II), свинца (II) и некоторыми другими катионами обратимые цветные реакции. Чистый водный раствор индикатора при рН6 винно-красный, при рН8-12 — темно-синий и при рН13 — оранжевый. Водный или спиртовой раствор индикатора не очень стоек, поэтому его надо готовить в день употребления. Индикатор можно применять также в твердом виде: 1 часть порошка индикатора в смеси с 200 частями тонкоизмельченного NaCl. Для каждого титрования берут 0,2—0,4 г смеси. Можно уверенно обнаруживать  $10^{-7}$  г·ион/л  $Mg^{2+}$ . Применяется как индикатор при определении жесткости воды.

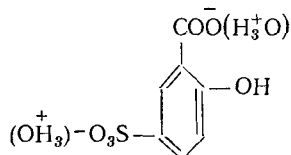
Мурексид — аммониевая соль пурпурной кислоты



Темно-красный порошок, плохо растворимый в воде. Окраска водного раствора при pH 9 пурпурно-красная и переходит при повышении pH в пурпурно-синюю. Применяется в щелочной среде как индикатор при комплексонометрическом титровании. С двухзарядными катионами металлов образует внутрикомплексные соединения. Например, сине-фиолетовая окраска раствора мурексида меняется на красную вследствие образования внутрикомплексного его соединения с катионом  $\text{Ca}^{2+}$ .

Мало устойчив. Раствор его готовят в день употребления. Можно применять его и в твердом виде: 1 часть порошка индикатора в смеси с 500 частями тонко измельченного NaCl. Для каждого титрования берут 0,3 г смеси.

Кроме того, применяют как индикаторы кислотный хром синий К, кислотный темно-синий, сульфосалициловую кислоту  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Белые или розовые гигроскопические кристаллы (розовый цвет — от следов трехвалентного железа). Очень легко растворима в воде, спирте и эфире. В слабокислой среде с солями железа (III) образует ярко-красное комплексное соединение. При комплексонометрическом титровании применяется 2%-ный водный раствор. Применяется также для фотометрического определения железа.

### § 158. Примеры комплексонометрического титрования

Для приготовления 0,1 н. раствора комплексона III (ч. д. а.) берут 37,22 г препарата на 1 л. Можно также работать с 0,05 н. его раствором. Если взять точную навеску, то нет необходимости стандартизировать раствор. Для удаления следов влаги препарат высушивают на воздухе при 50° С. Навеску количественно переносят в мерную колбу на 1 л, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. Если колба из иенского стекла, то титр раствора сохраняется неограниченно долго. Если препарат комплексона III недостаточно чист, отвешивают на технических весах 38 г его, растворяют, разбавляют дистиллированной водой до литра и перемешивают. Устанавливают титр по раствору  $\text{MgCl}_2$  (ч. д. а.) или по карбонату кальция (ч. д. а.).



Для микротитрования готовят 0,01 н. и 0,001 н. растворы комплексона II.

Из комплексона II путем растворения в растворе щелочи можно приготовить раствор его соли. Отвешивают 29,21 г комплексона II и растворяют вместе с 8 г гидроксида натрия в небольшом количестве воды, слабо нагревая. По растворении охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в литровую мерную колбу, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Титр раствора комплексона III устанавливают следующим образом. На аналитических весах отвешивают 4,032 г (точная навеска) окиси магния  $MgO$  (ч. д. а.). Количественно переносят навеску в мерную колбу на 1 л, растворяют в небольшом количестве концентрированной соляной кислоты, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Этот раствор 0,1 н. по комплексону, но 0,2 н. по водороду. Выше было указано, что катионы металлов и комплексоны взаимодействуют при молярном отношении 1 : 1. Отсюда следует, что грамм-эквивалент комплексона равен грамм-молекуле. Например, для комплексона III он равен 372,2. Таким образом, в комплексонометрии эквивалентный вес вычисляется по соотношению катиона металла и молекулы комплексона во внутрикомплексном соединении. Например, у цинка (II) и железа (III) эквивалент в обоих случаях равен грамм-иону.

Раствор комплексона III устанавливают также по металлическому цинку (без мышьяка). Отвешивают на аналитических весах 6,5380 г цинка и полностью растворяют в небольшом количестве концентрированной серной кислоты (х. ч.) в мерной колбе емкостью 1 л, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 25 мл приготовленного раствора  $MgCl_2$  или  $ZnSO_4$  в коническую колбу для титрования на 250—300 мл, вносят 10 мл буферного раствора, 0,2—0,3 г порошка смеси твердого эриохрома черного Т с  $NaCl$  и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Раствор становится красным вследствие образования комплексов магния или цинка с индикатором. Затем нагревают раствор до 60—70°С, так как при этой температуре переход окраски более четкий. Титруют 0,1 н. раствором комплексона III до перехода окраски раствора из красной в сине-зеленую. Титруют 3—5 раз. Берут средний результат.

Следует избегать большого избытка индикатора, так как в этом случае наблюдается нечеткий переход окраски раствора.

Буферный раствор, применяемый при установке титра комплексона III (ЭДТА), готовят следующим образом. Отвешивают на технических весах 54 г  $NH_4Cl$  (ч. д. а.). Отмеривают мензуркой 350 мл концентрированного раствора  $NH_4OH$  (ч. д. а.). Смешивают их и разбавляют дистиллированной водой до общего объема 1 л.  $NH_4Cl$  и  $NH_4OH$  не должны содержать щелочноземельных, цветных и черных металлов.

В настоящее время комплексоны применяют в титриметрическом анализе, колориметрии, потенциометрии, полярографии, в гравиметрии и для маскировки мешающих ионов в различных методах анализа. В аптечном деле комплексоны применяют для анализа фармацевтиче-

ских препаратов, например при определении  $\text{CaCl}_2$  в таблетках и в микстуре, глюконата кальция в таблетках, соединений ртути в ртутных мазях и ангидромеркурсалициловой кислоте, в анализе меркузала и др.

Наиболее широко применяют комплексон III в определении жесткости воды. Метод позволяет установить жесткость воды с точностью  $\pm 0,1^\circ$  (по  $\text{CaO}$ ). Комплексонометрически можно определять общую жесткость, жесткость по магнию, по кальцию. Для определения общей жесткости к 100 мл воды добавляют 5,0 мл аммиачного буферного раствора и 0,5—1,0 мл раствора индикатора эриохрома черного Т (вместо раствора индикатора можно брать порошкообразную его смесь с  $\text{NaCl}$ , описанную выше, прибавляя ее небольшими порциями до получения винно-розовой окраски раствора). Раствор нагревают до  $40^\circ \text{C}$  и титруют 0,1 н. раствором комплексона III до перехода окраски в сине-зеленую. Если вода не содержит заметных количеств солей магния, то перед титрованием вводят 5 г комплексоната магния  $\text{Na}_2^+[\text{MgY}]^{2-}$ .

Присутствующие в воде небольшие количества тяжелых металлов связывают, добавляя 0,5 г  $\text{Na}_2\text{S}$ . Жесткость воды вычисляют по формуле

$$x = \frac{V_1 \cdot N \cdot 1000}{V_2} \text{ мг·экв/л,}$$

где  $V_1$  — объем раствора комплексона III, мл;  $N$  — его нормальность;  $V_2$  — объем пробы воды, взятый для титрования, мл.

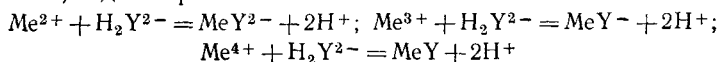
Пробу воды не разбавляют, если жесткость не превышает 0,5 мг·кв/л. Если жесткость больше, то пробу разбавляют в соответствующее число раз.

Для определения жесткости воды по магнию смешивают 100 мл анализируемой воды с 10 мл насыщенного на холоду раствора оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Спустя 1 ч раствор фильтруют через сухой фильтр в коническую колбу. Добавляют буферный раствор и индикатор, как указано при определении общей жесткости. Титруют раствором комплексона III. Вычисляют жесткость воды.

Для определения жесткости воды по кальцию в 100 мл анализируемой пробы воды вливают концентрированный раствор щелочи pH 12, свежеприготовленный насыщенный раствор мурексида до пурпурно-красной окраски. Титруют раствором комплексона III до появления сине-фиолетовой окраски. Вычисляют жесткость воды.

Комплексонометрический метод определения жесткости воды исключает ошибку, связанную с необходимостью нейтрализации анализируемой пробы воды. Он допускает прямое титрование воды, в то время как в прежних методах применялось обратное титрование. Широкое распространение комплексонометрических методов связано с постоянством состава образующихся внутрикомплексных соединений.

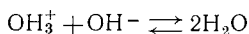
Один грамм-эквивалент металла связывает, независимо от его валентности, один грамм-эквивалент комплексона



## § 159. Титрование в неводных растворах кислот, оснований и солей

Реакция нейтрализации протекает не только в водных, но и в неводных растворах. Химическая природа неводного растворителя влияет на состояние ионов в растворе и на степень диссоциации. Одно и то же вещество может быть в одном растворителе солью, в другом кислотой, в третьем основанием. Например, ацетат аммония в воде — соль, в аммиаке — кислота, в уксусной кислоте — основание. Хлорид аммония в воде вследствие гидролиза является слабой кислотой (и солью), в жидкой фтористоводородной кислоте — основанием, в жидком аммиаке — сильной кислотой. Амид калия в уксусной кислоте — слабое основание, в воде — сильное основание, в жидком аммиаке — очень сильное основание. Амид калия в жидком аммиаке — более сильное основание, чем гидроокись калия в воде.

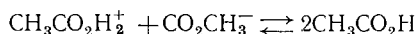
В каждом растворителе кислотными свойствами обладают те соединения, которые имеют общий катион с растворителем, а основаниями — соединения, имеющие общий анион с растворителем. Например, в воде  $\text{OH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{OH}_3\text{NO}_3$ ,  $\text{OH}_3\text{ClO}_4$  — кислоты,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  — основания,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — соли, потому что вода диссоциирует на катион гидроксония и анион гидроксила. Реакция нейтрализации



В жидком аммиаке  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$  — кислоты,  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$  — основания,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  — соли. Реакция нейтрализации



Ионное произведение  $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-33}$ . В уксусной кислоте  $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2)\text{ClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2\text{Cl}$  — кислоты,  $\text{KCO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$  — основания,  $\text{KClO}_4$  — соль. Реакция нейтрализации



Ионное произведение  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+][\text{CO}_2\text{CH}_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-13}$ . В метаноле  $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}_2\text{NO}_3$  — кислоты,  $\text{NaOCH}_3$ ,  $\text{KOCH}_3$  — основания. Реакция нейтрализации



Ионное произведение  $[\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{OCH}_3^-] = 2 \cdot 10^{-17}$ .

Неводные растворители влияют на силу кислот и оснований. Понятие сильного и слабого электролита относительно. Сила электролита зависит от природы растворителя. В нивелирующих растворителях все электролиты хорошо и одинаково диссоциированы. В дифференцирующих разные соединения диссоциируют в различной степени. Например, этанол в жидком фтористом водороде — сильное основание, в водном растворе практически не диссоциирует (не ионогенен).

Неводное титрование имеет ряд достоинств благодаря различной сольватирующей способности растворителей, разной способности растворителей влиять на диссоциацию растворенных в них веществ в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителей. Сила

кислот значительно увеличивается в основном растворителе (этилендиамин, пиридин); сила оснований увеличивается в кислотных растворителях (уксусная, муравьиная кислоты). Например, в среде жидкого аммиака слабая цианистоводородная кислота становится очень сильной, как азотная в водном растворе. Все кислоты одинаково сильные в основных растворителях, все основания одинаково сильные в кислотных растворителях.

Применение неводного титрования вызвано следующим:

1) многие органические соединения, в том числе и лекарственные вещества, хорошо растворяются в органических растворителях и плохо в воде;

2) многие вещества, будучи в водном растворе слабыми кислотами, слабыми основаниями, значительно больше диссоциируют в неводных растворах, становясь сильными кислотами или сильными основаниями; это позволяет улучшить условия титрования, так как на кривой титрования появляется заметный скачок и наблюдается более резкое изменение окраски индикатора;

3) исключается влияние гидролиза солей;

4) дифференцирующие растворители влияют на диссоциацию смесей растворенных веществ по-разному — у одних диссоциация увеличивается больше, чем у других, что позволяет титровать их в смеси отдельно, последовательно одно за другим, получаются многоступенчатые кривые титрования;

5) применение смешанных растворителей, например, уксусной кислоты с бензолом, метанола с бензолом, позволяет усилить резкость перехода окраски индикатора, уменьшить ионное произведение среды; при этом применяют растворители с разными диэлектрическими проницаемостями.

В неводном титровании применяют те же индикаторы, что и в водной среде. Этим методом можно определять неорганические, органические и элементоорганические соединения.

Кроме неводного титрования с индикаторами метода нейтрализации, можно применять потенциометрическое, кондуктометрическое, амперометрическое титрования. Размеры капель неводных растворов значительно меньше размера капель водных растворов вследствие меньшего поверхностного натяжения. Это повышает точность титрования. Неводное титрование можно применять для редокспроцессов, комплексообразования и осаждения.

Для целей неводного титрования готовят следующие стандартные растворы. В случае титрования веществ основного характера применяют стандартный 0,1 н. раствор хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  в безводной

(ледяной) уксусной кислоте или диоксане  $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ . Раствор

готовят, смешивая 8,5 мл 72%-ной  $\text{HClO}_4$ , 900 мл безводной уксусной кислоты и 30 мл уксусного ангидрида  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (или 1000 мл диоксана). Титр устанавливают по гидрофталату калия  $\text{KCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , растворяя 0,5 г его в 50 мл безводной уксусной кислоты. Индикатор — кристаллический фиолетовый. Вместо гидрофта-

лата калия можно применять карбонат натрия в безводной уксусной кислоте, образуется основание — ацетат натрия.

Для титрования кислот применяют стандартный 0,1 н. раствор метилата калия или метилата натрия в смеси бензола с метанолом или 0,1 н спиртовый раствор гидроокиси тетраэтиламмония  $N(C_2H_5)_4OH$ . Раствор метилата калия или натрия готовят, растворяя металлические калий или натрий в смеси 1 части метанола с 6 частями бензола (в случае натрия) и 1 часть метанола с 12 частями бензола (в случае калия). Для получения 0,1 н. раствора гидроокиси тетраэтиламмония рассчитанное количество  $N(C_2H_5)_4I$  растворяют в безводном этиловом спирте и встряхивают полученный раствор с окисью серебра для осаждения  $AgI$ .

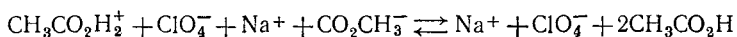
0,01 н. раствор хлорной кислоты в диоксана готовят так. 1 л диоксана предварительно помещают над 250 г амберлита ИРА-400 в склянке на 2 л с притертой пробкой. Дают постоять 30 мин, встряхивая каждые 5 мин. Декантируют прозрачный раствор через стеклянную вату в воронке — для освобождения от зерен ионита. Затем растворяют в 1 л диоксана 14,5 г 70—72%-ной хлорной кислоты  $HClO_4$  (ч. д. а.) в сухой склянке.

#### Стандартизация раствора хлорной кислоты.

Реактивы. 40 мл 99,5%-ной уксусной кислоты. Раствор индикатора — 0,10 г кристаллического фиолетового в 10 мл ледяной уксусной кислоты. 0,5 г гидрофталата калия  $KSO_3C_6H_4CO_2H$  (титруется как довольно сильное основание). Несколько граммов гидрофталата калия помещают на часовое стекло и сушат при 125°C. Насыпают 450—500 мг сухой соли в небольшой бюкс. Отвешивают на торзионных весах три порции по 150 мг (точная навеска) в три сухие колбы на 50 мл. Добавляют в каждую по 12 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревают до кипения (до полного растворения соли). Охлаждают до комнатной температуры. Добавляют по 0,02 мл или меньше раствора индикатора — кристаллического фиолетового. В начале и конце титрования поддерживают температуру ниже средней в бюретке. Титруют раствором хлорной кислоты в диоксана до появления синей окраски раствора. Заканчивают титровать при переходе окраски в зеленовато-синюю, прибавляя в конце титрант по каплям (объем капли 0,005 мл).

Посуда. Бюретка на 10 мл с делениями по 0,05 мл со стеклянным краном или на 5 мл с делениями по 0,01 мл. Бюретка, соединенная с резервуаром, содержащим стандартный 0,01 н. раствор хлорной кислоты. Мерные пипетки (2 штуки) на 0,1 мл с делениями по 0,01 мл — для отмеривания раствора индикатора. Колбы Эрленмейера (3 штуки) по 50 мл каждая или конические бюксы (3 штуки).

Титрования ацетата натрия. Помещают 200—250 мг препарата в бюкс. Отвешивают порции по 70—80 мг в три колбы для титрования. Сушат колбы с образцами 30 мин при 125°C. В каждую колбу вносят по 4 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревают до растворения безводной соли. Охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют 16 мл бензола и 0,02 мл или меньше раствора кристаллического фиолетового. Титруют хлорной кислотой до перехода окраски раствора в синюю. Заканчивают титровать при зеленовато-синей окраске, добавляя кислоту по каплям. Расчет ведут по затраченному объему  $HClO_4$  на грамм образца. Определяют содержание ацетата натрия в анализируемом препарате (в %):



Титрование хлорида аммония. Помещают 0,12 г хлорида аммония в небольшой бюкс. Отвешивают торзионными весами три порции по 40 мг в три сухие колбы для титрования на 50 мл. Образцы в каждой колбе обрабатывают следующим образом. Добавляют по 16 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревают до растворения соли. Охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 0,02 мл и меньше раствора кристаллического фиолетового. Отмечают температуру и титруют хлорной кислотой. Замечают, когда первые несколько капель кислоты дают заметное изменение окраски. Доливают 3,5 мл раствора ацетата ртути (II) — до достижения обратного изменения окраски. Продолжают титровать хлорной кислотой до изменения окраски раствора в синюю. Последние капли должны вызвать перемену окраски в зеленовато-синюю, когда кислоту прибавляют маленькими каплями (объем каждой 0,005 мл). Отмечают температуру, объем прибавленного титранта (хлорной кислоты) на 1 г анализируемого образца, среднее по трем колбам и процент хлорида.

Ацетат ртути (II) необходим для образования очень малодиссоциированной сулемы, что позволяет связать хлорид-ионы из хлорида аммония. В ледяной уксусной кислоте в противном случае хлорид-ионы связываются ионами водорода незначительно. Раствор ацетата ртути готовят, растворяя 6 г чистой соли в 100 мл горячей безводной уксусной кислоты и охлаждая до комнатной температуры.

# Часть четвертая

## НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### Глава XXIII

#### ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### § 160. Развитие физико-химических методов. Их классификация

М. В. Ломоносов обращал внимание на важность использования различных физических приборов и математических методов для развития химической науки. Инструментальные методы в дальнейшем получили широкое развитие в исследованиях Д. И. Менделеева и Д. П. Коновалова. В конце XIX и начале XX в. Н. С. Курнаков и Г. Тамман создали физико-химический анализ на основании теоретических исследований Вант-Гоффа, Д. В. Гиббса и Ле Шателье.

Различают физические и физико-химические методы анализа. Физические методы основаны на измерении какого-либо физического свойства вещества. Например, в рефрактометрии измеряют светопреломление анализируемого вещества, в поляриметрии — угол вращения плоскости поляризации света. В физико-химических методах анализа измеряют светопоглощение, величину тока, потенциала, люминесценцию, наблюдаемые в результате химических реакций в растворах.

Применяют и биологические методы анализа, например, испытание сердечных средств на лягушках, определение содержания сероводорода в воздухе по изменению свечения бактерий, исследование веществ в растворе по изменению интенсивности движений мелких червей и др.

Для измерения выбирают наиболее характерные свойства веществ, образующихся в результате химико-аналитических реакций, например, светопоглощение внутрикомплексных соединений металлов, получаемые при редокспроцессах потенциалы, величину тока при амперометрическом титровании и т. п. Эти характерные свойства позволяют получить сигналы от физического прибора, по которым обнаруживают определяемое вещество среди других, присутствующих в смеси. Обычно сигналы определяемого вещества получают на фоне других компонентов смеси. Таким образом, мы всегда принимаем суммарный сигнал, что можно обозначить  $(X + X_{\phi})$ , где  $X$  — сигнал определяемого вещества,  $X_{\phi}$  — сигнал фона, т. е. сигнал от всех сопутствующих веществ и растворителя.

При графическом изображении зависимости концентрации определяемого вещества от величины (интенсивности) сигнала тангенс угла наклона прямой измеряет чувствительность данного метода анализа: чем он больше, тем больше чувствительность.



Чувствительность метода тем выше, чем меньше то количество вещества, от которого можно принять сигнал на данном приборе. Чтобы воспринять сигнал  $X$  от анализируемого соединения, проводят «холостой» опыт с раствором, не содержащим анализируемого вещества; сигнал  $X$  вычисляют по разности:

$$X = (X_{\text{т}} + X_{\text{ф}}) - X_{\text{ф}}.$$

При использовании различных приборов наблюдаются еще шумы, т. е. сигналы, порождаемые самим прибором, и не относящиеся к анализируемому образцу (помехи). Эти шумы (помехи) накладываются на собственный сигнал от анализируемого вещества и увеличивают величину сигналов от фона. В методах, основанных на измерении уменьшения сигнала, «холостой» опыт служит для измерения уменьшения сигналов, не зависящих от анализируемого вещества, например при измерениях светопоглощения раствора.

Можно уловить разницу в 2% между полезным сигналом и фоном. В настоящее время сконструированы приборы (основанные на квантовой электронике), позволяющие значительно снизить фон.

Разработан метод анализа, основанный на взаимодействии гамма-квантов с атомными ядрами химических элементов (эффект Месбауэра), который позволяет определять следы мышьяка, сурьмы, никеля, цинка, иода и других химических элементов с чувствительностью  $10^{-15}$  г. Некоторые хроматографические методы достигают чувствительности  $10^{-6}\%$ . Рекомендуется выбирать такой метод анализа, чувствительность которого в 10—20 раз превышает измеряемые концентрации.

Физико-химические методы анализа в целом имеют еще не очень большую точность определения:  $\pm 5\%$ . Большую точность имеют химические методы (гравиметрия), поэтому по ним проверяют и калибруют физико-химические методы.

Фотометрические или оптические методы анализа: 1) колориметрический; 2) нефелометрический и турбидметрический; 3) люминесцентный (главным образом флюоресцентный); 4) рефрактометрический; 5) поляриметрический.

В оптических методах используют зависимость между составом вещества и его светопоглощением (абсорбцией света), светорассеянием, преломлением света (рефракцией), вращением плоскости поляризации плоскополяризованного света (оптически-активными веществами), люминесценцией (главным образом, флюоресценцией под влиянием ультрафиолетовых лучей).

Электрометрические методы анализа основаны на измерении различных электрических характеристик веществ:

1) в кондуктометрическом анализе измеряют изменение электропроводности растворов, кислот, оснований и солей;

2) в потенциометрическом анализе измеряют изменение электрического потенциала в процессе химической реакции;

3) в полярографическом анализе измеряют зависимость между наложенным потенциалом и возникающей при этом в процессе электролиза величиной тока;

4) в электро-гравиметрическом методе взвешивают металл, выделяющийся при электролизе раствора.

Методы хроматографического анализа основаны на различиях:

1) в адсорбируемости вещества (адсорбционная молекулярная хроматография);

2) в распределении растворяемого вещества между двумя жидкостями с ограниченной взаимной растворимостью (распределительная бумажная и тонкослойная хроматография);

3) в константах ионного обмена (ионообменная хроматография);

4) в растворимости осадков (осадочная хроматография);

5) в окислительно-восстановительных потенциалах (редоксхроматография);

6) в константах нестойкости (комплексобразовательная хроматография).

Методы, перечисленные в пп. 4, 5, 6, часто объединяют под общим названием — хемотрохроматография.

В методе газовой хроматографии применяют молекулярную адсорбцию к анализу смесей газов и паров. В методе газо-жидкостной хроматографии используют распределительную хроматографию в анализе смесей газов и паров.

В последнее время интенсивно развиваются радиометрические методы анализа, которые основаны на использовании радиоактивности, наблюдаемой в исследуемых образцах при определенных условиях.

Химики-аналитики часто применяют расчетные таблицы, которые ускоряют вычисление результатов анализа. Расчетные таблицы целесообразно применять, когда содержание искомого компонента меняется в небольших пределах.

Наиболее удобный и быстрый расчет с применением рациональных величин \*. Рациональные величины, например, навесок, объемов, титров, аликвотных частей, позволяют получать результат анализа непосредственно по показаниям измерительного прибора-гальванометра, фотоколориметра, полярографа, бюретки, весов и др. Содержание компонента в нужных единицах можно прочитать прямо по шкале прибора.

Рациональные величины позволяют получить результаты анализа с точностью, обеспечиваемой данным прибором. Например, при фотометрическом анализе чаще всего применяют фотоколориметры, снабженные светофильтрами. Рациональные величины в этом случае лучше всего вычислять на основании отсчетов оптической плотности для стандартных растворов. Содержание вещества вычисляют на основании закона Бера:

$$a_x = a_0 \cdot \frac{D_x}{D_0},$$

где  $a_x$  — содержание вещества в анализируемом растворе, г;  $a_0$  —

---

\* А. И. Лазарев, И. П. Харламов, В. И. Лазарева. Применение рациональных величин в количественном анализе. Издание Моск. Правлен. ВХО им. Менделеева. Секция аналит. химии. М., 1964.

содержание вещества в стандартном растворе,  $g$ ;  $D_x$  — оптическая плотность анализируемого раствора;  $D_0$  — оптическая плотность стандартного раствора.

Оптическая плотность растворов измеряется для одинаковых объемов.

Содержание вещества в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$x = \frac{a_0 \cdot D_x \cdot k_2}{b \cdot D_0},$$

где  $b$  — навеска анализируемого вещества,  $g$ ;  $k_2$  — коэффициент для получения результатов анализа в необходимых единицах.

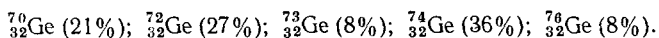
Чтобы судить по оптической плотности о содержании элемента в анализируемом образце в необходимых единицах, нужно вычислить рациональную навеску образца в граммах:

$$b = \frac{a_0 \cdot k_2}{D_0 \cdot k_1},$$

где  $k_1$  — коэффициент мультиплетности.

Весьма перспективен метод масс-спектропии, основанный на определении массы ( $m$ ) или отношения массы к ее заряду ( $m/e$ ) и на определении относительного количества ионов, получаемых из исследуемой смеси частиц. Можно точно измерить массы ионизированных частиц на основании данных, полученных при разделении их в пространстве и во времени. Заряженные частицы разделяют, пропуская их через электрическое и магнитное поле. Полученный масс-спектр состоит из отдельных линий различной интенсивности и толщины. Линии регистрируют фотографическим (масс-спектрография) и электрическими способами (масс-спектрометрия).

Масс-спектрометрией можно определять качественно и количественно различные изотопы элементов. Например, для элемента германия на масс-спектрограмме было получено пять линий различной интенсивности и толщины. Эти линии отвечают следующим изотопам:



Можно определять этим методом содержание примесей в анализируемом образце вещества до 0,0001%. Точность анализа 0,1% — 0,2%.

Масс-спектральный метод позволяет проводить анализ химического состава смесей и элементный анализ. Возможен качественный и количественный анализ. Количественный анализ основан на пропорциональности интенсивности линий масс-спектра каждого из веществ его парциальному давлению в области ионизации. Суммарный масс-спектр аддитивно складывается из масс-спектров всех компонентов смеси. Можно анализировать все смеси (газы, жидкости, твердые), которые в ионизационной камере прибора полностью испаряются без разложения компонентов. Эффективность масс-спектрометрии как метода молекулярного анализа сильно увеличивается при его комбинациях с хроматографией, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопией. Особенно эффективна комбинация с хроматографией, когда

масс-спектрометр непосредственно присоединяется в качестве датчика к выходному отверстию хроматографа.

Измерение ядерного магнитного резонанса (ЯМР) — метод анализа, основанный на резонансном поглощении электромагнитных волн веществом, помещенным в постоянное магнитное поле. Ядерный магнитный резонанс использует явление ядерного магнетизма. Атомные ядра многих химических элементов имеют определенный момент количества движения, т. е. вращаются вокруг собственной оси (спин ядра). Спин ядра аналогичен спину электрона. Магнитный момент возникает потому, что каждое ядро имеет электрический заряд. Для наблюдения ЯМР ампулу, содержащую анализируемое вещество, помещают в катушку радиочастотного генератора. Образец может быть жидким, твердым или газообразным. Катушку с ампулой помещают в зазоре магнита перпендикулярно направлению магнитного поля  $H_0$ . Генератор создает на катушке слабое переменное магнитное поле  $H_1$ . Резонанс наступает при условии  $\varphi = \varphi_0 = \gamma \cdot H_0$ , где  $\varphi$  — скорость вращающегося поля  $H_1$ ,  $\varphi_0$  — скорость прецессии ядер в поле  $H_0$ ,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $\gamma = m/P$  ( $m$  — магнитный момент ядра атома,  $P$  — момент количества движения ядра). При выполнении условия приемник регистрирует небольшое изменение напряжения на рабочем контуре в виде сигнала в форме гауссовой кривой. Кривая характеризуется высотой сигнала  $F_{\text{макс}}$  и шириной кривой (полосы), измеренной на половине высоты сигнала.

ЯМР в твердых веществах зависит от взаимного расположения магнитных моментов ядер и от расстояний между ними. ЯМР жидкостей характеризуется более узкими линиями, так как молекулы находятся в интенсивном движении. Характер спектра определяется магнитными взаимодействиями ядер с электронными оболочками молекул, в которых находятся эти ядра. Магнитное ядро экранируется электронной оболочкой. Смещение резонансных частот химически неэквивалентных ядер, пропорциональное магнитному полю  $H_0$ , называют химическим сдвигом. Этот сдвиг измеряют относительно стандартного вещества, магнитные ядра которого структурно эквивалентны. При протонном резонансе эталонными веществами служат тетраметилсилан, циклогексан, вода. Химический сдвиг выражают в безразмерных единицах константы экранирования

$$D = \frac{H - H_{\text{этал}}}{H_{\text{этал}}} \cdot 10^6$$

где  $H$  и  $H_{\text{этал}}$  — соответственные положения исследуемой и эталонной линии.

Например, химический сдвиг для этилового спирта содержит три сигнала, отвечающих группам  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$ . Такие спектры называют спектрами высокого разрешения. Химические сдвиги позволяют различать ионную, полярную, водородную связь, идентифицировать функциональные группы в молекулах (амино-, имино-, карбоксильные, карбонильные, сульфо).

Метод ядерного магнитного резонанса позволяет проводить качественный и количественный анализ, определять чистоту образцов

вещества, структуру молекул, пространственное расположение групп в молекуле. Ядра  $^{12}_6\text{C}$  и  $^{16}_8\text{O}$  не имеют магнитного момента. Многие ядра имеют спин  $1/2$ . Если молекула содержит протоны, то каждый протон имеет разное окружение — электронное и магнитное и обладает магнитным моментом, отличным от других протонов. ЯМР определяют на специальных приборах, состоящих из магнитной системы и спектрометра. Магнит состоит из железа высокой чистоты. Позволяет получать магнитное поле высокой однородности — от 5,000 до 24,000 *гаусс*. Температуру можно менять в пределах от  $-150$  до  $+200^\circ\text{C}$ . Прибор снабжён осциллоскопом, счётчиком частот и интегратором. Например, можно получить спектры  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , ЯМР.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) открыт в 1944 г. Е. К. Завойским. Основан на резонансном поглощении электромагнитных волн парамагнитными веществами в постоянном магнитном поле. Для осуществления анализа методом ЭПР в исследуемом соединении должны быть неспаренные электроны, имеющие магнитные моменты. К таким соединениям относятся ионы-радикалы, свободные радикалы, парамагнитные ионы. Парамагнитными веществами являются, например, кислород, окись азота, комплексные соединения переходных элементов. Эти вещества намагничиваются в направлении, совпадающем с направлением магнитного поля. Их частицы подобны маленьким магнетикам. Спектр ЭПР получают в виде зависимости поглощаемой образцом мощности переменного магнитного поля от напряжённости постоянного поля при заданной частоте.

Приборы для определения ЭПР называют радиоспектрометрами. Они работают на частоте 9000 *мегагерц*, что соответствует магнитному полю 300 *эрстед*. Спектр ЭПР можно охарактеризовать по интенсивности, резонансному значению напряжённости магнитного поля  $H_0$ , ширине и форме линий, их тонкой и сверхтонкой структуре. Под интенсивностью спектра понимают площадь под кривой резонансного поглощения. Она пропорциональна числу парамагнитных частиц или их концентрации в исследуемом веществе. Метод ЭПР применяют в фотохимии, радиационной химии при исследовании ионных кристаллов, в реакциях со свободными радикалами, при одноэлектронных редокспроцессах, при каталитических реакциях.

Спектрофотометрический метод анализа основан на качественном и количественном изучении светопоглощения различных веществ в инфракрасной области спектра (невидимые электромагнитные колебания с длиной волны от 500 000 до 760 *нм*), видимой (от 760 до 400 *нм*) и ультрафиолетовой (от 400 до 1 *нм*). Задача спектрофотометрического анализа — определение концентрации вещества измерением оптической плотности на определенном участке видимого или невидимого спектра в растворе исследуемого вещества. Например, при определении хрома измеряют оптическую плотность желтого раствора хромата, поглощающего свет в сине-фиолетовой части видимого спектра.

Проводя фотометрический анализ, надо создать избыток реагента, оптимальные светопреломление растворителя, рН раствора, концентрацию, температуру. Фотометрический метод применяют для определения соединений различных типов: окрашенных анионов кислот,

перманганата, гидратированных катионов меди (II), никеля (II), роданидных комплексов железа (III), кобальта (II), различных гетерополикислот фосфора, мышьяка, кремния, перекисных соединений титана, ванадия, молибдена, комплексов различных металлов с органическими соединениями и др.

Экстракционные методы разделения химических элементов основаны на различной растворимости анализируемого соединения в воде и в каком-либо органическом растворителе. При этом происходит распределение растворенного вещества между двумя растворителями (закон распределения, § 23). Для извлечения из водных растворов чаще всего применяют различные эфиры (диэтиловый эфир), спирты (бутиловый, амиловый), хлоропроизводные (хлороформ, четыреххлористый углерод). Иод можно извлечь бензолом, сероуглеродом, хлорное железо — диэтиловым или диизопропиловым эфиром. Лучше всего катионы металлов извлекаются органическими растворителями, если соответствующий металл предварительно связать в виде внутрикомплексного соединения. Например, свинец связывают дитизоном и извлекают четыреххлористым углеродом, никель связывают диметилглиоксимом и извлекают хлороформом в присутствии цитрата натрия. Смеси ионов различных элементов можно разделять экстракцией, используя избирательное (селективное) извлечение различными растворителями и регулируя pH раствора. Можно осуществлять также и групповые разделения ионов.

Экстракция позволяет повысить точность фотометрических методов анализа, так как можно извлечь мешающие окрашенные примеси и концентрировать определяемое соединение, что повышает интенсивность окраски раствора. Экстрагированные соединения можно также определять методом пламенной фотометрии (по яркости пламени, окрашенного парами извлеченного металла). Экстракция часто позволяет отделять микропримеси от основного компонента, например в анализе полупроводников и металлов высокой чистоты.

Электрохимические методы в настоящее время развиваются весьма интенсивно. Электрогравиметрический метод в его классической форме применяют главным образом для определения меди, как и 100 лет назад. Электроосаждение других металлов производят только для их концентрирования при определении малых количеств, например в сплавах. Разделяют на ртутном катоде, так как образующиеся амальгамы металлов не остаются на поверхности электрода, а переходят внутрь всего объема ртути, образуя истинные или коллоидные растворы.

Кроме непосредственного измерения количества выделившегося вещества, можно по закону Фарадея рассчитать количество выделившегося на катоде металла (при условии 100% выхода по току), если известно количество затраченного электричества или время электролиза и величина тока. Можно рассчитать количество металла, растворившегося на аноде. Такой метод называют кулонометрией. По этому способу раствор подвергают электролизу с платиновым или ртутным катодом, выделяя микрограммовые количества меди, кадмия или свинца.



При кулонометрическом титровании электролиз проводят с постоянно заданной величиной тока. Находят количество электричества по времени, затраченному на электролиз. Так как время можно измерить по секундомеру, то метод обеспечивает высокую точность определения. Примером описанного метода служит электролиз раствора комплексоната ртути на ртутном катоде. Ртуть восстанавливается до металлической, а комплексон III взаимодействует с определенными катионами, например, кальция, меди, цинка, свинца.

Метод потенциометрического титрования основан на изменении потенциала в процессе титрования. Позволяет определять органические кислоты, рН раствора, изучать растворимость различных осадков.

В методе амперометрического титрования используют для установления конечной точки титрования изменение диффузионного тока на ртутном капельном или платиновом вращающемся электроде. При титровании концентрация определяемого иона уменьшается, достигая нуля или минимального значения. Кривую титрования строят в координатах: объем прибавленного титрующего раствора — соответствующая ему величина тока.

Если определяемое вещество не может участвовать в окислительно-восстановительном процессе на электроде, то можно подобрать органический реагент, взаимодействующий с определяемым ионом и способный участвовать в редокспроцессе. Этот реагент может принимать участие в реакциях осаждения, комплексообразования или нейтрализации с определяемым ионом. Амперометрическое титрование предложено Я. Гейровским в 1927 г. Его проводят на полярографической установке с капельным ртутным катодом или платиновым вращающимся катодом и неполяризуемым электродом сравнения.

Высокочастотное титрование основано на действии высокочастотного электромагнитного поля внутри измерительной ячейки (электрический конденсатор или катушка индуктивности) в процессе титрования. Метод сходен с кондуктометрическим, но в раствор не помещают электродов. Только с наружной стороны тонкостенного сосуда из стекла укрепляют проволочную спираль или две изолированные обкладки, соединенные с высокочастотным генератором.

Успехи радиохимии позволяют использовать в химическом анализе воздействие различных излучений (рентгеновых лучей,  $\gamma$ -лучей,  $\alpha$ -частиц, электронов, нейтронов).

В аналитической химии применяют радиоиндикаторы, меченые атомы или атомы радиоактивных изотопов с такими же химическими свойствами, как и стабильные атомы данного элемента. Содержание радиоактивного изотопа легко измерить, например, счетчиками Гейгера. Метод очень чувствителен. Меченые атомы применяют при радиометрическом титровании.

Разработаны кинетические методы химического анализа, которыми определяют очень малые количества вещества, растворимость веществ. Они основаны на изучении зависимости между скоростью химической реакции и концентрацией реагирующих веществ, в том числе и катализатора. Эти методы называют также хронометрическими, или тем-



пометрическими. П. Крумгольц и Л. Шебеледи показали, что можно обнаружить  $10^{-11}$ — $10^{-12}$  г вещества. Е. А. Шилов и К. Б. Яцимирский доказали, что этим методом можно определять очень малые концентрации вещества (около  $10^{-9}$  моль/л). Например, при определении малых количеств меди используют ее каталитическое действие на реакцию восстановления железа (II) тиосульфат-ионом. Протекание реакции регистрируют по изменению оптической плотности раствора или по изменению его мутности, по выделению газов.

### § 161. Фотометрический анализ. Закон Бугера — Ламберта — Бера

Фотометрический анализ основан на измерении пропускания, поглощения или рассеяния света определяемым веществом в области ультрафиолетовых, видимых и инфракрасных волн. Фотометрические методы подразделяются на визуальные, в которых наблюдение ведут глазом, и объективные, в которых наблюдение осуществляется физическими приборами, например, фотоэлементами, термоэлементами и болометрами. В зависимости от характера взаимодействия анализируемого вещества со световой энергией, способа ее измерения и типа используемого оптического измерительного прибора различают следующие методы.

Спектрофотометрия — определение количества вещества по поглощению монохроматического света, измеряемого спектрофотометрами, например СФ-4А.

Фотоэлектроколориметрия — определение количества вещества по поглощению полихроматического света, пропущенного светофильтром и измеряемого фотоэлементом в достаточно узких интервалах спектра, например на ФЭК-57, ФЭК-М.

Колориметрия — визуальное определение концентрации вещества по интенсивности окраски раствора на простейших оптических приборах (колориметр Дюбоска, фотометр Пульфриха). В фотоколориметрии и колориметрии измеряют интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор, цвет которого дополняет цвет поглощенного света.

Турбидиметрия — определение концентрации по поглощению света взвешенными в жидкости частицами анализируемого вещества; степень мутности жидкости пропорциональна концентрации.

Нефелометрия — определение концентрации по интенсивности света, рассеянного (отраженного) взвешенными частицами мутной системы, например коллоидного раствора, суспензии, эмульсии. Интенсивность светорассеяния пропорциональна концентрации взвешенных частиц. Турбидиметрические и нефелометрические измерения проводят на нефелометре НФМ со светофильтрами или на ФЭК-Н-57.

Флуориметрия — определение количества вещества по интенсивности флуоресценции, возникающей при облучении анализируемого вещества УФ лучами и пропорциональной его концентрации. Определяют на флуориметрах ФМ-1, ФМ-2 со ртутными кварцевыми лампами ДРС-50.

При фотометрических измерениях, по закону Ламберта, слои вещества равной толщины поглощают равные части света. Этот закон рассматривает постепенное ослабление параллельного монохроматического пучка света при его распространении в поглощающем веществе.

Закон Бугера — Ламберта — Бера определяет зависимость поглощения монохроматического пучка света от концентрации и толщины слоя светопоглощающего вещества в растворе. Если имеются два ра-

створа одного и того же вещества в одном и том же растворителе, из которых один в два раза концентрированнее другого, то светопоглощение (абсорбция) в первом растворе будет равно светопоглощению во втором растворе при условии, что толщина слоя первого раствора в два раза меньше, чем толщина слоя второго раствора. Закон Бугера — Ламберта — Бера выражается уравнением

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon Ch},$$

где  $I_0$  — интенсивность пучка монохроматического света, вошедшего в слой светопоглощающего раствора толщины  $h$ ;  $I_t$  — интенсивность света, вышедшего из слоя раствора;  $C$  — концентрация светопоглощающего растворенного вещества;  $\epsilon$  — молекулярный коэффициент поглощения света, зависящий от химической природы и физического состояния светопоглощающего вещества, от длины волны монохроматического света.

С. И. Вавилов в 1920 г. установил независимость коэффициента поглощения света от яркости светового пучка в очень широких пределах изменения энергии поглощаемого света. Квантовая природа света и конечная длительность возбужденных состояний молекул или ионов обуславливает уменьшение светопоглощения. Этот закон приближенный в отношении всех переменных величин — интенсивности света, толщины слоя и концентрации.

С. И. Вавилов в 1949 г. показал, что  $\epsilon \cdot C$  зависит от толщины слоя  $h$  вследствие резонансного взаимодействия между светящейся и светопоглощающей молекулами. Если концентрация раствора выражена в *моль/л*, а толщина слоя — в *см*, то коэффициент  $\epsilon$  называется мольным коэффициентом погашения, или мольным коэффициентом экстинкции. Он характеризует оптическую плотность 1 *мл* раствора, налитого в кювету толщиной 1 *см*. Оптическую плотность можно вычислить, пользуясь формулой закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$D = \epsilon x C = \lg \frac{I_0}{I}.$$

Мольный коэффициент  $\epsilon$  показывает, какая часть светового потока поглощается раствором при толщине слоя 1 *см*. Если  $C=1$  *моль/л* и  $x=1$  *см*, то  $\epsilon=D$ . Величину  $D$  называют оптической плотностью поглощающего вещества.

Закон Бугера — Ламберта описывает светопоглощение при постоянной концентрации вещества в растворе и различной толщине слоя.

Закон Бера описывает светопоглощение при постоянной толщине слоя и различной концентрации вещества. Отношение  $I/I_0 = T$  называют пропусканием раствора анализируемого вещества  $T=10^{-\epsilon cl}$ . Величина  $T$  может изменяться от 0 до 1.

Оптическая плотность  $D = -\lg T$ ,  $I = I_0 \cdot T$ . Если  $T$  выразить в процентах, то

$$D = \lg \frac{100}{T} \text{ или } D = 2 - \lg T.$$

$D$  и  $T$  зависят от длины волны падающего света и концентрации светопоглощающего вещества в растворе.

Молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  характеризует индивидуальные свойства анализируемого вещества в растворе. Он есть функция длины волны. Не зависит от концентрации светопоглощающего вещества. Например, для аммиачного комплекса меди  $\epsilon=500$ , а для дитионата меди 50 000:

$$\epsilon = \frac{D}{c \cdot l} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

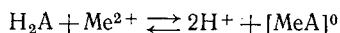
Растворы многих веществ обнаруживают отклонения от закона Бера. Важнейшие причины отклонений следующие.

1. Присутствие посторонних электролитов в растворе вызывает деформацию молекул и ионов окрашенных веществ (особенно комплексных), вследствие чего светопоглощение дополнительно меняется при разбавлении.

2. Гидратация (сольватация) растворенного вещества вызывает непропорциональное разбавлению изменение светопоглощения раствора.

3. Изменение взаимодействия светопоглощающих частиц с разбавлением раствора.

4. Изменение pH раствора влияет на светопоглощение, так как полнота образования окрашенного соединения зависит от pH, например:



При изменении pH может также изменяться состав комплексного соединения, поглощающего свет. Например, катионы  $\text{Fe}^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой образуют при различных pH три разных по химическому составу соединения разной окраски. Изменение pH может разрушить комплексное соединение, поглощающее свет.

5. Изменение степени диссоциации или ассоциации светопоглощающего вещества в растворе может изменить окраску (например, метилового оранжевого). Могут также происходить реакции таутомерного превращения, гидролиза (например, превращение хромата в бихромат и обратно с изменением pH).

Чтобы уменьшить отклонения от закона Бера, необходимо работать в оптимальных условиях, выбрав подходящий реагент и способ приготовления испытуемого и стандартного растворов. На величину светопоглощения влияет температура, вызывающая изменение химического состава светопоглощающего вещества. Раствор должен содержать вещество, обладающее собственной характерной окраской, или образовывать окрашенные соединения с соответствующими реагентами. Окраска раствора должна быть достаточно интенсивной, и чем она интенсивнее, тем чувствительнее метод анализа.

Окраска должна быть устойчивой во времени и не меняться с изменением pH раствора и температуры.

При изменении концентрации раствора должен соблюдаться закон Бера.

Проводя цветные реакции, используемые в фотометрии, удаляют мешающие примеси, применяют бесцветные реагенты, создают усло-

вия для быстрого получения устойчивого окрашенного вещества по уравнению стехиометрически протекающей реакции. Окраска не должна зависеть от последовательности прибавления реагентов.

Если фотометрический анализ невозможен непосредственно в первоначальном растворе из-за присутствия мешающих веществ, то полученный окрашенный продукт реакции должен легко экстрагироваться подходящим органическим растворителем.

Для получения окрашенных соединений приходится применять обычные реакции окисления, восстановления, комплексообразования и их сочетание.

В растворе часто присутствуют мешающие компоненты, которые или сами окрашены, или дают окрашенные соединения с тем же реагентом. Мешающие компоненты могут также разрушать окраску определяемого вещества.

В колориметрии измеряют интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор и являющегося дополнительным к поглощенному свету. Например, раствор, поглощающий лучи красного цвета, окрашен в дополнительный к нему сине-зеленый цвет, как это установил К. А. Тимирязев для растворов хлорофилла. Раствор, поглощающий желто-зеленые лучи, окрашен в фиолетовый цвет, например раствор  $\text{KMnO}_4$ . Раствор, поглощающий желтые лучи, окрашен в синий цвет, например раствор аммиачного комплекса меди. Дополнительные цвета при смешении их с основными дают белый (ахроматический) цвет.

Частицы вещества, взаимодействующего со светом, могут быть распределены в газе (цветной газ, дым, туман), в жидкости (раствор, золь, суспензия, эмульсия), в твердом теле (окрашенные и мутные стекла). Эти частицы бывают молекулами, ионами, коллоидами, крупными кусочками или каплями.

Из формулы  $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon ch}$  можно вывести для двух растворов с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  и высотами столбов (толщина слоев)  $h_1$  и  $h_2$ \* при условии равенства интенсивности монохроматических пучков света, пропущенных через эти растворы, что

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C_1 h_1} \text{ и } I_2 = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C_2 h_2}$$

Когда  $I_1 = I_2$ , то  $I_0 \cdot 10^{-\epsilon C_1 h_1} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C_2 h_2}$ .

Разделив обе части на  $I_0$  и прологарифмировав, получим

$$\epsilon C_1 h_1 = \epsilon C_2 h_2.$$

Сокращая на  $\epsilon$  и преобразуя, получаем обратную пропорциональную зависимость

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1}.$$

Отклонения от закона Бугера—Ламберта—Бера можно учесть, если применить формулу Винклера и Гинзберга

$$\frac{C_1 + A}{C_2 + A} = \frac{h_2}{h_1}$$

вместо формулы  $\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1}$ .

\*  $h_1$ — первого раствора;  $h_2$ — второго раствора.

Эмпирическую константу  $A$  находят, сравнивая окраску двух или нескольких стандартных растворов, пользуясь формулой Винклера — Гинзберга. Из этой формулы следует

$$A = \frac{h_1 C_1 - h_2 C_2}{h_2 - h_1}.$$

На интенсивность окраски анализируемого раствора влияет изменение рН, время стояния раствора после приготовления до момента измерения, ослабления окраски или обесцвечивание раствора под действием света при стоянии, присутствие посторонних веществ, добавленные реактивы, неточное разбавление. Коэффициент светопоглощения при больших концентрациях раствора изменяется вследствие взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя. Основной колориметрический закон применим только для разбавленных растворов. Обычные стеклянные светофильтры не обеспечивают достаточную монохроматизацию света, что обуславливает отклонение от этого закона.

При всяком количественном абсорбционном анализе необходимо убедиться в постоянстве коэффициента поглощения в исследуемом интервале концентраций.

## § 162. Способы сравнения окрасок в колориметрии

В колориметрическом анализе чаще всего применяют растворы окрашенных комплексных соединений, которые можно получить при взаимодействии реактива с анализируемым веществом. В ряде случаев применяют органические реактивы. Точность измерения интенсивности окраски полученного соединения при визуальном методе меняется от  $\pm 0,5$  до  $\pm 10\%$ , а при использовании оптических инструментов —  $\pm 0,05$  до  $\pm 1\%$ . Однако расхождение между отдельными определениями иногда достигает 10 и даже 20%.

Полученное комплексное соединение должно быть достаточно прочным и сохранять постоянный состав во времени. Чем больше прочность соединения, тем сильнее связывается определяемый ион с реагентом и тем легче перевести его в окрашенное соединение. Это важно для обеспечения точности и чувствительности метода, особенно в разбавленных растворах. На прочное комплексное соединение меньше влияют посторонние примеси. Очень важна достаточная интенсивность окраски, рассчитанная на 1 моль окрашенного вещества. А. К. Бабко показал, что если, например, к 100 мл очень разбавленного раствора соли железа (III) добавить 10 мл 0,01 М раствора KSCN, то концентрация избытка роданида будет  $10^{-3}$  моль/л:

$$\frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{SCN}^-]}{K_{[\text{FeSCN}]^2}} = \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{5};$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}_{\text{связ}}]}{[\text{Fe}^{3+}_{\text{своб}}]} = \frac{1}{5} \cdot 100 \approx 20\%.$$

Если в стандартный раствор добавили 20 мл того же раствора KSCN, то концентрация реактива в 100 мл раствора будет  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Тогда

$$\frac{[\text{Fe}_{\text{связ}}^{3+}]}{[\text{Fe}_{\text{своб}}^{3+}]} = \frac{[\text{SCN}^-]}{K_{[\text{FeSCN}]^2}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 40\%,$$

т. е. степень связывания железа увеличивается в два раза.

Таким образом, хотя количество железа в стандартном и анализируемом растворе одинаково, но яркость их окраски различная, что вызывает большую ошибку в определении концентрации железа. Чем менее прочна окраска комплексного соединения, тем точнее надо отмеривать реагенты. Важное значение имеют выбор реактива, растворителя, условия реакции и точное их соблюдение, так как от этого зависит равновесие в растворе комплексного соединения.

Фотометрическое определение наиболее точно в максимуме кривой светопоглощения, так как оптическая плотность и молярный коэффициент погашения вещества зависят от длины волны света.

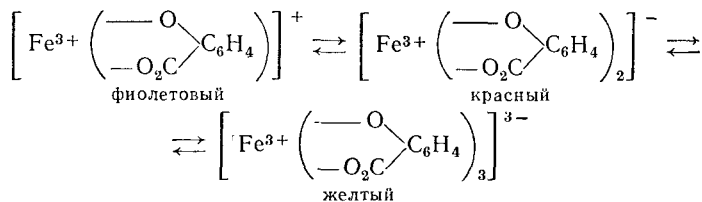
Особенно ценны для колориметрического анализа комплексные соединения, дающие узкую полосу поглощения, так как их окраски в растворе очень яркие и спектрально чистые. Ширина полосы поглощения должна быть не более 1000 Å, т. е. около 1/3 интервала длины волн видимого света — от 7000 (красный цвет) до 4000 Å (фиолетовый цвет). Например, раствор аммиачного комплекса меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  в области 6000—7000 Å поглощает 3% света, т. е. 1% общего светового потока, и может иметь еще заметную окраску. Очень разбавленный раствор бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  поглощает 6% света в области 5000—4000 Å, т. е. всего 2% общего светового потока. Разбавленный раствор красителя родамина Б при 5300 Å поглощает 2% света и имеет еще заметную визуальную розовую окраску, хотя фотоколориметр (без светофильтра) ее не улавливает.

Некоторые растворы имеют серый цвет. Например, коллоидный раствор туши поглощает свет почти во всех участках видимого спектра, поэтому кажется слабо-серым, находясь на пределе видимости. Такой раствор поглощает около 5% падающего света равномерно во всех участках спектра. Если приготовить растворы туши, бихромата калия и родамина Б, разбавив их так, чтобы каждый поглощал 50% света в максимуме полосы поглощения, и затем разбавлять их до предела визуальной видимости, то окраска туши исчезает при разбавлении в 10 раз, бихромата калия — при разбавлении в 40 раз, родамина Б — при разбавлении в 200 раз.

Кроме образования комплексных соединений, используют образование окрашенных продуктов в реакциях окисления-восстановления и образование зольей нерастворимых окрашенных соединений. Используются некоторые реакции синтеза органических красителей и изменение окраски при диссоциации кислотно-основных индикаторов. На все эти реакции и устойчивость растворов может влиять рН среды. Например, рН влияет на окраску комплексных соединений катионов металлов с анионами сильных и слабых кислот, на состав окрашенного комплексного соединения. Максимум оптической плотности часто отвечает определенному рН. Может резко изменяться окраска раствора. Например, фиолетовый салициловый комплекс железа при рН 4



переходит в красный комплекс, который при pH9 превращается в желтый комплекс:



Окрашенные коллоидные растворы образуют сульфиды многих металлов и неметаллов, например,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ , никельдиметилглиоксим, берлинская лазурь и др. pH раствора влияет на степень дисперсности частиц золя, от чего зависит устойчивость окрашенного раствора.

Влияние мешающих ионов устраняют, или маскируя их, или отделяя осаждением, или применяя свето-фильтры.

Окраски растворов можно сравнивать различными методами. Наиболее простой метод стандартных серий. В 10—15 пробирок (рис. 76) равного диаметра и одинакового по цвету стекла (лучше бесцветного) наливают постепенно увеличиваемые количества стандартного раствора определяемого компонента. Разбавляют растворы во всех пробирках до одинакового объема. В каждую пробирку добавляют одинаковое количество реактива в прежней последовательности. Растворы перемешивают. В каждой пробирке выполняют все операции, необходимые для получения окрашенного соединения.

Окраску анализируемого раствора, приготовленного точно так же, как каждый из стандартных растворов, сравнивают с окраской серии стандартных растворов. Устанавливают, в какой пробирке стандартной серии окраска ближе всего к анализируемому раствору. Окраска может быть промежуточной между окрасками двух стандартных растворов. Тогда сумму двух их концентраций делят пополам и результат принимают за концентрацию анализируемого раствора. Для применения метода стандартных серий нет необходимости, чтобы раствор точно следовал закону Бугера — Ламберта — Бера. Правильнее всего применять серию стандартных растворов, концентрация вещества в которых изменяется в геометрической прогрессии. Тогда соседние стандарты отличаются по концентрации в 1,2—1,5 раза. Если стандарты отличаются меньше, чем на 10—20%, то сравнение окраски ненадежно. Если окрашен сам реактив, то концентрацию стандартов можно увеличивать в арифметической прогрессии, например готовить 0,1; 0,2; 0,3; 0,4%-ный и т. д. раствор определяемого компонента или готовить растворы, содержащие 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мг и т. д. Крайние растворы серии стандартов не должны отличаться по количеству ве-

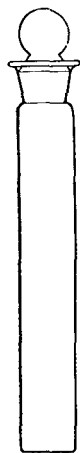


Рис. 76. Колориметрический цилиндр

щества больше, чем в 20—30 раз, так как при очень большой интенсивности окраски индивидуальное сравнение мало надежно. Метод стандартных серий очень удобен для массовых однотипных анализов.

Для приготовления растворов стандартных серий рекомендуется употреблять специальные цилиндры (см. рис. 76) с пришлифованными стеклянными пробками. Это позволяет также применять их при экстрагировании не смешивающимися с водой растворителями. Пробирки имеют плоское дно. Их изготавливают двух размеров: на 25 мл (18 × 150 мм) и на 5 мл (12 × 80 мм). Сравнение производят при рассеянном дневном свете, наблюдая цвет в пробирке по оси на белом фоне (картон), наклоненном под углом 45°. Если сравнивают слои растворителей, экстрагировавших определяемое вещество и не смешивающихся с водой, то цвет пробирок наблюдают под прямым углом к оси на белом вертикальном фоне. При близких окрасках стандартных растворов рекомендуется в процессе сравнения менять их местами.

Можно уверенно различать две окраски в слоях с равным поперечным сечением, если растворы отличаются друг от друга на 7% по оптимальной концентрации. Методом стандартных серий можно определять концентрацию анализируемого вещества с точностью  $\pm 5\%$ . Объем раствора в пробирках (соответственно высота) остается все время постоянным, а концентрация меняется. Преимущество метода стандартных серий — минимальное влияние, оказываемое на результат анализа изменением окраски во времени и различием в концентрации реактива.

В настоящее время изготавливают серии долговечных искусственных стандартов смешиванием растворов окрашенных неорганических солей (например,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ), нитратов железа, кобальта, меди. Применяют также серии цветных стандартных стекол, например кобальтовых, в анализе голубых растворов. Стекла помещают в колориметр в точно фиксируемом положении.

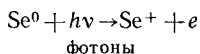
### § 163. Фотоэлектроколориметрический метод

По этому методу вместо глаза как приемника и анализатора светового потока используют фотоэлемент. Фотоэлемент превращает световую энергию в электрическую. Величину возникающего при этом электрического тока измеряют гальванометром. Применение фотоэлемента устраняет утомляемость глаза наблюдателя в массовых анализах. Фотоэлемент может измерять не только интенсивность видимого света, но и ультрафиолетового и инфракрасного. Например, сурьмяно-цезиевые фотоэлементы чувствительны к ультрафиолетовым лучам. Сурьмяно-цезиевые фотоэлементы работают в области спектра от 220 до 650 нм, кислородно-цезиевые от 600 до 1100 нм. Фототоки, возникшие в фотоэлементах, обычно передаются на усилительное устройство.

Хотя фотоэффект открыт А. Г. Столетовым в 1888 г., но был объяснен только в начале XX в. на основании квантовой теории света, разработанной М. Планком. Простейший фотоэлемент — селеновый; он встречается наиболее часто. Состоит из железной пластинки, покрытой слоем селена (полупроводника). Слой селена покрыт

тонкой полупрозрачной пленкой золота или платины и сжат контактными кольцами. Со стороны слоя золота или платины расположен катод, а у нижнего железного слоя — анод. Ток идет от минуса к плюсу (поток отрицательно заряженных частиц — электронов).

Поток электронов возникает при элементарном акте взаимодействия фотонов или квантов света с атомами селена. Электроны выбиваются из атомов селена фотонами



Выбитые электроны попадают из слоя селена в слой золота и заряжают его отрицательно. Благодаря полупроводниковым свойствам селена электроны не могут попасть в слой железа. Слой золота заряжается отрицательно, а слой железа — положительно. Таким образом, действием фотонов (квантов, или атомов света) с поверхности селена вырываются электроны. Энергия кванта света должна быть больше работы, необходимой для освобождения электрона из атома селена. Оставшаяся энергия расходуется на сообщение электрону кинетической энергии, вследствие чего возникает электрический ток, измеряемый гальванометром. Таким образом, гальванометр измеряет величину тока, возникающего при освещении фотоэлемента.

Энергия  $E$  светового кванта

$$E = h\nu = h \frac{C}{\lambda},$$

где  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,55 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек;  $C$  — скорость света, равная  $3 \cdot 10^{10}$  см/сек;  $\nu$  — частота колебаний световых волн, сек $^{-1}$ ;  $\lambda$  — длина волны электромагнитных колебаний света, см.

Для каждого вещества существует определенная длина волн (или соответствующая ей частота колебаний), при которой наблюдается фотоэффект. Эта величина называется порогом фотоэффекта. Сила возникшего фототока зависит от длины волны падающего света, что делает фотоэлемент чувствительным на определенном участке спектра.

Спектральная характеристика фотоэлемента сильно зависит от температуры. Величина фототока, возникающего в фотоэлементе, прямо пропорциональна интенсивности падающего на фотоэлемент монохроматического излучения. Сопротивление гальванометра должно быть возможно малым и не превышать внутреннего сопротивления фотоэлемента. Чувствительность фотоэлемента различна на различных участках его поверхности. Поэтому нужно всегда освещать определенный участок поверхности фотоэлемента.

Селеновые фотоэлементы «стареют»; их спектральная чувствительность уменьшается со временем работы. Фотоэлементы «утомляются», как и глаз, величина тока уменьшается с течением времени. Фотоэлементы должны «отдыхать».

Все фотоэлементы, изготавливаемые в настоящее время, подразделяются на три типа: 1) с запирающим слоем (вентильные), например селеновый (область чувствительности 300—800 нм, максимум чувствительности при 500—600 нм); 2) с внутренним фотоэффектом (фотосо-

противление); 3) вакуумные или газонаполненные фотоэлементы (с внешним фотоэффектом).

Фотоэлементы с внутренним фотоэффектом основаны на уменьшении сопротивления при облучении светом определенной длины волны. Они изготавливаются из специальных полупроводниковых материалов, например из сплава «таллофид» (сульфид таллия с окисью таллия или сульфидом свинца). Эти фотоэлементы чувствительны в инфракрасной области спектра.

Фотоэлементы с внешним фотоэффектом основаны на выбивании электронов из светочувствительного слоя (катод). Выбитые электроны направляются к аноду, и электрический ток возникает во внешней цепи. Фотоэлементы состоят из двух электродов, заключенных в стеклянный баллон (например, кислородно-цезиевые и сурьмяно-цезиевые). Применяются в спектрофотометре СФ-4 и СФ-2М.

**Светофильтры.** Монохроматизация света достигается применением светофильтров. Они бывают твердыми и жидкими (раствор). Пучок света, поступающий в прибор, предварительно пропускают через светофильтр. Так как светофильтр обладает избирательным светопоглощением, то он пропускает свет только в узком интервале длин волн. Цвет самого светофильтра соответствует участку спектра, который он пропускает, и является дополнительным к цвету поглощаемого света. Ширина участка пропускаемого света для различных светофильтров меняется в пределах от 100 до 20 нм. Например, в фотоэлектроколориметре ФЭК-М ширина участка 100 нм, в ФЭК-Н и ФТ — от 20 до 40 нм.

В визуальных приборах светофильтр укрепляют в специальном револьверном диске. При работе с окрашенным раствором выбирают светофильтр, цвет которого является дополнительным к цвету испытуемого раствора. Если известен спектр поглощения излучаемого раствора, то используют светофильтр в области максимума пропускания световых лучей, близкого к области максимума поглощения лучей определяемого вещества в растворе. Для получения спектральной характеристики светопоглощаемого вещества производят измерения по всем светофильтрам и строят график зависимости оптической плотности  $D$  (ось ординат) от длины волны  $\lambda$ , соответствующей максимуму пропускания (ось абсцисс).

Цвет светофильтра дополнительный к цвету раствора, поэтому приводим основные и дополнительные цвета (табл. 64).

Применение светофильтров расширяет возможности применения колориметрии; чем уже полоса пропускания света определенной длины волны и чем ближе она к максимуму светопоглощения раствора анализируемого вещества, тем более точны результаты анализа, так как достигается более точное следование закону Бера, справедливому для монохроматического света. При этом нужно стремиться, чтобы светофильтр соответствовал также и минимуму поглощения света примесями веществ, присутствующих в растворе. Например, применяя смесь 50% ацетона и 50% воды, в которой растворены соли железа и никеля, можно устранить влияние никеля на определение железа подбором соответствующих светофильтров.

Основные и дополнительные цвета

Основной цвет	Длина волны, нм	Дополнительный цвет	Длина волны, нм
Фиолетовый	400—450	Желто-зеленый	560—575
Синий	450—480	Желтый	575—590
Зелено-синий	480—490	Оранжевый	590—625
Сине-зеленый	490—500	Красный	625—750
Зеленый	500—560	Пурпурный	—
Желто-зеленый	560—575	Фиолетовый	400—450
Желтый	575—590	Синий	450—480
Оранжевый	590—625	Зелено-синий	480—490
Красный	625—750	Сине-зеленый	490—500

Светофильтры выцветают, выцветшие заменяют новыми. Применяемые в настоящее время светофильтры из цветного стекла очень устойчивы. Набор светофильтров, приложенных к прибору, должен охватывать всю область спектра.

Метод спектрофотометрии имеет преимущество по сравнению с другими методами:

- 1) спектры поглощения снимают в широких областях длин волн — инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой;
- 2) работают более точно в максимумах светопоглощения, что увеличивает чувствительность и точность измерений;
- 3) определяют более точно малые концентрации растворенного вещества;
- 4) изучают структуру молекулы и иона;
- 5) вследствие возможности измерения светопоглощения в узких интервалах длин волн определяют отдельные вещества в смесях;
- 6) исследуют свойства комплексных соединений, их состав и строят диаграммы «состав — свойство», используя для этого оптическую плотность или пропускание для смесей растворов.

**Расчет концентрации.** Современные приборы отградуированы на оптическую плотность  $D$  или на пропускание  $T$ . Концентрацию раствора можно рассчитать следующими методами.

1. Измеряют  $D$  или  $T$  для серии эталонных растворов с различной заранее известной концентрацией. Строят график зависимости  $D$  (или  $T$ ) от концентрации  $C$ . После этого концентрацию находят по калибровочному графику.

2. Приготовив два эталонных раствора и измерив в них  $D$  или  $T$ , находят концентрацию анализируемого вещества в растворе по формуле, выражающей прямую пропорциональность между оптической плотностью и концентрацией.

3. Если раствор содержит окрашенную примесь (например, избыток окрашенного реактива), то сначала измеряют оптическую плотность  $D_1$  для этого раствора без добавки реактива. Затем измеряют оптическую плотность  $D$  того же раствора после реакции образования

окрашенного соединения анализируемого вещества с реактивом. Разность этих величин будет  $D - D_1$ . Разделив эту разность на оптическую плотность эталонного раствора  $D_{\text{эт}}$ , получим для определения концентрации

$$\frac{D - D_1}{D_{\text{эт}}} = \frac{C_x}{C_{\text{эт}}}.$$

4. Применение рациональных величин \* в фотометрии ценно, так как быстрота фотометрических анализов значительно больше гравиметрического и титрометрического. А. И. Лазарев, И. П. Харламов предлагают для этой цели формулу

$$b_{\text{рац}} = \frac{a_0 \cdot k_2}{D_0 \cdot k_1},$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты мультиплетности;  $a_0$  — содержание вещества в стандартном растворе, г;  $D_0$  — оптическая плотность стандартного раствора;  $b_{\text{рац}}$  — рациональная навеска, г.

Содержание определяемого вещества  $a_x$  (в г) в фотометрическом растворе находят, предполагая применимость закона Бера:

$$a_x = \frac{a_0 \cdot D_x}{D_0},$$

где  $D_x$  — оптическая плотность исследуемого раствора.

В анализируемой навеске содержание вещества вычисляют по формуле

$$x = \frac{a_0 \cdot D_x \cdot k_2}{b \cdot D_0},$$

где  $k_2$  — коэффициент мультиплетности;  $b$  — навеска анализируемого вещества, г.

Большие количества отдельных компонентов анализируют из аликвотной части раствора после его разбавления; содержание искомого компонента находят по формуле

$$x = \frac{a_0 \cdot D_x \cdot k_2 \cdot V_1}{b \cdot D_0 \cdot V_2},$$

где  $V_1$  — объем раствора, содержащий взятое для анализа количество вещества, мл;  $V_2$  — объем аликвотной части, взятой для разбавления, мл.

Таким образом, рациональными величинами могут быть как навески анализируемого образца, так и объем аликвотной части или разбавление объема. Эти величины легко рассчитать по формулам:

$$B_{\text{рац}} = \frac{a_0 k_2 V_1}{D_0 k_1 V_2}; V_{1\text{рац}} = \frac{a_0 V_1 k_2}{b D_0 k_1}; V_{2\text{рац}} = \frac{b D_0 V_2}{k_1 k_2 a_0}.$$

---

\* Рациональными называют величины (навески, объемы, титры, аликвоты), позволяющие получать результаты анализа непосредственно по показаниям измерительного прибора (фотоэлектроколориметра, бюретки, полярографа и т. д.).



Постоянство числовых значений рациональных величин при фотометрическом анализе зависит от качества фотометрического прибора и от условий работы. Рациональные величины, как и калибровочные графики, проверяют по мере надобности.

Таким же методом находят рациональные величины для экстракционно-фотометрического анализа; в этом случае объемы экстрагента  $V_0$  и  $V_x$ , применяемые для определения  $D_0$  и  $D_x$ , должны быть также постоянными.

Рациональные величины применяют и в нефелометрических, турбидиметрических, флуорометрических методах анализа при условии, что выполняется закон Бера.

**Фотоколориметры.** Фотоколориметр — оптический прибор, показывающий концентрацию вещества в растворе по интенсивности окраски. Световые потоки измеряют фотоэлементами, что позволяет достигнуть более высокой чувствительности, точности и объективности определений, чем при пользовании визуальными колориметрами. Измерения значительно ускоряются. Визуальные и фотоэлектрические колориметры позволяют определять концентрацию веществ в пределах от  $10^{-3}$  до  $10^{-8}$  моль/л.

Кривые спектральной чувствительности глаза и селенового фотоэлемента очень сходны. Это позволяет разработанные для визуальной колориметрии методики применять при работе с фотоэлектрическими колориметрами. Каждый фотоколориметр состоит из осветителя, линзы, светофильтров, фотоэлементов и гальванометра. Для получения постоянства света осветитель включают через стабилизатор напряжения тока.

При работе с фотоколориметром удобно пользоваться калибровочными кривыми. Величина тока, возникающего в фотоэлементе, связана определенной зависимостью с напряжением тока, накаливающего нить осветителя, поэтому должна осуществляться стабилизация напряжения в сети осветителя фотоколориметра:

$$i = KU^n,$$

где  $i$  — величина тока;  $K$  — коэффициент пропорциональности;  $U$  — напряжение;  $n \approx 4$ .

Возможно или прямое измерение тока фотоэлемента гальванометром, или измерение разницы между током одного фотоэлемента, расположенного за кюветой с исследуемым раствором, и током другого фотоэлемента, расположенного за кюветой, наполненной растворителем или стандартным раствором. Второй метод называется методом нулевого отсчета, так как стрелка гальванометра приводится в нулевое положение. Отклонение стрелки компенсируется или посредством диафрагмы, или по потенциометрической схеме, или по принципу колориметрического титрования. Так как гальванометр используется в качестве нуль-инструмента, нет необходимости точно градуировать шкалу, но нужно иметь достаточно чувствительный гальванометр.

Наиболее распространены фотоколориметры ФЭК-М, ФЭК-Н-57 и ФЭК-56 (рис. 77). Инструкции, прилагаемые к приборам, содержат подробное описание их устройства и руководство к пользованию. Работа на фотоколориметре удобна в массовых анализах.



В фотоэлектроколориметре есть две кюветы. В одну помещают анализируемый раствор, в другую — раствор сравнения. Раствор сравнения называют нулевым раствором. Оптическая плотность — аддитивная величина. Если в качестве раствора сравнения в кювету поместить дистиллированную воду, то отсчитываемое значение опти-

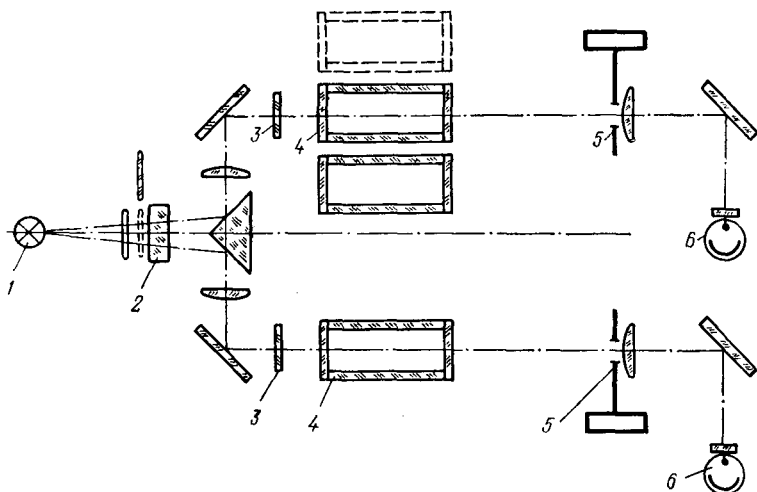


Рис. 77. Оптическая схема фотоколориметра ФЭК-56:  
1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — сменные светофильтры;  
4 — кювета; 5 — измерительная диафрагма; 6 — фотоэлемент

ческой плотности равно сумме оптических плотностей всех компонентов, содержащихся в растворе (за исключением воды):

$$D = (\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B) l.$$

В качестве раствора сравнения можно также использовать раствор, содержащий все компоненты (в тех же концентрациях), что и в анализируемом растворе, за исключением определяемого компонента. Тогда можно измерить оптическую плотность последнего по формуле  $D = \epsilon_A C_A l$ , где  $\epsilon_A$  и  $C_A$  соответствуют определяемому веществу.

В фотометрическом анализе рекомендуется производить измерения в спектральной области, для которой обеспечиваются наибольшая точность и чувствительность количественных определений. Если свет поглощает только раствор анализируемого окрашенного соединения, а все другие компоненты не поглощают в видимой области спектра, то оптическую плотность измеряют в максимуме светопоглощения исследуемого соединения ( $\lambda_{\text{макс}}$ ). Мольный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  наибольший. Это позволяет обеспечить наибольшую чувствительность определения. При ограниченном наборе светофильтров их подбирают опытным путем, так как максимум светопоглощения раствора может не совпадать с максимумом чувствительности фотоэлемента.

Часто оказывается, что рекомендуемый реактив имеет собственную окраску и поглощает свет в области спектра, близкой к области светопоглощения определяемого вещества. Тогда оптическую плотность раствора определяют в области оптимального светопоглощения при  $\lambda_{\text{оптим}}$ , т. е. на том участке спектра, где обеспечивается наибольшая разница в оптических плотностях окрашенного анализируемого соединения и реактива. Для этих определений выбирают светофильтр с максимальной пропускаемостью при  $\lambda_{\text{оптим}}$ . Его подбирают опытным путем.

Если в растворе содержатся две равновесные формы окрашенных соединений, близких по химическому составу, то спектры их аналогичны, хотя и различны по максимумам светопоглощения. Тогда фотометрируют при длине волны, соответствующей изобестической точке. Изобестическая точка характеризуется одинаковым светопоглощением всех компонентов раствора. В этой точке оба окрашенных соединения имеют одинаковое светопоглощение, так что их кривые светопоглощения пересекаются. Это исключает влияние равновесной формы на результат анализа. Положение изобестической точки в месте пересечения кривых зависит от концентраций равновесных форм.

Фотометрические определения производят в оптимальных условиях. Надо установить: 1) область оптимального светопоглощения раствора анализируемого соединения; 2) оптимальный pH раствора; 3) количество реактива, необходимое для полного связывания анализируемого иона в окрашенное соединение; 4) оптимальную навеску и конечный объем фотометрируемого раствора; 5) зависимость светопоглощения от времени и температуры. Кроме этого, рекомендуется выдерживать время между измерением оптической плотности и приготовлением фотометрируемого раствора.

## **§ 164. Точность и ошибки колориметрического анализа.**

### **Примеры расчета**

В некоторых случаях колориметрическое определение более точно, чем весовое и объемное. Точность колориметрического анализа зависит от выполнения оптимальных условий развития яркости окраски, т. е. от достижения максимальной оптической плотности. Особенно важен вопрос об оптимальном интервале колориметрически наиболее точно определяемой концентрации.

Основное уравнение фотоэлектрической колориметрии отличается от основного уравнения визуальной колориметрии. Основное уравнение имеет вид

$$D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I_n} = \varepsilon Cl,$$

где  $D$  — оптическая плотность раствора;  $T$  — пропускание, или прозрачность, раствора;  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $I_n$  — интенсивность света, прошедшего через раствор;  $\varepsilon$  — молярный коэффициент погашения, зависящий от длины волны падающего света, химической природы растворенного анализируемого вещества и тем-

пературы раствора и не зависящий от концентрации;  $C$  — концентрация анализируемого вещества в растворе;  $l$  — толщина слоя раствора.

По этой формуле погашение (экстинкция), или оптическая плотность  $D$ , анализируемого раствора прямо пропорциональна концентрации анализируемого вещества.

Основное уравнение фотоэлектрической колориметрии можно вывести из прямой пропорциональности между интенсивностью светового потока и силой фототока:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{i_1}{i_2},$$

где  $I_1$ ,  $I_2$  — интенсивности соответствующих световых потоков, прошедших через анализируемый раствор;  $i_1$ ,  $i_2$  — величины вызываемых ими фотоэлектрических токов.

На основании этого можно составить уравнение фотоэлектрической колориметрии:

$$\lg i_0 - \lg i_t = kCl.$$

Это означает, что разность логарифмов величин фотоэлектрических токов до и после поглощения света анализируемым раствором прямо пропорциональна концентрации светопоглощающего вещества, так как по закону Бугера — Ламберта — Бера

$$\lg I_0 - \lg I_t = kCl.$$

Чтобы понизить процентную ошибку до минимума, нужно работать всегда в одних и тех же условиях и одним и тем же раз навсегда усвоенным способом.

К недостаткам фотоэлектроколориметрического метода относят большую чувствительность к изменению накала нити осветителя, погрешность отсчетов по шкале компенсирующей диафрагмы, нарушение нулевой установки фотоколориметра, погрешность отсчетов по шкале гальванометра, изменение времени с начала освещения раствора в кювете до приведения стрелки гальванометра к нулю. Анализ раствора  $\text{KMnO}_4$  с зеленым светофильтром показывает, что наибольшее значение имеет ошибка в результате изменения накала нити осветителя. Рекомендуется стрелку гальванометра приводить к положению, в котором ее не смещают изменения нити накала осветителя. Этого достигают, регулируя величину отверстия компенсирующей диафрагмы. Кроме того, необходимы предварительное облучение фотоэлемента в течение определенного времени, стандартизация скорости отдельных операций анализа и выбор кюветы определенной толщины.

Фотоэлектрические колориметры — нефелометры ФЭК-56 и ФЭК-57 снабжены селеновыми фотоэлементами. Их работа основана на принципе уравнивания интенсивности двух потоков света при помощи щелевой диафрагмы (см. рис. 77).

Фотоэлектроколориметры — нефелометры ФЭК-Н-52, ФЭК-Н-54, ФЭК-Н-57 имеют ту же оптическую схему, но более усовершенствованную. Они снабжены девятью узкополосными светофильтрами. Фотоэлементы не селеновые, а сурьмяно-цезиевые и захватывают

ближайшую ультрафиолетовую область спектра. Эти фотоэлементы включены по дифференциальной схеме. Стрелочный гальванометр используется как нуль-инструмент. Приборы предназначены для определения концентрации истинных и коллоидных растворов колориметрическим и нефелометрическим методами. Работа их основана на принципе уравнивания двух световых потоков, один из которых проходит через кювету с исследуемым раствором, а другой — через кювету с чистым растворителем или с дистиллированной водой. Равенство световых потоков обнаруживается по показаниям индикатора баланса фотоэлементов.

В нефелометрии используется принцип измерения направленного светопропускания исследуемого раствора (турбидиметрия). Измеряют оптическую плотность ряда растворов анализируемого вещества с известными концентрациями (серия стандартных растворов) в разных участках спектра (различные светофильтры).

Получив ряд значений оптической плотности, строят градуировочную кривую.

Светофильтры из цветного стекла помещают в два диска, которые могут одновременно поворачиваться специальной ручкой, выведенной наружу прибора. Каждым поворотом ручки на пути световых потоков устанавливают требуемую пару одинаковых светофильтров. Для каждого светофильтра указывается длина волны максимального светопропускания. Ниже приведена спектральная характеристика светофильтров фотоколориметра ФЭК-Н-57.

Номер светофильтра . . . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Длина волны максимального светопоглощения . . . . .	360	413	453	508	536	584	610	656

**Фотоэлектрический колориметр ФЭК-М.** Прибор предназначен для колориметрических определений, измерения оптической плотности и измерения пропускания окрашенных растворов.

Работа прибора основана на оптической компенсации двух световых потоков регулировочной диафрагмой. В качестве нуль-инструмента используется гальванометр. Работа производится по компенсационному методу, являющемуся наиболее чувствительным для фотоколориметрических измерений. Световые потоки измеряют двумя фотоэлементами. Интенсивность двух световых пучков уравнивается переменной щелевой диафрагмой. Измерения более точны и объективны, чем на визуальных колориметрах. Измерения ускоряются.

Применяются селеновые фотоэлементы с запирающим слоем УФ-101, которые являются приемниками световой энергии, прошедшей через окрашенный раствор; они соединены между собой через чувствительный гальванометр.

Принципиальная схема ФЭК-М изображена на рис. 77. Как любой фотометр современного типа, ФЭК-М состоит из шести основных частей.

1. Источник света. Пучки света идут от лампы накаливания 35 *вт*. Лампа расположена в специальном патроне и устанавливается с помощью винтов. Постоянный накал лампы обеспечивается феррорезо-

нальным стабилизатором, включаемым в электросеть. Пучки света попадают на зеркала, отражающие пучки света на светофильтры.

2. Светофильтры. Прибор снабжен светофильтрами, включая дополнительные — голубой и оранжевый. Каждый светофильтр имеет определенную спектральную характеристику по оптической плотности в зависимости от длины волны. Установка светофильтров производится попарно специальной рукояткой, расположенной в правой части прибора.

Набор светофильтров содержит также матовый нейтральный фильтр белого света.

3. Оптическая система прибора. Служит для параллельного пучка света. Состоит из двух конденсорных линз и двух зеркал. Изображение проектируется на линзах, а ими — на защитные стекла перед фотоэлементами.

Инфракрасное излучение источника света поглощается теплозащитными стеклами, что предохраняет раствор и фотоэлементы от нагревания.

4. Приспособление для уравнивания интенсивности световых пучков. Состоит из щелевой диафрагмы и нейтральных клиньев. На панели прибора имеется барабан, отсчетная шкала диафрагмы и рукоятка для грубой и точной настройки клиньев.

5. Приспособление, фиксирующее уравнивание интенсивности световых пучков. Прибор снабжен стрелочным гальванометром, который служит нуль-инструментом. Гальванометр можно переключать на большую и малую чувствительность или выключать.

На панели прибора имеются: 1) корректор гальванометра; 2) арретир в гальванометре; 3) крышка лампочки гальванометра; 4) переключатель чувствительности гальванометра; 5) клеммы для выносного гальванометра. Любое измерение на фотоколориметре начинают при включении гальванометра на малую чувствительность, что соответствует цифре 1 у рукоятки, расположенной в нижней части левой стороны панели. Когда достигнуто уравнивание световых потоков, падающих на фотоэлементы при малой чувствительности, т. е. когда стрелка гальванометра достигнет нулевого положения, переключают рукоятку гальванометра на большую чувствительность, отмеченную цифрой 2 у рукоятки. После компенсации световых пучков рукоятку немедленно переводят в положение ноль. После этого производят отсчет по шкале оптических плотностей.

Когда прибор не работает, стрелку гальванометра арретируют поворотом ручки арретира в положение «закр». Перед началом работы рукоятку ставят в положение «откр» и устанавливают стрелку на ноль осторожным поворотом винта.

6. Регулировочные приспособления. Предназначены для стабилизации источника тока и для компенсации нарушений в отсчетной системе. При работе с ФЭК анализируемые окрашенные растворы и стандартные растворы наливают в специальные кюветы (см. рис. 77), которые устанавливают в гнезда-кюветодержатели. Держатели имеют три гнезда. Это позволяет менять кюветы в световом пучке и ставить

вместо кюветы с растворителем кювету с определяемым веществом, и наоборот. Кюветы устанавливают точно по ходу лучей. Набор кювет имеет толщину слоя от 0,1—5,0 см. Выбирают кюветы такой длины, чтобы измеряемая оптическая плотность лежала в пределах 0,15—0,52, что соответствует участку шкалы с минимальной ошибкой.

Кюветы должны быть совершенно чистыми, внешние поверхности их сухими. Во избежание абсорбции окрашенного вещества стекла кюветы быстро опоражнивают и каждый раз тщательно промывают 2 н. раствором кислоты или щелочи и споласкивают дистиллированной водой. Концентрированные растворы кислот и щелочей и хромовую смесь применять не рекомендуется.

Раствор в кювету наливают до метки на стенке. Ее закрывают специальной крышкой. Выбирают две кюветы одной длины для юстировки прибора, написав карандашом по верхней матовой части «лев» и «прав». В третью и четвертую кювету помещают исследуемый раствор, также отметив их.

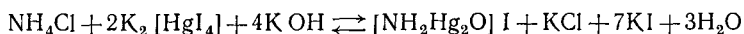
Точную установку кюветодержателя обеспечивает фиксатор-упор. Ось кюветодержателя поворачивают до характерного щелчка, и кюветодержатель плотно прижимают книзу.

## § 165. Примеры колориметрических определений

В фармации фотометрические методы анализа (колориметрия и нефелометрия) применяются, в частности, при определении ядов, которые дозируются в количестве десятых и сотых долей миллиграмма. Цветные реакции можно использовать для колориметрического определения этих веществ при условии, что получаемая окраска устойчива во времени, достаточно чувствительна и изменяется в зависимости от изменения окраски анализируемого вещества. Пользуются чаще всего или методом стандартных серий, методом уравнивания (колориметр Дюбоска), фотоколориметрией на приборах ФЭК-М или ФЭК-56. Прибор ФЭК-56 наиболее удобен, обеспечивает достаточно точные и объективные результаты как при дневном, так и при вечернем освещении.

В Государственной Фармакопее (X изд.) имеется специальная статья по колориметрии и фотометрии. Колориметрически определяют аммиак, алюминий, железо (III), мышьяк (III), свинец (II), хлор в питьевой воде и др. Из числа органических веществ можно отметить колориметрические определения в клинических анализах, например при анализе мочи, ацетона, формальдегида, мочевой кислоты, креатинина, фенолов, витаминов А и С.

**Фотоколориметрическое определение аммиака.** Количественное колориметрическое определение аммиака и солей аммония в воде основано на реакции



Так как реакция очень чувствительна, то ею пользуются для определения аммиака в питьевой воде. Вода, содержащая соли аммония, непригодна для питья.



Реактивы. 1. *Вода, свободная от аммиака и солей аммония.* Получается при повторной перегонке дистиллированной воды, к которой прибавлен карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Применяют свежеперегнанную воду.

2. *Стандартный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ч. д. а.).* Препарат высушивают в эксикаторе над серной кислотой или в шкафу при  $100^\circ\text{C}$  несколько часов. Помещают в бюкс точную навеску 0,3147 г. Растворяют в мерной колбе на 1000 мл водой, не содержащей аммиака. Доводят объем до метки. Перемешивают. 50 мл раствора вновь разбавляют до 1000 мл в мерной колбе. 1 мл этого раствора содержит 0,005 мг аммиака.

3. *Раствор сегнетовой соли  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.).* Отвешивают 50 г сегнетовой соли и растворяют в 100 мл нагретой до  $40^\circ\text{C}$  свежеперегнанной воде. Для устранения возможной примеси аммиака добавляют в приготовленный раствор 5 мл реактива Несслера. Если через 2—3 дня раствор будет содержать окрашенные хлопья, то его отфильтровывают через вату.

4. *Реактив Несслера.* 35 г иодида калия (ч. д. а.) растворяют в 100 мл свежеперегнанной воды. Одновременно растворяют 17 г сулемы  $\text{HgCl}_2$  (ч. д. а.) в 300 мл воды. Холодный раствор сулемы прибавляют к раствору KI до тех пор, пока образовавшийся осадок еще растворяется. Смесь разбавляют 20%-ным раствором NaOH до объема 1000 мл. Вновь вливают раствор сулемы до образования не исчезающего осадка. Осадку дают отстояться. Раствор хранят в темноте.

Методика определения. В коническую колбу на 200—250 мл наливают из бюретки 50—100 мл исследуемого раствора, например водопроводной воды, добавляют 3 мл раствора сегнетовой соли и 2 мл реактива Несслера. Перемешивают. Сразу же появляется окраска различных оттенков — от желтого до коричневого. Если содержание аммиака превышает 5 мг на литр, то выпадают красно-коричневые хлопья. Если содержание аммиака меньше, чем 0,05 мг на литр, то окрашивания не наблюдается. Полученную окраску анализируемого раствора сравнивают через 3 мин с серией стандартных растворов, приготовленных из основного (исходного) стандартного раствора соответствующим разбавлением.

Приготовление серии стандартных растворов (готовят заранее). В несслеровские пробирки из бесцветного стекла одинаковых диаметра и высоты емкостью по 100 мл помещают соответственно разные количества исходного стандартного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , отмеривая их бюреткой. В пробирку 1 помещают 10 мл исходного стандартного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в пробирку 2 — 80 мл раствора и из другой бюретки добавляют 20 мл свежеперегнанной воды, в пробирку 3 — 60 мл раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 40 мл воды, в пробирку 4 — 40 мл раствора и 60 мл воды, в пробирку 5 — 20 мл раствора и 80 мл воды. В каждую пробирку вливают по 3 мл раствора сегнетовой соли и по 2 мл реактива Несслера. Растворы в пробирках перемешивают.

Сравнение окрасок можно производить и по методу уравнивания в колориметре Дюбоска. Стандарт для метода уравнивания готовят следующим образом. К 100 мл стандартного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  приливают 20 мл сегнетовой соли и 20 мл реактива Несслера. Смесь разводят до 1000 мл в мерной колбе. Этот стандарт можно также разбавить в 5 или 10 раз. После этого определяют концентрацию аммиака в анализируемом растворе одним из вышеописанных методов.

Магний и кальций осаждаются реактивом Несслера, поэтому мешают анализу. Сегнетова соль маскирует их, удерживая в растворе. Окраска с реактивом Несслера достаточно устойчива, хотя образуется коллоидный раствор. Обычно содержание аммиака в воде описанным методом определяют в пределах 5—50 мг в 1 л.

**Проверка основных колориметрических законов.** Цель работы — экспериментально проверить выполнимость закона Бера (зависимость светопоглощения от концентрации) и закона Бугера — Ламберта (зависимость светопоглощения от толщины слоя) на фотоэлектрическом колориметре. Используется синий раствор аммиачного комплекса меди.



## Проверка закона Бера.

*Прибор.* Фотоэлектрический колориметр ФЭК-56 или какой-либо другой.

*Реактивы.* Кристаллический сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Серная кислота (пл. 1,84). Раствор аммиака (25%).

*Посуда.* Стаканы химические на 100 мл — 6. Колбы мерные на 100 мл — 1. Колбы конические на 100 мл — 1. Пипетки на 10 мл — 1, на 5 мл — 1, на 1 мл — 1. Бюретка на 25 мл — 1. Мерный цилиндр на 100 мл — 1.

*Выполнение работы.* Фотоколориметр подготавливают к работе согласно описанию в разделе «Фотоколориметры». Отвешивают 0,2 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с точностью до четвертого знака на аналитических весах и вносят в мерную колбу на 100 мл. Растворяют в небольшом объеме воды, доливают 0,5 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и воду до метки. Перемешивают. Готовят в конической колбе раствор аммиака (1 : 1). Разбавляют, приливая воду мерным цилиндром. Перемешивают. Из этих двух растворов готовят серию стандартных растворов, руководствуясь табл. 65.

Таблица 65

Стандартные растворы аммиачного комплекса меди

№ п/п	Объем исходного раствора, мл	Содержание меди, мг	Объем раствора аммиака (1:1) мл	Объем воды, мл	Общий объем, мл	Оптическая плотность
1	3		5	12	20	
2	5		5	10	20	
3	7		5	8	20	
4	9		5	6	20	
5	11		5	4	20	

Готовят отдельно раствор сравнения из 5 мл раствора аммиака (1 : 1) и 15 мл воды.

В фотоколориметре поворотом рукоятки помещают на пути световых пучков желтые светофильтры.

Растворы наливают в кюветы (длина кюветы 20,00 мм). Вначале наливают в обе кюветы раствор сравнения и устанавливают стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем в другую кювету последовательно наливают каждый раз исследуемый раствор по порядку следования номеров в таблице и производят отсчет по шкале оптической плотности. После каждого измерения проверяют при выключенном гальванометре, не сместилась ли нулевая точка. Данные измерений оптической плотности записывают в таблицу. Перед наполнением очередным раствором кювету ополаскивают этим же раствором.

На основании полученных данных строят график зависимости оптической плотности от концентрации раствора: по оси абсцисс — число миллилитров исходного раствора или содержание меди в мг/л, по оси ординат — оптическая плотность соответствующего раствора.

Проверка закона Бугера — Ламберта. *Выполнение работы.* Отмеривают пипетками в стакан 20 мл исходного раствора  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 10 мл раствора  $\text{NH}_3$  (1 : 1) и 10 мл воды. Помещают в две кюветы длиной по 50 мл раствор сравнения. Затем последовательно заменяют две кюветы на все более короткие, наполняя каждую из них одним и тем же стандартным раствором. Каждый раз отсчитывают оптическую плотность по шкале барабана. Полученные результаты записывают:

**Зависимость оптической плотности от толщины слоя стандартного раствора постоянной концентрации**

№ п/п	Толщина слоя жидкости (длина кюветы), мм	Оптическая плотность *
1	50	
2	30	
3	20	
4	10	
5	5	

\* Графа заполняется студентом.

0,1 мл — 1. Градуированная пипетка на 1 мл с ценой деления по 0,01 мл — 1. Стекланные палочки длиной 30 см — 2.

**Выполнение работы.** Готовят стандартные растворы риванола для построения калибровочного графика.

К каждому из растворов приливают по 0,5 мл 1%-ного раствора нитрита натрия и по 0,5 мл 8,3 н. соляной кислоты. Все растворы перемешивают стеклянной палочкой, начиная с наиболее слабоокрашенного.

Полученные растворы окрашены в малиновый цвет.

Измеряют оптическую плотность через 30 мин после перемешивания растворов. Для этого каждый стандартный раствор помещают в кювету длиной 20 мм. При измерениях пользуются зеленым светофильтром (530 нм).

Предварительно прибор устанавливают на нулевое деление шкалы гальванометра. Для этого в обе кюветы наливают смесь, состоящую из 10 мл воды, 0,5 мл 1%-ного раствора нитрита натрия и 0,5 мл 8,3 н. соляной кислоты без риванола (пустой опыт).

На основании полученных данных строят график на миллиметровой бумаге, откладывая по оси абсцисс толщину слоя раствора (в мм), по оси ординат — оптическую плотность. Каждое измерение повторяют 3 раза. Берут среднее.

**Построение калибровочной кривой для фотоколориметрического определения концентрации вещества.** Цель работы — определить концентрацию раствора риванола (желтый цвет).

**Прибор.** Колориметр ФЭК-56 или другой системы.

**Реактивы.** Исходный раствор риванола — 0,02 г в 100 мл воды. 1%-ный раствор нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ . 8,3 н. соляная кислота.

**Посуда.** Пробирки на 20 мл (сухие!) — 7.

Градуированная пипетка на 5 мл с ценой деления

**Состав стандартных растворов риванола, применяемых для построения калибровочного графика**

№ п/п	Объем исходного раствора риванола, мл	Объем дистиллированной воды, мл
1	5,0	5,0
2	4,5	5,5
3	4,0	6,0
4	3,0	7,0
5	1,5	8,5
6	0,5	9,5

Результаты измерения оптической плотности приготовленных стандартных растворов риванола записывают по форме:

Содержание риванола (в мг) в объеме раствора находят по формуле

$$Q = CV,$$

где  $C$  — концентрация исходного стандартного раствора, равная 0,2 мг/мл;  $V$  — объем раствора, мл.

На основании полученных данных строят график на миллиметровой бумаге: по оси абсцисс — содержание риванола (в мг), по оси ординат — оптическую плотность от 0 до 100 (в относительных единицах). По полученным точкам наносят калибровочную кривую. Пользуясь ею, можно определить неизвестную концентрацию исследуемого раствора, полученного от преподавателя.

**Подготовка к измерению оптической плотности.** К полученным от преподавателя (в сухую пробирку) 10 мл раствора риванола неизвестной концентрации добавляют пипетками 0,5 мл 1%-ного раствора нитрата натрия и 0,5 мл 8,3 н. соляной кислоты. Перемешивают стеклянной палочкой. Раствор помещают в кювету фотоколориметра. Измеряют оптическую плотность. Кювета должна быть той же длины, что и при построении калибровочной кривой. Откладывают найденное значение оптической плотности по оси ординат. Проводят линию, параллельную оси абсцисс до пересечения с калибровочной кривой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Отсчитывают содержание риванола (в мг) в анализируемой задаче.

№ п/п	Объем исходного раствора риванола, мл	Содержание риванола в объеме раствора, мг *	Оптическая плотность *
1	5,0		
2	4,5		
3	4,0		
4	3,0		
5	1,5		
6	0,5		

\* Графы заполняются студентом.

## § 166. Флуорометрический метод анализа

Люминесценцией называют собственное видимое свечение различных тел. Вещества, способные люминесцировать под действием света, называют люминофорами. Чаще всего для этой цели применяют освещение ультрафиолетовыми лучами.

Но люминесценцию могут вызвать и другие излучения, например, рентгеновы лучи, гамма-лучи, катодные лучи, бета-лучи, быстрые протоны, альфа-частицы. К числу люминофоров относятся вольфрамат магния (голубое свечение), фосфат кальция, содержащий добавки, хлориды и фториды кальция с активаторами из сурьмы или марганца (красное свечение), сульфид цинка с добавкой сульфида меди (зеленое свечение) и многие другие.

Для возбуждения свечения люминесцирующего вещества оно должно поглотить предварительно определенное количество энергии, т. е. перейти в состояние возбуждения.

Глубокое изучение механизма процесса люминесценции является заслугой советского ученого С. И. Вавилова.

Возникновению люминесценции вещества благоприятствует защищенность электронных оболочек атома, способного люминесцировать (это позволяет «накопить» в атоме энергию, необходимую для люминесценции), и наличие, например, в молекуле органического вещества определенных структурных группировок атомов и определенных валентных связей. Так, сильную люминесценцию дают ароматические соединения и некоторые красители — флуоресцеин и др.

Фотолюминесценцией называют люминесценцию под действием поглощения лучистой энергии телом, когда поглощаемая энергия выделяется в виде светового излучения. Некоторые тела накапливают поглощаемую лучистую энергию и затем испускают ее постепенно. Это наблюдается, например, у различных светящихся составов.

Фосфоресценцией называют фотолюминесценцию, происходящую в течение длительного времени. Например, белый фосфор все время светится в темноте.

Хемилюминесценцией называют свечение, возникающее при химических реакциях. Свечение фосфора объясняется именно этой причиной — медленным его окислением на воздухе. При этом в энергию люминесцентного свечения превращается химическая энергия, выделяющаяся в результате реакции.

Теперь установлено, что свечение живых организмов относится к хемилюминесценции и определяется выделением химической энергии в результате биохимических реакций.

Триболюминесценцией называют люминесценцию при механическом воздействии, трении, раздавливании кристаллов в темноте, например свекловичного сахара.

Флуоресценцией называют люминесценцию, очень кратковременную и быстро затухающую после ее возбуждения внешним источником лучистой энергии, например ультрафиолетовыми лучами. Флуоресценцию могут вызвать и рентгеновы лучи, быстролетающие электроны. Для аналитической химии наиболее важна именно флуоресценция. В условиях химического анализа флуоресценция часто встречается и ее легко наблюдать при освещении порошкообразных веществ, кристаллов, растворов кварцевой лампой или другим источником ультрафиолетовых лучей.

Люминесцентный химический анализ, или, правильнее, флуоресцентный анализ, основан на вынужденной люминесценции различных химических соединений под действием облучения их растворов кварцевой лампой как источником ультрафиолетовых лучей. В аналитической химии применяют также люминесцентные индикаторы, люминесцентную хроматографию и люминесцентный микроскоп.

Методы химического флуоресцентного анализа очень чувствительны. Их производят в строго стандартизованных условиях, так как на флуоресценцию влияют рН раствора, химический состав растворителя, агрегатное состояние люминесцирующего вещества, концентрация растворенных веществ, степень дисперсности люминесцирующего вещества. В благоприятных условиях можно открыть люминесцирующее вещество при содержании  $10^{-9}$ — $10^{-12}$  г/л.

В настоящее время разработаны флуоресцентный количественный

анализ, метод титрования с различными флуоресцентными индикаторами. Ежегодно открывается много новых качественных флуоресцентных реакций для органических и неорганических соединений.

Флуоресцентная реакция солей алюминия с органическим природным красителем морином была открыта в 1867 г. швейцарским исследователем Гоппельшредером. С помощью этой реакции можно обнаружить  $10^{-10}$  г/мл алюминия. Как выяснено, флуоресцирует алюминиевая внутрикомплексная соль морины  $[Al(C_{15}H_9O_7)_3]^{10}$ . Это соединение образует коллоидальную суспензию. Реакцию проводят в уксуснокислом растворе, содержащем этиловый спирт. Описаны флуоресцентные реакции на катионы лития, бериллия, магния, цинка, меди, кадмия, ртути, бора, алюминия, кремния, циркония, олова, серы, сульфатов и др. В них используется образование флуоресцирующих внутрикомплексных соединений с целым рядом органических реактивов, например, с 8-оксихинолином и его производными, кверцитином, диоксиазосоединениями, продуктами конденсации салицилового и резорцинового альдегидов и их производными. Эти реакции используются в капельном анализе, осадочной и распределительной хроматографии, в количественных определениях.

Флуоресцентным методом определяют также биологически активные органические соединения, например адреналин в крови, антибиотики, риванол, хлорофилл и лекарственные вещества.

Люминесцентная, или флуоресцентная, хроматография (см. § 173) позволяет обнаруживать по флуоресценции хроматографические полосы различных неокрашенных веществ на колонках сорбента или на хроматографической бумаге, или в тонких слоях сорбента. Хроматографическая полоса анализируемого вещества обнаруживается по яркой флуоресценции. Если применять флуоресцирующий сорбент, то полосы сорбируемого анализируемого вещества можно иногда обнаружить по тушению флуоресценции в виде темных полос на общем светящемся фоне.

Люминесценция в видимой области спектра подчиняется закону Стокса, согласно которому длина волны света, излучаемого люминесцирующим веществом, должна быть больше, чем длина волны возбуждающего люминесценцию света. Так, флуоресценцию в видимой области спектра, соответствующую длинам волн от 410 до 760 нм, возбуждают ультрафиолетовые лучи, длина волны которых меньше 400 нм (например, 300, 200, 100 нм).

По закону Стокса,  $\lambda_{\text{ф}} > \lambda_{\text{в}}$ , где  $\lambda_{\text{ф}}$  — длина волны света флуоресценции;  $\lambda_{\text{в}}$  — длина волны возбуждающего света. Наоборот, энергия квантов (фотонов) возбуждающего света ( $E_{\text{в}}$ ) должна быть больше энергии ( $E_{\text{ф}}$ ) квантов (фотонов) света флуоресценции, т. е.  $E_{\text{ф}} < E_{\text{в}}$ . Так как  $E_{\text{ф}} = h\nu_{\text{ф}}$  и  $E_{\text{в}} = h\nu_{\text{в}}$ , то  $\nu_{\text{ф}} < \nu_{\text{в}}$ , потому что частота излучения  $\nu$  обратно пропорциональна длине волны  $\lambda$ :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Л. В. Левшин показал, что кривая спектра флуоресценции окрашенного вещества соответствует по форме кривой спектра поглощения

того же вещества, но кривая флуоресценции всегда смещена, по сравнению с кривой светопоглощения в сторону более длинных волн. Кроме спектра флуоресценции обычно характеризуют количественно по ее выходу. С. И. Вавилов предложил называть выходом флуоресценции  $\rho$  отношение излучаемой энергии света флуоресценции  $U_2$  к поглощаемой энергии  $U_1$  (ультрафиолетовых лучей):

$$\rho = \frac{U_2}{U_1}.$$

Величина выхода флуоресценции зависит от длины волны возбуждающего света, концентрации флуоресцирующего вещества, температуры опыта и присутствия в растворе посторонних веществ.

**Закон С. И. Вавилова:** выход флуоресценции увеличивается до известного предела пропорционально длине волны при переходе от более коротких волн к длинным; начиная с определенной длины волны, выход флуоресценции достигает некоторого максимума, становится независимым от длины волны возбуждающего света и затем быстро уменьшается.

Установлено, что выход флуоресценции уменьшается с увеличением концентрации флуоресцирующего вещества. Это явление называют концентрационным гашением флуоресценции. Аналогично увеличению концентрации влияет и увеличение температуры выше определенного предела, что приводит к температурному гашению флуоресценции.

Флуоресценцию гасят также добавки различных органических и неорганических веществ в растворе. Например, хлорид натрия, иодид калия, анилин сильно уменьшают выход флуоресценции хинина, так как добавляемые вещества поглощают значительную часть ультрафиолетовых лучей, вызывающих синюю флуоресценцию хинина.

Флуоресценция различных веществ длится  $10^{-6}$  сек, в то время как фосфоресценция может продолжаться многие часы, дни, месяцы.

С. И. Вавилов установил количественную зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества. Этот закон можно вывести из закона Бера. Доля поглощенного раствором ультрафиолетового света равна  $1 - 10^{-kCl}$ . Количество поглощенного излучения равно  $I_0 - I_t = I_0(1 - 10^{-kCl})$ , где  $k$  — константа, зависящая от химической природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и других факторов;  $l$  — толщина слоя раствора,  $C$  — концентрация флуоресцирующего вещества. Так как интенсивность флуоресценции  $I_{\Phi}$  пропорциональна количеству поглощенного ультрафиолетового излучения, то можно написать:

$$I_{\Phi} = BP_0(1 - 10^{-kCl}) \text{ или } I_{\Phi} = BP_0 \cdot 2,30 \cdot kCl,$$

где  $B$  — доля излучения, поглощаемого флуоресцирующим веществом  $P_0$  — интенсивность ультрафиолетового излучения, поступающего из кварцевой лампы и падающего на раствор.

Таким образом, интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна концентрации флуоресцирующего растворенного вещества.



Если толщина слоя раствора в кювете  $l = \text{const}$ , то

$$BP_0 k_1 = A \text{ и } I_{\Phi} = AC.$$

Флуорометрический анализ основан на измерении интенсивности флуоресценции  $I_{\Phi}$  света, испускаемого частицами флуоресцирующего вещества в растворе. Растворитель сам не должен флуоресцировать в тех же условиях.

Поглощенная каждой молекулой энергия перемещает ее электроны на более высокий энергетический уровень — происходит возбуждение молекулы. Затем электроны, излучая энергию, возвращаются на прежний энергетический уровень или задерживаются на промежуточном уровне. При каждом переходе одного электрона на промежуточные уровни излучается квант энергии

$$E = h\nu.$$

Эта энергия меньше, чем поглощенная, и отвечает большим длинам волн, чем длина волны поглощенного кванта.

В действительности возбуждается не один, а очень много электронов. Поэтому испускаемое излучение на самом деле должно соответствовать значительному числу различных длин волн. Обычно наблюдается целая полоса флуоресцентного излучения. Таким образом, процесс флуоресценции представляет собой выделение видимого света при возвращении молекул флуоресцирующего вещества в нормальное энергетическое состояние после их возбуждения в результате акта поглощения квантов ультрафиолетовых лучей. Если пользоваться для возбуждения флуоресценции ультрафиолетовыми лучами с длиной волны от 400 до 300 нм, то можно работать со стеклянной посудой. Если же пользоваться лучами от 300 до 200 нм, то нужна кварцевая посуда. Ртутные лампы высокого давления дают излучение, соответствующее длине волны 365 нм.

**Флуорометр ФМ-1.** Предназначен для определения концентрации органических и неорганических веществ в растворах. Определение основано на измерении интенсивности флуоресценции растворов. Флуоресценция возникает при поглощении молекулами вещества ультрафиолетовых лучей, испускаемых ртутно-кварцевой лампой ДРС-50.

Интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации вещества (в определенных пределах). Чувствительность прибора — 0,002 мкг/мл, объем кюветы — 3 мл, минимальное количество определяемого раствора — 1,5 мл.

В приборе используются светофильтры из стекла УФС-1, УФС-2, УФС-3, которые не пропускают видимую часть спектра. Прибор снабжен фотоэлектронным умножителем ФЭУ-20. Пучок света флуоресценции определенной интенсивности, возникающий в кювете с раствором, проходит через вторичный интерференционный светофильтр и попадает на катод фотоэлектронного умножителя. Эти вторичные узкополосные светофильтры выделяют часть спектра, характерную для исследуемого вещества. Напряжение, возникающее в фотоумножителе, усиливается резонансным усилителем и после детектирования



поступает на стрелочный микроамперметр М-24. Искомую концентрацию рассчитывают по формуле, в которую подставляют показания прибора для эталонного и исследуемого растворов.

В качественном флуоресцентном анализе применяется прибор иной конструкции. Он представляет собой светонепроницаемую камеру, разделенную на две части. В одной части камеры укреплена ртутно-кварцевая лампа ПРК-4, в другой помещено исследуемое вещество. Обе части разделены светонепроницаемой перегородкой с отверстием. В отверстие вставлен никелевый черный светофильтр УФС-3. Ртутно-кварцевую лампу ПРК-4 включают за 10—15 мин до начала измерений, чтобы обеспечить устойчивый режим ее работы. Лампу включают в электроосветительную сеть напряжением 127 или 220 в.

## **§ 167. Спектрофотометрический метод анализа.**

### **Дифференциальная спектрофотометрия**

Для количественной оценки интенсивности светопоглощения применяют различные приборы, в том числе и спектрофотометры — фотоэлектрические фотометры, основанные на сравнении поглощения монохроматического света (при любой длине волны в заданной области спектра — ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной).

Спектрофотометром измеряют пропускание  $T$  (или оптическую плотность  $D$ ) образца относительно эталона, пропускание которого принимают за 100% (оптическую плотность за нуль).

**Спектрофотометр СФ-4А.** Предназначен для измерения оптической плотности жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 220 до 1100 нм.

**Конструкция.** Для выделения узкой полосы длин волн применяют монохроматор. Все основные части монохроматора — кварцевая призма, зеркальный объектив, щели — помещены внутри чугунного корпуса, закрытого кожухом. Призма укреплена в оправе, ось которой посредством специального механизма соединена со шкалой длин волн.

Электрическая схема прибора включает в себя стабилизатор тока, источники излучения, приемники излучения (фотоэлементы), усилитель постоянного тока с миллиамперметром на выходе, отсчетное устройство.

Стабилизатор поддерживает постоянство тока, протекающего через источник излучения, цепь отсчетного устройства в цепи накалов усилителя, а также обеспечивает постоянство напряжения питания приемников излучения и усилителя.

В приборе используются два источника света. Источниками сплошного излучения служат водородная (дейтериевая) лампа для работы в области спектра 220—350 нм и лампа накаливания для работы в области спектра 320—1100 нм. Лампа накаливания и водородная лампа установлены в общем осветителе, но каждая в своем держателе.

Фотоэлементы размещены в герметической камере. Для работы в широком диапазоне спектра используют два фотоэлемента: сурьмяно-

цезиевый — для измерений в области спектра 220—650 нм и кислородно-цезиевый — для измерений в области 600—1100 нм.

В кюветную камеру помещают образцы. Для исследования жидких веществ в комплекте прибора имеются кюветы двух типов: прямоугольные сварные кварцевые, позволяющие измерять пропускание слоев жидкости толщиной 100 мм, и разборные цилиндрические, предназначенные для измерения пропускания слоев жидкости толщиной 4,05; 4,1; 4,2; 4,5; 5; 10; 20; 50 и 100 мм. При измерениях прямоугольные кюветы помещают в держатель с четырьмя гнездами. Держатель с кюветами устанавливают в каретку, перемещаемую с помощью рукоятки.

Включение при работе с водородной лампой. 1. Устанавливают в рабочее положение источник излучения и приемник (фотоэлемент); закрывают щель и приемник, поставив рукоятку в положение «закр».

2. Проверяют, находится ли рукоятка, при повороте которой подается сетевое напряжение на трансформатор, в положение «выкл».

3. Повертывают рукоятку реостата регулировки тока накала водородной лампы влево до упора.

4. Тумблером включают в цепь стабилизатора требуемую лампу.

5. Включают стабилизатор в сеть.

6. Ставят рукоятку в положение «накал». Вращая рукоятку, устанавливают движок потенциометра в положение, при котором пусковой ток накала лампы соответствует 3,5 а. После двухминутного прогрева нити накала лампы нажимают кнопку, включающую высокое напряжение. Вращая рукоятку, снижают ток накала до 2а.

7. Прогревают прибор 10 мин.

Выключают прибор в обратном порядке.

Порядок измерений. 1. Ставят рукоятку в одно из положений «1», «2», «3», «4», а потенциометр чувствительности — в среднее положение.

2. Вращая рукоятку в сторону увеличения длин волн, устанавливают требуемую длину волны. Если при этом шкала повернется на большую величину, то возвращают ее назад на 3—5 нм и снова подводят на требуемое деление.

3. Перемещая каретку рукояткой, устанавливают на пути светового пучка эталон.

4. Ставят переключатель в положение «выкл».

5. Компенсируют темновой ток фотоэлемента грубой и плавной регулировкой темнового тока.

6. Открывают фотоэлемент, поставив рукоятку шторы-переключателя в положение «откр».

7. Вращая рукоятку механизма изменения ширины щели, устанавливают стрелку миллиамперметра на условный нуль. Стрелку миллиамперметра подводят к условному нулю плавно рукояткой потенциометра чувствительности.

8. Перемещая каретку рукояткой, устанавливают на пути светового пучка образец.

9. Устанавливают рукоятку переключателя в положение «ХI».

10. Поворачивая движок отсчетного потенциометра рукояткой, устанавливают стрелку миллиамперметра на условный нуль; снимают отсчет по шкале оптической плотности.

### Количественное спектрофотометрическое определение.

Цель работы. Определение содержания исследуемого соединения методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области.

Прибор. Спектрофотометр СФ-4А.

Посуда. Колбы мерные на 50 и 100 мл. Пипетки объемом 1,0; 2,0; 10 мл. Конические колбы или пробирки с притертыми пробками.

Реактивы и вспомогательный материал. 0,1 н. раствор соляной кислоты. 0,1 н. раствор едкого натра. Бумага миллиметровая, нарезанная на кусочки 20×15 см.

Выполнение работы. Снимают спектры поглощения соединения в 0,1 н. растворе едкого натра и в 0,1 н. соляной кислоте. Для этого проделывают следующие операции. Точную навеску (0,1000 г) препарата растворяют в 100 мл растворителя (в мерной колбе). 1 мл раствора вносят в другую мерную колбу емкостью 100 мл. Объем доводят до метки. Перемешивают. Наполняют одну кювету чистым растворителем, вторую — приготовленным раствором. Измеряют оптическую плотность раствора относительно чистого растворителя через каждые 5 нм в интервале длин волн от 220—320 нм, а вблизи максимумов поглощения — через 2—1 нм. На основании измерений оптической плотности  $D$  раствора вычисляют удельный коэффициент поглощения  $E_{1\text{см}}^{1\%}$ .

$$E_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{D}{C \cdot l},$$

где  $C$  — концентрация исследуемого вещества, объемн. %;  $l$  — толщина слоя, см.

Строят спектральные кривые для исследуемого соединения: по оси абсцисс — длина волны  $\lambda$  (в нм), по оси ординат — удельные коэффициенты поглощения  $E_{1\text{см}}^{1\%}$ . Отмечают максимумы светопоглощения: например — при длине волны 261 нм — при длине волны 270 нм.

Строят калибровочные кривые для обоих препаратов. С этой целью измеряют оптическую плотность при соответствующем максимуме светопоглощения для серии растворов известных концентраций и вычисляют удельные коэффициенты поглощения. При строгом подчинении закону Бера удельный коэффициент поглощения при любой длине волны не зависит от концентрации.

Выполнение работы. Около 0,05 г препарата (точная навеска) растворяют в 0,1 н. растворе NaOH (в мерной колбе емкостью 100 мл). Доводят объем до метки тем же раствором щелочи. Перемешивают (раствор А). 10 мл раствора А переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Доводят объем до метки 0,1 н. раствором едкого натра (раствор Б). В коническую колбу отмеривают 0,50 мл раствора Б. Доводят объем до 10 мл 0,1 н. раствором едкого натра. Перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при 261 нм.

Процентное содержание исследуемого соединения в анализируемом образце:

$$C\% = \frac{D \cdot 100 \cdot 50 \cdot 10}{800 \cdot a \cdot 10 \cdot 0,5 \cdot l} = \frac{D \cdot 100 \cdot 50}{800 \cdot a \cdot 0,5 \cdot l},$$

где  $D$  — оптическая плотность раствора,  $a$  — навеска препарата,  $g$ ;  $l$  — толщина слоя,  $cm$ .

Выполнение работы. Около 0,025  $g$  препарата (точная навеска) помещают в мерную колбу емкостью 50  $ml$  и растворяют в 20—30  $ml$  0,1 н. соляной кислоты. Доводят объем до метки тем же раствором соляной кислоты и перемешивают (раствор  $A$ ). 10  $ml$  раствора  $A$  переносят в мерную колбу емкостью 50  $ml$ . Доводят объем до 0,1 н. соляной кислоты и перемешивают (раствор  $B$ ). В коническую колбу отмеривают 1,0  $ml$  раствора  $B$ . Доводят объем до 10  $ml$  0,1 н. соляной кислотой. Измеряют оптическую плотность раствора при 270  $nm$ .

Процентное содержание исследуемого соединения в анализируемом образце:

$$C\% = \frac{D \cdot 50 \cdot 50 \cdot 10}{545 \cdot a \cdot 10 \cdot 1 \cdot l} = \frac{D \cdot 50 \cdot 50}{545 \cdot a \cdot l}.$$

Разработаны методы дифференциальной фотометрии — как спектрофотометрический, так и фотоколориметрический. В фотометрии оптическую плотность исследуемого раствора измеряют относительно раствора сравнения, содержащего заранее известное количество определяемого вещества. Это отличается дифференциальный метод от обычного спектрофотометрического. В последнем оптическую плотность анализируемого раствора измеряют относительно оптической плотности чистого растворителя или раствора реактивов (не содержащих анализируемого вещества).

Предложены три варианта дифференциальной спектрофотометрии, отличающиеся способом измерений: 1) методика относительного пропускания; 2) максимально точная методика; 3) анализ следов (не имеет особых преимуществ перед классическим методом).

Дифференциальный метод в качестве «нулевого» использует один из растворов эталонного ряда, содержащего определенное количество анализируемого вещества в той же аналитической форме, что и анализируемый образец. Определяется относительная оптическая плотность, которую можно вычислить по закону Бера. Метод расширяет область применения спектрофотометрии и увеличивает точность определения больших и малых концентраций. Предложен в 1949 г. Р. Бастиани. Например, относительная ошибка снижается до  $\pm 0,5\%$  вместо обычной  $\pm 5\%$ .

В дифференциальном методе оптимальное значение оптической плотности  $D$  (и пропускания  $T$ ) раствора можно измерить с наименьшей ошибкой по формуле  $D_{\text{опт}} = 0,43 - D_0$ , где  $D_0$  — оптическая плотность «нулевого» раствора, измеренного по отношению к растворителю. Если  $I_1$  и  $I_2$  — два потока лучистой энергии, прошедшие через растворы с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  (где  $C_2 > C_1$ ), то отношение их оптических

плотностей зависит от оптической плотности  $D_1$  раствора сравнения — «нулевого». Поэтому

$$\frac{I_1}{I_2} = 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l (\alpha - 1)} = 10^{-D_1 (\alpha - 1)},$$

где  $\alpha = \frac{C_2}{C_1} = \frac{C_1 + \Delta C}{C_1}$ .

«Нулевой» раствор рекомендуется брать с возможно большим собственным светопоглощением. Если измеряют на спектрофотометре СФ-4А, интенсивность освещения увеличивают, расширяя щель. Г. Юинг и Ц. Хиски установили, что даже при несоблюдении закона Бера ошибка дифференциального метода минимальная, если «нулевой»

раствор имеет коэффициент  $\varepsilon = \frac{dD}{dC}$ , выражающий тангенс угла наклона касательной к кривой  $D = f(C)$  в точке, соответствующей концентрации  $C_1$ .

Нужную концентрацию  $C_x$  можно найти из соотношения  $C_x = D_x F + C_1$  (где  $C_1$  — концентрация «нулевого» вещества;  $D_x$  — оптическая плотность анализируемого раствора, измеренная по отношению к «нулевому» раствору  $C_1$ ;  $F$  — фактор пересчета, равный отношению разности концентраций двух растворов, измеренной по отношению к оптической плотности более концентрированного раствора;  $F$  вычисляют для каждого измерения и выводят среднее значение).

Для определения концентрации анализируемого раствора измеряют его оптическую плотность по отношению к выбранному «нулевому» раствору. Концентрацию  $C_x$  вычисляют по формуле (используя заранее вычисленный фактор  $F$ )  $C_x = D_x F + C_1$ .

Дифференциальный метод применим к случаю, когда частично накладываются спектры поглощения реагента и образуемого с ним окрашенного комплексного соединения. Нужно измерить оптические плотности растворов реагента ( $D_1$ ) и полученного с ним соединения ( $D_2$ ) во всей области видимого спектра по отношению к оптической плотности растворителя ( $D_0$ ). Даже если реагент в избытке (1 : 50; 1 : 100), то  $C$  реагента в комплексе можно пренебречь при малых концентрациях анализируемого вещества и считать  $D_2 - D_1 = D_{\text{истин}}$ , т. е. разность  $D_2 - D_1$  равна поглощению раствора комплексного соединения. Кривая светопоглощения комплекса  $D_{\text{истин}} = f(\lambda)$ .

### § 168. Основные закономерности

Электрометрические методы анализа основаны на применении законов Фарадея (1833 г.), Ома и уравнения, выведенного В. Нернстом.

Законы Фарадея основные для электрохимических процессов. Они выражают количественную связь между химическими и электрическими величинами: количество вещества, выделившегося или разложившегося на электродах, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор электролита.

По первому закону Фарадея количество разложенного вещества  $m$  прямо пропорционально величине тока  $I$  и времени прохождения тока  $t$  через раствор. Произведение  $It$  равно количеству электричества. По второму закону существует прямая пропорциональность между количеством разложенного вещества  $m$  и химическим эквивалентом  $\mathcal{E}$ .

Закон Ома устанавливает зависимость между величиной тока в проводнике, длиной и поперечным сечением проводника:

$$R = \frac{\rho l}{S},$$

где  $R$  — сопротивление проводника (провода, раствора);  $\rho$  — удельное сопротивление, равное сопротивлению проводника длиной  $l = 1 \text{ см}$  и поперечным сечением  $S = 1 \text{ см}^2$ .

Величина  $\rho^{-1}$  называется удельной проводимостью  $\sigma$ .

Уравнение Нернста (1888 г.) позволяет связать равновесный электродный потенциал  $\varphi_p$  с концентрациями  $C$  реагирующих веществ (см. § 33).

Уравнение В. Нернста правильнее называть уравнение электродного потенциала Нернста.

В электрогравиметрическом анализе осаждение реагентом заменяется электроосаждением; весовой формой является металл. Закон Фарадея показывает, что масса металла, выделяющегося на электроде, прямо пропорциональна затраченному количеству электричества. Анализ простой по выполнению, точный и быстрый. Выделение металла на катоде ускоряется перемешиванием раствора специальной электро мешалкой и подогреванием на электроплитке.

Сетчатый катод и спиральный анод изготовляют из платины. Осадок металла должен плотно покрывать платиновый катод и хорошо держаться на нем. Губчатый осадок легко крошится и отваливается. Структура металлического осадка зависит от плотности и величины тока на катоде. Кислотность анализируемого раствора не должна быть очень большой, так как это задерживает электролиз.

Электровесовым методом чаще всего анализируют растворы, содержащие медь, никель, кобальт, свинец. Можно раздельно определять смесь солей меди и никеля; сначала выделяется медь (при 2 в), затем — никель (при 4 в).

Кроме электровесового метода, разработаны методы электрометрического объемного анализа.

Кондуктометрическое титрование основано на измерении электропроводности или электросопротивления растворов в процессе титрования. Для этой цели применяют два одинаковых инертных электрода, расположенных на постоянном расстоянии друг от друга, и мостик переменного тока.

При кондуктометрическом титровании измеряют изменение электропроводности или электросопротивления, заменяя этим прибавление специально окрашенного индикатора к титруемому раствору. В точке эквивалентности наблюдается четкий перегиб на кривой изменения электропроводности или электросопротивления.

Кондуктометрическое титрование возможно только при значительной разнице в удельной проводимости исходного раствора и реагента

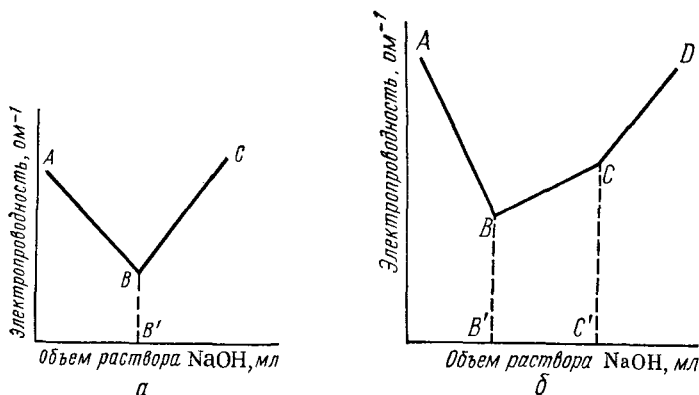
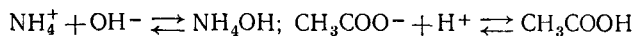


Рис. 78. Кривые кондуктометрического титрования:  
а — сильной кислоты сильным основанием; б — смеси растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  раствором  $\text{NaOH}$

или продуктов реакции. Например, электропроводность воды очень мала, а электропроводность разбавленных растворов кислоты, щелочей и солей значительно больше. Поэтому можно кондуктометрически титровать кислоту щелочью или наоборот, так как образуются молекулы воды, плохо проводящие ток. Кондуктометрическое титрование, например, применимо к нейтрализации  $\text{OH}_3^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ .

Кривые кондуктометрического титрования строят в координатах: абсцисса — объем титрующего раствора, ордината — удельная электропроводность (рис. 78).

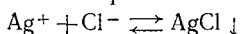
Можно также титровать, пользуясь реакциями, в которых образуются другие плохорассоциирующие вещества, например гидроокись аммония, уксусная кислота, слабое основание, слабая кислота, например:



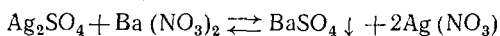
Этим методом можно титровать аммонийные соли гидроокисью натрия или соли уксусной кислоты соляной кислотой.



Кондуктометрическое титрование также применимо в методах осаждения, например, при argentометрическом определении хлорид-иона:



или при титровании сульфата серебра нитратом бария:



Кондуктометрические кривые титрования могут иметь различный вид в зависимости от соотношения подвижностей взаимодействующих ионов. Например, при титровании соляной кислоты гидроокисью натрия или хлорида бария сульфатом натрия с образованием сульфата бария более подвижные ионы заменяются на менее подвижные ионы, и кривая титрования имеет симметричный вид с минимумом электропроводности (см. рис. 78, а). В том случае, когда титруют нитрат серебра хлоридом бария, общая электропроводность остается почти постоянной, и на этом отрезке кривая титрования практически параллельна оси абсцисс. Когда же осадит весь хлорид серебра, электропроводность постепенно возрастает, и точка эквивалентности соответствует перелому на кривой титрования. При титровании уксусной кислоты гидроокисью натрия кривая электропроводности сначала медленно поднимается, затем в точке эквивалентности наблюдается перелом, кривая поднимается более круто. Это объясняется тем, что диссоциация уксусной кислоты небольшая, а диссоциация гидроокиси натрия стопроцентная, так что электропроводность резко возрастает после нейтрализации всей уксусной кислоты (см. рис. 78, б).

При титровании уксусной или борной кислоты гидроокисью аммония кривая титрования тоже вначале поднимается вверх, так как образуются хорошо диссоциированные ацетаты или метабораты аммония. Затем после точки перелома кривая становится практически параллельной оси абсцисс. Это объясняется тем, что в растворе накапливается избыток малодиссоциированной гидроокиси аммония, и электропроводность остается постоянной.

Если имеется смесь двух анализируемых веществ, то на кривой титрования могут наблюдаться две точки перелома (см. рис. 78).

Для кондуктометрического анализа изготавливают два платиновых электрода, каждый площадью  $1 \text{ см}^2$ , и впаивают их в стеклянную трубку так, чтобы они были расположены параллельно на расстоянии  $1 \text{ см}$  (рис. 79).

Для измерения электропроводности применяют установку, содержащую мостик Уитстона — Кирхгофа. На одном плече мостика включен последовательно сосуд с электродами для определения электропроводности (рис. 80). На другом плече включен ящик сопротивления (магазин сопротивления). Концы плеч мостика в точке *С* соединены между собой, а другими концами (*А* и *В*) подсоединены к противоположным концам проволоки реохорда *ADB*, укрепленной на метровой линейке с делениями по  $1 \text{ мм}$ . В конечных точках (*А* и *В*) проволоки реохорда ответвляется проволока, соединенная с параллельно включенным телефоном  $\Phi$ . С помощью другой проволоки в точке *С* подключается источник переменного тока, который соединен другой проволокой со специальным движком (*Д*), который можно устанавливать в

различных точках проволоки реохорда. Сопротивления, достигаемые в процессе титрования, можно вычислить на основании выражения:

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{AD}{DB}$$

Решая это уравнение относительно неизвестного сопротивления  $R_2$ , находим:  $R_2 = \frac{R_1 \cdot AD}{DB}$ . Отсюда удельная электропроводность  $\gamma$  равна  $\gamma = \frac{C \cdot DB}{R_1 \cdot AD}$ , где  $C$  — постоянная сосуда для титрования, являющаяся функцией расстояния между электродами и их поперечного сечения.

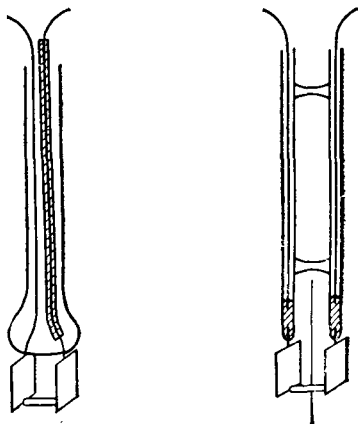


Рис. 79. Электроды для кондуктометрического титрования

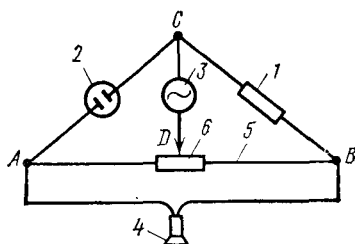


Рис. 80. Мостик Уитстона — Кирхгофа:

1 — магазин сопротивлений; 2 — сосуд для титрования; 3 — индукционная катушка; 4 — телефон; 5 — проволока реохорда; 6 — ползунок

Если сопротивление  $R_1$  постоянно, то  $C/R_1$  тоже постоянно. Тогда отношение  $DB/AD$  можно выражать в миллилитрах добавленного титранта.

Разновидностью кондуктометрического титрования является высокочастотное титрование, называемое также химической осциллометрией. Метод основан на использовании переменного тока, что исключает электрохимическое разложение раствора. Приборы для высокочастотного титрования конструируют на основе электронных схем. Титруемый раствор помещают между пластинками конденсатора или внутри индукционной катушки. Электроды не соприкасаются с раствором и располагаются снаружи сосуда для титрования в виде колец. Поэтому раствор не загрязняется.

Токи высокой частоты (порядка нескольких мегагерц) позволяют проводить измерение без соприкосновения электродов с раствором. Высокочастотное титрование применяют в реакциях нейтрализации, осаждения, при титровании в неводных растворителях, в комплексометрии, окислительно-восстановительных реакциях.

## § 169. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на измерении потенциала индикаторного электрода, погружаемого в анализируемый раствор. Точку эквивалентности определяют по измерению электродного потенциала в конечной точке титрования. Он зависит от концентрации определяемого иона и от концентрации титрующего раствора. Концентрация анализируемого вещества определяется по уравнению Нернста на основании измерения потенциала неполяризованных электродов при условии равенства нулю тока, протекающего через раствор. Хорошие результаты получаются при титровании разбавленных и темноокрашенных растворов.

Преимущества потенциометрического титрования: 1) большая точность; 2) хорошая воспроизводимость; 3) резкое изменение потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности; 4) от-

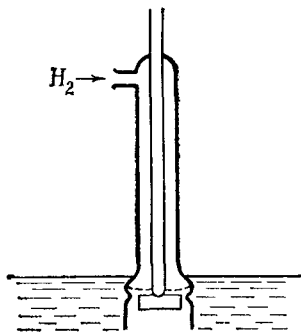


Рис. 81. Водородный электрод

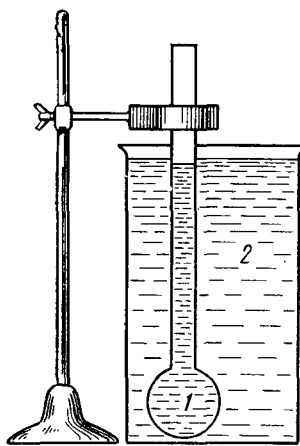


Рис. 82. Стекланный электрод:  
1 — стеклянный шарик; 2 — стакан с водой

сутствие индикаторной ошибки (не надо прибавлять органический краситель-индикатор, меняющий окраску в точке эквивалентности).

Индикаторным электродом называют электрод, реагирующий на изменение концентрации ионов в процессе титрования. Индикаторным он называется потому, что его применение устраняет необходимость прибавления специального индикатора.

Электродом сравнения называют неполяризуемый электрод, по отношению потенциала которого определяют потенциал индикаторного электрода. В качестве электрода сравнения употребляют только такие электроды, которые химически индифферентны по отношению к титруемому веществу. Индикаторный электрод и электрод сравнения, соединенные последовательно, составляют гальваническую цепь, э. д. с. которой все время измеряется в процессе титрования. Основное требование к индикаторному электроду: должен быстро реагировать

на изменение концентрации титруемого вещества; потенциал его должен зависеть от концентрации реагирующего вещества в титруемом растворе.

В реакциях нейтрализации применяют следующие индикаторные электроды: водородный (рис. 81), стеклянный (рис. 82), хингидронный, сурьмяный; в реакциях окисления-восстановления платиновый и реже золотой. Потенциал платинового электрода пропорционален логарифму отношения концентрации окисленной формы к концентрации восстановленной формы. В реакциях осаждения и комплексообразования применяют серебряный и ртутный электроды.

В качестве электрода сравнения обычно берут каломельный электрод. Потенциал каломельного электрода относительно нормального водородного электрода равен 286,4 мв при 18° С в 1 н. растворе хлорида калия.

Для каждой реакции подбирают электрод, обеспечивающий большой и четкий скачок потенциала в точке эквивалентности. Точку эквивалентности устанавливают по перегибу на кривой титрования, выражающей зависимость между количеством титрующего раствора и потенциалом индикаторного электрода. Обычно по оси абсцисс откладывают количество титрующего раствора (в мл), по оси ординат — наблюдаемый потенциал индикаторного электрода (в мв).

Уравнение Нернста дает простое соотношение между потенциалом обратимого электрода и концентрацией определяемых ионов. Таким образом, измеряя потенциал обратимого электрода, можно вычислить активность или концентрацию данного вещества в растворе. Потен-

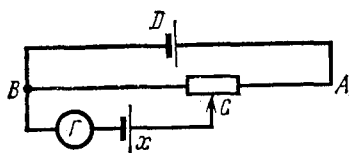


Рис. 83. Схема потенциометра

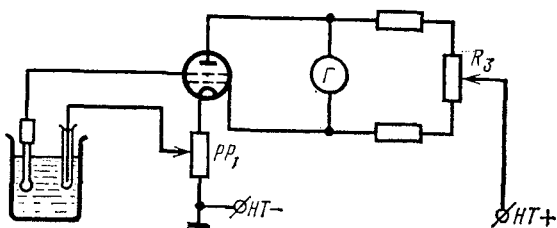


Рис. 84. Схема лампового потенциометра

циал измеряют каждый раз после добавления небольшого количества титруемого раствора из бюретки.

Потенциометрическое титрование позволяет измерять рН до сотых долей, например 6,02.

Существуют два метода потенциометрического титрования: компенсационный и некомпенсационный.

Компенсационный метод используя уравнивание двух э. д. с., направляемых противоположно друг другу; э. д. с., получаемая в титруемом растворе, компенсируется противоположно направленной (заранее известной) э. д. с., например элементом Вестона. В случае некомпенсационного метода э. д. с. в титруемом растворе определяют

непосредственно по отклонению стрелки гальванометра, параллельно с которым включено большое и точно известное сопротивление. Шкала чувствительности гальванометра может быть отградуирована по желанию или в милливольтгах, или в миллиамперах, или в единицах pH.

Установка для потенциометрического титрования (рис. 83) включает аккумулятор *D*, струнный реохорд *AB*, движок *C*, гальванометр *Г*, сосуд для титрования *x*.

В настоящее время в потенциометрическом анализе применяют специальные ламповые схемы (рис. 84). Измерение э. д. с. по такой схеме основано на свойстве электронных ламп усиливать напряжение.

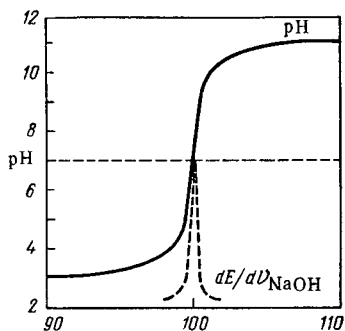


Рис. 85. Кривая потенциометрического титрования

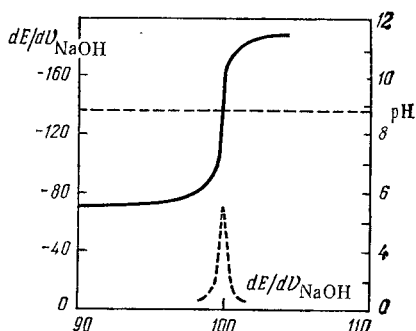


Рис. 86. Потенциометрическое титрование уксусной кислоты

Электронные усилители с лампами позволяют устранить поляризацию на электродах и определить токи в цепи порядка  $10^{-11}$ . Например, ламповый потенциометр ЛП-5, выпускаемый промышленностью приборостроения, предназначен для измерения концентрации водородных ионов; но его можно применять и для потенциометрического титрования и измерения редокс-потенциалов.

Кривая потенциометрического титрования сходна по виду с обычной кривой титрования (рис. 85). Если взять первую производную  $dE/dV$  (рис. 86), то получится кривая с максимумом. Вместо  $dE$  подставляют изменение потенциала индикаторного электрода между двумя титрованиями, а вместо  $dV$  — объем (в мл) добавленного титрующего раствора. На такой кривой в точке эквивалентности получается максимальное значение  $dE/dV$ . Математически первая производная выражает изменение кривизны по ходу кривой титрования. В приборах для автоматического потенциометрического титрования используется вторая производная  $d^2E/dV^2$ , которая имеет два максимума.

Причина резкого изменения потенциала вблизи точки эквивалентности — резкое изменение концентрации как титруемого вещества, так и титранта.

Известно, что потенциал металлического электрода зависит от концентрации ионов металла электрода в растворе, в который данный электрод погружен. Если взять электрод, реагирующий на изменение концентрации ионов титруемого или титрующего вещества в растворе,

то, измеряя в процессе титрования изменение потенциала, можно следить за изменением концентрации ионов и установить резкий скачок концентрации в конце титрования.

Потенциал металлического электрода, погруженного в раствор с одноименными ионами, представляет собой функцию электролитической упругости растворения металла и концентрации его ионов. Электролитическая упругость растворения характеризует способность данного металла посылать в раствор ионы. Вследствие этого сам металл заряжается отрицательно, так как из него уходят катионы в раствор, а электроны остаются на поверхности. Концентрация катионов металла в растворе больше концентрации, отвечающей его электролитической упругости растворения. Наоборот, катионы из раствора стремятся перейти на металл, нейтрализуясь свободными электронами, находящимися на поверхности металла. Поэтому потенциал металлического электрода зависит от концентрации одноименных катионов в растворе.

Количественная зависимость потенциала  $E$  металлического электрода от концентрации  $C$  его ионов в растворе определяется формулой Нернста:

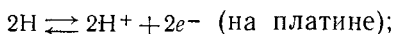
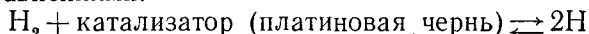
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C.$$

$E_0$  соответствует потенциалу электрода, погруженного в моляльный раствор его ионов; он называется нормальным потенциалом электрода. Если электрод изготовлен из неметалла, посылающего в раствор анионы вместо катионов, то потенциал  $E$  такого электрода будет тем больше, чем меньше концентрация этих ионов в растворе. Поэтому для электродов из неметаллов можно написать

$$E' = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln C.$$

Водородный электрод (см. рис. 81). Водород может в большом количестве сорбироваться губчатой платиной. Платиновая пластинка, покрытая губчатой платиной и насыщенная газообразным водородом, ведет себя как водородный электрод. Этот электрод посылает в раствор катионы  $H^+$  (точнее  $OH_3^+$ ). По закону действия масс он реагирует на изменение концентрации ионов  $H^+$  в растворе, в который он погружен.

Платиновая чернь как катализатор вызывает диссоциацию молекул на атомы. Процессы, происходящие на водородном электроде, можно изобразить уравнениями:



Разность потенциалов на водородном электроде (между электродом и раствором) зависит от давления газообразного водорода и от активности катионов гидроксония. Таким образом, потенциал платиновой пластинки, покрытой губчатой платиной и насыщенной водородом, зависит от концентрации ионов  $H^+$  в окружающем растворе.

Это было установлено Гиллебрандом в 1913 г. Если водород находится под давлением 760 мм рт. ст.,  $t=25^\circ\text{C}$ , то активность в 1 н. растворе, содержащем ионы гидроксония, равна 1 (т. е.  $a=1$ ).

Электродный потенциал водорода вычисляют по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + 0,058 \lg a,$$

где  $0,058 = 2,303 \frac{RT}{nF}$ ;  $n=1$ .

Активность ионов  $\text{OH}_3^+$  практически равна  $[\text{H}^+]$ . Если  $a_{\text{OH}_3^+}=1$ , то  $\lg a_{\text{OH}_3^+}=0$ .  $E=E_0$ . Для 0,1 н. каломельного электрода при  $t=25^\circ\text{C}$   $E_0=0,3381$ . Тогда

$$E - 0,3381 = -0,058 \lg a_{\text{OH}_3^+}.$$

Знак минус в правой части равенства указывает на то, что каломельный электрод является анодом.

Стандартный потенциал водорода равен нулю; потенциал водородного электрода, погруженный в раствор ионов гидроксония, равен 0,058 для цепи, состоящей из водородного и каломельного электродов. По определению,  $\lg a_{\text{OH}_3^+} = \text{pH}$ , поэтому

$$E - 0,3382 = 0,058 \text{pH}, \text{ или } \text{pH} = \frac{E - 0,3381}{0,058}.$$

Определяя концентрацию ионов водорода (гидроксония) в растворе, составляют цепь из водородного и каломельного электродов (рис. 87). Водородным электродом pH можно определить с точностью  $\pm 0,01$ .

По водородному электроду могут быть калиброваны все другие электроды и буферные растворы. Водородный электрод воспроизводит результаты в интервале pH 0,1—14. Он свободен от солевых ошибок.

Солевой ошибкой называется разность между электродвижущей силой какого-либо электрода в присутствии посторонней соли заданной концентрации и его электродвижущей силой в отсутствие соли, измеряющаяся по отношению к водородному электроду, погруженному в тот же раствор.

Схема цепи из водородного и каломельного электрода, погруженных в раствор соляной кислоты,

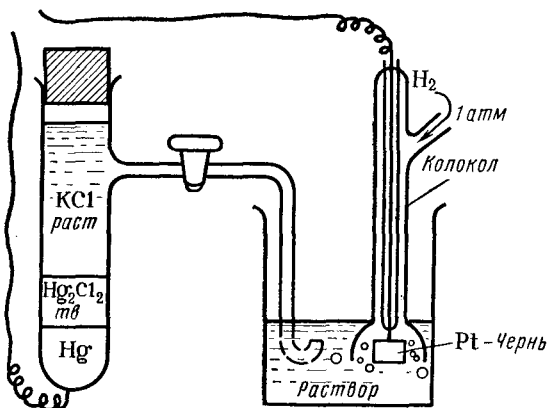
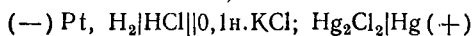


Рис. 87. Цепь из каломельного и водородного электродов

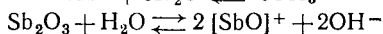
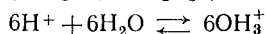
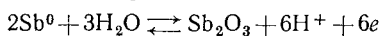


Заменить активность ионов их концентрацией можно только для разбавленных растворов, где коэффициенты активности ионов близки к единице:  $f \approx 1$ .

Чтобы измерить потенциал электрода, погруженного в раствор, составляют гальваническую цепь из индикаторного и стандартного электродов. В качестве последнего берут, например, каломельный, потенциал которого (по отношению к водороду) точно известен. Таким образом, измерение электродвижущих сил гальванических цепей позволяет определить разность нормальных потенциалов двух электродов.

Так как нельзя измерить абсолютную разность потенциалов между металлом и раствором его соли, то можно говорить только о потенциале отдельного электрода по отношению к другому, выбранному за стандартный. Нормальный потенциал стандартного электрода условно принят равным нулю при всех температурах. В качестве такого электрода был принят водородный электрод. Соответственно этому в ряду напряжений водород принят за элемент с нулевым потенциалом.

Сурьмяный электрод. Сурьмяный электрод применяют в методе нейтрализации как индикаторный электрод. Это палочка сурьмы длиной 2,5—5 см, покрытая тонким слоем оксида сурьмы (III). Применение сурьмяного электрода основано на следующих реакциях:



Сурьмяный электрод имеет следующие достоинства: прочность; может применяться в щелочной среде; не загрязняет анализируемый раствор; хорошо электропроводен, что позволяет применять его в простейших схемах.

Потенциал сурьмяного электрода зависит от способа его приготовления. Электрод может применяться в присутствии сильных окислителей и восстановителей (например, восстановителей — цитратов, боратов, органических веществ и окислителей — разбавленных марганцовой и хромовой кислот). В этих случаях его используют вместо водородного и хингидронного электродов. Для сурьмяного электрода отсутствует солевая, белковая и коллоидная ошибки. Его потенциал зависит от pH:  $E_{\text{Sb}} = a + b \cdot \text{pH}$  (где  $a$  — функция качества сурьмяного электрода, состава электролита и электрода сравнения;  $b \approx RT/3F$  \*).

Сурьмяный электрод отравляется перекисью водорода и сероводородом. Титровать с его применением удобно, пользуясь калибровочным графиком, который не является прямой линией, так как не вполне удовлетворяет уравнению Нернста.

Стекланный электрод (см. рис. 82). В 1909 г. Ф. Габер предложил стеклянный электрод для определения pH растворов. Электродвижущая сила электрода меняется в зависимости от pH. Он представляет собой тонкостенный (0,06—0,1 мм) стеклянный шарик,

---

\*  $F$  — число Фарадея.

заполненный раствором кислоты или соли, например 0,1 н. раствором соляной кислоты. Внутри шарика опущена платиновая проволока для контакта.

Состав раствора в шарике постоянен. Также постоянны сумма потенциалов внутреннего вспомогательного электрода, играющего роль проводника тока, и внутренняя поверхность шарика. Поэтому потенциал электрода есть функция только потенциала наружной поверхности шарика. Этот потенциал не зависит от присутствия окислителей и восстановителей и при рН 1—10 является линейной функцией рН.

Стекланный электрод изготавливают из специального стекла, содержащего 60—75%  $\text{SiO}_2$ , 8—10%  $\text{CaO}$ , 20—30%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Повышенной электропроводностью обладает стекло, содержащее 64%  $\text{SiO}_2$ , 28%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 8%  $\text{MgO}$ . Величина потенциала зависит от способа изготовления электрода. рН вычисляют по формуле Нернста.

Механизм действия стеклнного электрода объяснил Г. П. Никольский в 1951 г. на основе теории ионного обмена. Он показал, что между поверхностью мембраны стеклнного электрода и раствором, в который он погружен, происходит обмен ионов натрия (из стекла) на ионы водорода из раствора. Таким образом, достижение равновесия ионного обмена определяется соотношением концентраций ионов водорода и натрия в растворе и в стекле. В кислых и слабощелочных растворах равновесие сдвинуто в сторону почти полного замещения в стекле ионов натрия ионами водорода. В этих условиях стеклнный электрод работает как водородный. В слабощелочных растворах, наоборот, равновесие сдвинуто в сторону значительного замещения в стекле ионов  $\text{OH}^+$  ионами натрия. Тогда стеклнный электрод работает как натриевый.

Достоинства стеклнного электрода: почти не отравляется; применим в присутствии любого газа; не подвергается влиянию окислителей, восстановителей, коллоидных растворов; применим в мутных и окрашенных растворах, эмульсиях и суспензиях; не имеет белковой ошибки; обеспечивает быстрое определение рН; применим в слабобуферированных растворах.

Его недостатки: малая механическая прочность; нельзя определять рН в сильнощелочных растворах; необходимость применять специальный тип потенциометра.

Потенциал стеклнного электрода относительно любого электрода сравнения связан с рН уравнением:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{ст}} - E_{\text{эл}}}{0,0591},$$

где  $E_{\text{ст}}$  включает в себя потенциал электрода сравнения (как внутреннего, так и наружного) и всегда присутствующий небольшой «паразитный потенциал», называемый потенциалом асимметрии. Последний возникает как результат неодинаковых механических напряжений и разной площади наружной и внутренней поверхностей стеклнного шарика.  $E_{\text{ст}}$  — величина постоянная для данного стеклнного электрода. Поэтому конструкция стеклнного электрода должна быть стан-

дартизована. Измерение потенциала производят в стандартном буферном растворе.  $E_{эл}$  — определяемый потенциал стеклянного электрода.

$$E_{стекл} = 0,0591 \text{pH} + E_{эл} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Отсюда следует, что при pH7

$$E_{стекл} = 0,0591 \cdot 7 + 0 = 0,4137 \text{ в.}$$

Когда стеклянный электрод наполнен буферным раствором хлорида с pH7, тогда pH исследуемого раствора определяется по уравнению

$$\text{pH} = 7 - \frac{E_{эл}}{0,0591}.$$

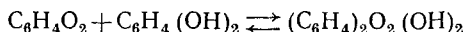
Если шарик электрода наполнен буферным раствором с pH4, то pH анализируемого раствора равен

$$\text{pH} = 4 - \frac{E_{эл}}{0,0591}.$$

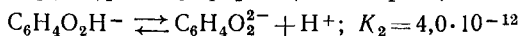
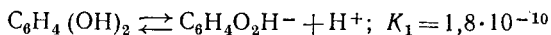
Перед работой стеклянный электрод погружают в 0,1 н. раствора соляной кислоты на 24 ч. В нерабочем состоянии его хранят погруженным в стакан с дистиллированной водой. Трубку стеклянного электрода сверху прикрывают стеклянным колпаком.

**Хингидронный электрод.** Хингидронный электрод основан на применении окислительно-восстановительной системы, содержащей органические вещества. Приготавливают его так. Погружают платиновую или золотую проволоку в анализируемый раствор, в котором растворен хингидрон — продукт взаимодействия эквимолекулярных количеств хинона  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  и гидрохинона  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Хингидрон имеет формулу  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Это темно-зеленые призмы с металлическим блеском; т. пл.  $171^\circ\text{C}$ .

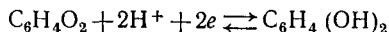
Хинон и гидрохинон реагируют по уравнению



Гидрохинон — слабая двухосновная кислота, диссоциирующая ступенчато:



Хинон и гидрохинон представляют собой обратимую окислительно-восстановительную систему



Ее окислительно-восстановительный потенциал

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{хинон}][\text{H}^+]^2}{[\text{гидрохинон}]}.$$

Потенциал платиновой проволоки при  $25^\circ\text{C}$  по отношению к нормальному стандартному электроду при условии равенства активно-

стей хинона и гидрохинона

$$E = E_0 + 0,0591 \lg [H^+] = E_0 - 0,0591 \text{pH},$$
$$\text{pH} = \frac{(E_0 - E_{\text{НКЭ}}) - E}{0,0591} = \frac{0,449 - E}{0,0591},$$

где  $E_0 = +0,699$  в;  $E_{\text{НКЭ}}$  — потенциал насыщенного каломельного электрода, равный  $+0,250$  в.

Хингидронный электрод применяется как индикаторный вместо водородного при pH не больше 8—9,5; иначе начинается взаимодействие слабой кислоты — гидрохинона со щелочью. Не применим в растворах, содержащих сильные окислители, сильные восстановители. Менее чувствителен, чем стеклянный электрод, но удобнее в работе, так как быстро достигается химическое равновесие и не мешает присутствие воздуха.

Недостаток хингидронного электрода — заметная солевая ошибка (до 0,1 в). Его легко получить, погрузив кусок платиновой проволоки в раствор, содержащий 50—100 мг хингидрона.

Каломельный электрод. Применяется как электрод сравнения. Состоит из ртути в контакте с ионами  $\text{Hg}_2^{2+}$  в растворе KCl. Источником ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  является  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (каломель), растворимость которой зависит от концентрации хлорида калия в растворе. Чаще всего пользуются насыщенным каломельным электродом.

Потенциалы каломельного электрода при 25°С: в насыщенном растворе KCl 244в, в 1 н. растворе 0,283 в, в 0,1 н. растворе KCl 0,377 в.

Приготавливают его следующим образом. Наливают на дно сосуда очищенную ртуть, покрывают ее слоем пасты — каломели, растертой с ртутью. Пасту осторожно заливают раствором хлорида калия нужной концентрации. Ртуть добавляют к каломели, чтобы избежать окисления  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

## § 170. Виды потенциометрического титрования

Потенциометрическое титрование применяют в реакциях нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения, реакциях, включающих процесс поляризации, в ускоренном методе Пинкгофа — Тредвела.

Потенциометрическое титрование в методах нейтрализации применяют для растворов кислот и оснований с константой диссоциации не меньше  $10^{-8}$ . Можно также титровать смеси двух кислот, двух оснований, многоосновные кислоты и основания, применяя платиновый индикаторный водородный электрод.

На рис. 85 и 86 изображены кривые потенциометрического титрования соляной и уксусной кислот едким натром. Пунктиром дан ход кривой  $dE/dV$ . Потенциометрически можно оттитровать смесь двух кислот, если константа диссоциации одной из них в  $10^4$  раз больше другой. Если концентрация слабой кислоты в растворе в 100 раз меньше, чем таковая сильной кислоты, то константа диссоциации последней должна быть в  $10^6$  больше, чем слабой; это нужно, чтобы

получить две отдельные точки перегиба на кривой титрования. Потенциометрическое титрование употребляют при подборе наиболее подходящего цветного индикатора для обычного титрования, так как получается кривая, по которой можно судить о ходе изменения pH в процессе титрования.

Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование применяют в методах перманганатометрии, хроматометрии, цериметрии, восстановления солями железа (II), титана (III), мышьяка (III) и др. Можно титровать два восстановителя в одном и том же растворе, например соли железа (II) и олова (II) перманганатом калия. Более энергичный восстановитель окисляется в первую очередь. Например, потенциометрически титруют раствор витамина С 0,01 н. раствором иода по крахмалу в качестве индикатора.

Потенциометрически методом осаждения титруют хлориды, бромиды и иодиды раствором  $\text{AgNO}_3$ . Можно титровать анилин, используя реакцию между ним и пикрилхлоридом в этилацетоне в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ . Образующийся  $\text{NaCl}$  извлекается водой и потенциометрически титруется раствором  $\text{AgNO}_3$  по серебряному индикаторному электроду. Серебряный электрод применяют также в реакциях комплексообразования, титруя  $\text{KCN}$  раствором  $\text{AgNO}_3$ .

При измерении потенциала любого индикаторного электрода составляют гальваническую цепь, включающую индикаторный и каломельный электроды. Измеряют ее э. д. с. (II). Измеряемый электродный потенциал по отношению к нормальному водородному электроду равен:  $E = \Pi + E_{\kappa}$  (где  $E_{\kappa}$  — заранее известный потенциал каломельного электрода).

Для измерения потенциала системы, содержащей индикаторный электрод и электрод сравнения, применяют специальный прибор — потенциометр (см. рис. 83). Потенциометры бывают разных типов. Наиболее употребительны простой, ламповый потенциометры (см. рис. 84) и pH-метр.

Работа с потенциометром основана на уравнивании разности потенциалов с помощью гальванометра. На рис. 84:  $D$  — батарея с э. д. с. большей, чем определяемая;  $AB$  — проволока реохорда (сопротивлением медных проволок  $AD$  и  $BD$  пренебрегают; падение потенциала от  $A$  до  $B$  равномерное),  $C$  — ползунок на проволоке реохорда;  $X$  — ячейка с анализируемым раствором, соединенная так, что ее положительный полюс соответствует положительному полюсу батареи  $D$ ; отрицательный полюс ячейки присоединен к точке  $B$  реохорда так же, как и отрицательный полюс батареи  $D$ .

Э. д. с. ячейки  $X$  равна

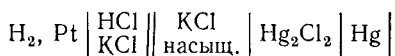
$$E_x = \frac{BC}{AB} \cdot E_d.$$

Определение  $E_x$  в лабораторных условиях требует очень простого оборудования. Для потенциометрического титрования часто применяют ламповый потенциометр (см. рис. 84). Разность потенциалов между электродами, погруженными в титруемый раствор, компенсируется этим потенциометром. Однако его нельзя применять при работе со

стеклянным электродом, так как последний представляет собой систему с сопротивлением порядка 10—100 *Мом*. Для этой цели нужно применять специальный ламповый потенциометр — рН-метр ЛП-58. На таком потенциометре можно делать отсчеты до 0,01 рН. Его чувствительность 0,005 рН. рН-метр ЛП-58 применяют при работе со стеклянным электродом.

рН измеряют в фармации, медицине и биологии, различных областях промышленности и сельского хозяйства. Определять рН приходится при изучении гидролиза, буферного действия, в процессе титрования и в случае применения индикаторов. Поэтому важное значение имеет стандартизация рН. Расхождения в определении рН могут достигать  $\pm 0,1$ . Ни один метод стандартизации не дает возможности однозначно оценить рН.

Первоначальное определение понятия о рН было дано Зеренсеном в 1909 г. (обозначение  $p_{\text{сН}}$ ). Однако Зеренсен в сущности не определял концентрацию водородных ионов. Полученные величины ближе к активностям  $a_{\text{Н}}$ , чем к  $c_{\text{Н}}$ . Он определял э. д. с. гальванической цепи:



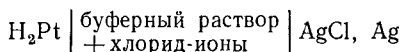
Эталонным раствором служил разбавленный раствор соляной кислоты. Зеренсен использовал классическое определение степени диссоциации методом измерения электропроводности и вычислял концентрацию ионов водорода по уравнению  $[\text{H}^+] = \alpha [\text{HCl}]$ .

В настоящее время такое уравнение не может служить для надежных расчетов концентраций ионов водорода в растворах сильных электролитов и для расчета их активностей. Молекулы сильной кислоты полностью диссоциированы на катион гидроксония и анион кислотного остатка. Отсюда ясно, что единица рН, введенная Зеренсеном, не имеет прямого отношения ни к концентрации, ни к активности водородных ионов. Однако она случайно почти совпадает с современными практическими шкалами рН.

Другая величина  $p_{\text{аН}}$  стандартного раствора может быть рассчитана по формуле

$$p_{\text{аН}} = -\lg a_{\text{Н}} = -\lg [\text{H}^+] \cdot f_{\text{Н}}.$$

Невозможно определить точное значение этой величины для стандартного раствора конечной концентрации на основании данных химической термодинамики. Более надежное определение можно получить для цепи:



Таким образом, определение  $p_{\text{аН}}$  буферного раствора может быть проведено с использованием цепи без переноса. Этот метод свободен от ошибок, связанных с наличием диффузионных потенциалов, и позволяет проводить измерения с точностью до  $\pm 0,01$  рН.

Были использованы буферные системы: уксусная кислота+ацетат калия, дигидрофосфат калия+моногидрофосфат натрия и др. Практическая шкала кислотности должна обеспечить возможность теоретического объяснения измерений с насыщенным каломельным и стеклянным электродом по схеме

стеклянный электрод | буферный раствор | насыщенный каломельный электрод

Такая цепь имеет большое сходство с цепью, применявшейся Зеренсеном. Только вместо водородного электрода используется стеклянный. Наиболее надежно определять  $pH_{\text{станд}}$  из выражения

$$pH_{\text{станд}} = -\lg a_H = -\lg [H^+] \cdot f_{\pm},$$

где  $f_{\pm}$  — средний коэффициент активности типичного одновалентного электролита в стандартном буферном растворе;  $pH_{\text{станд}}$  представляет собой  $pH$  стандартного раствора.

На практике  $pH$  часто измеряют в растворах, которые ни по ионной силе, ни по составу не соответствуют стандартному.

Наиболее надежны буферные растворы кислых труднорастворимых солей двухосновных кислот. Такие соли легко образуют насыщенные растворы. Для всей шкалы  $pH$  подобраны стандартные буферные растворы, например, тетраоксалат калия, гидротартрат калия, бифталат калия и гидрофосфат калия, гидрофосфат натрия и тетраборат натрия. Эти стандарты для определения  $pH_{\text{станд}}$  предложены Национальным бюро стандартов США.

#### Определение $pH$ потенциометрическим методом.

Прибор. Лабораторный  $pH$ -метр или потенциометр любой марки с набором электродов.

Посуда. Колба мерная на 500 мл. Слянки с притертыми пробками на 500 мл.

Реактивы и вспомогательные материалы. Набор фиксаналов для приготовления пяти стандартных буферных растворов. Фильтровальная бумага.

Лабораторный  $pH$ -метр ЛП-У-01 с датчиком ДЛ-01 предназначен для определения активности ионов водорода в водных растворах. Можно применять его в качестве высокоомного милливольтметра или нуль-индикатора (для измерения э. д. с. гальванических элементов). Шкала  $pH$ -метра градуирована в единицах  $pH$  и милливольтх. Можно измерять  $pH$  в пределах 2—14. Измерительный электрод стеклянный, вспомогательный — хлорсеребряный насыщенный, проточный. Питание от сети переменного тока 220 в, частота 50 гц.

Применяются при измерениях контактные электроды — внутренний и внешний. Внутренний контактный электрод соединен с электролитом, заполняющим внутреннюю часть стеклянного электрода. Активность ионов водорода вычисляют по уравнению

$$a_H = \frac{R \cdot T \cdot pH}{n \cdot F} \cdot 2,3,$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $n$  — зарядность;  $F$  — число Фарадея;  $a_H$  — активность  $H^+$ .

Внешний контактный электрод (вспомогательный) осуществляет электрический контакт с контролируемым раствором.



Измеряя э. д. с. электродной системы с помощью электронного милливольтметра, шкала которого градуирована в единицах рН, определяют рН анализируемого раствора.

Датчик ДЛ-01 предназначен для крепления электродов и установки сосуда с исследуемым раствором. Он рассчитан на применение измерительного стеклянного электрода и проточного вспомогательного хлорсеребряного электрода.

Поточный вспомогательный электрод хлорсеребряный. Контакт его с исследуемым раствором осуществляют с помощью насыщенного раствора хлорида калия в полиэтиленовом сосуде. Этот раствор медленно (около 20 мл в сутки) вытекает в исследуемый раствор по резиновой трубке с наконечником. Скорость вытекания раствора через микропористую перегородку регулируют винтом на наконечнике. Это создает четкую границу между раствором КСl и исследуемым раствором. Диффузионный потенциал стабилен, что обеспечивает высокую точность измерений. Применяют стеклянный электрод 5579. Автоматическая компенсация температуры обеспечивается термокомпенсатором.

Подготовка рН-метра к измерениям состоит из подготовки датчика включения прибора.

При каждом погружении электродов в буферный или исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой; удаляют избыток воды с них фильтровальной бумагой. При каждом измерении устанавливают указатель ручного корректора на температуру исследуемого или буферного раствора. Отсчет рН по шкале прибора производят после того, как показания примут установившееся значение. Время установления показаний зависит от буферных свойств и температуры раствора и не превышает 0,5—1 мин. Изменение настройки прибора может быть обнаружено проверкой по свежеприготовленному буферному раствору или по пяти стандартным буферным растворам. Нельзя допускать высыхания стеклянного электрода. Это может вызвать изменение его характеристики. После окончания работы электроды погружают в дистиллированную воду.

Показания отсчитывают по нижней шкале прибора с делениями 2—14 единиц рН.

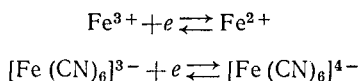
Проверка и настройка прибора по буферным растворам. Буферные растворы готовят из фиксаналов, рассчитанных на приготовление 500 мл раствора. Показания прибора проверяют по стандартным буферным растворам. Электроды помещают в буферный раствор с рН 4,00 и производят отсчеты рН по шкале прибора, установив указатель температурного корректора на соответствующую температуру.

После проверки по буферным растворам и настройки прибор готов для работы. Электроды погружают в исследуемый раствор, и стрелка микроамперметра позволяет отсчитать непосредственно рН раствора по шкале прибора.

Для измерения окислительного потенциала необходимо составлять цепь из индикаторного платинового электрода титруемого раствора и каломельного электрода сравнения. Нормальный окислительный по-

тенциал системы, состоящей из ферри-ферро-ионов  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ , равен +750 мв, системы станни-станноионов  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$  равен 200 мв. Величину  $E_0$  можно определить для «полувосстановленных» растворов, так как в них концентрация окислителя равна концентрации восстановителя:  $[\text{Ок}] = [\text{Вс}]$ . Поэтому выражение под знаком логарифма в формуле Нернста обращается в единицу, а его логарифм равен нулю. Величина этого нулевого потенциала соответствует точке перегиба на кривой, выражающей переход окисленной формы в восстановленную.

При титровании смеси нескольких окислителей или восстановителей необходимо, чтобы окислительно-восстановительные потенциалы титруемых систем значительно отличались друг от друга. Только тогда можно получить достаточно резкие скачки титрования. Титрование окислительно-восстановительных систем возможно и при условии одновременного осаждения какого-либо соединения. Например, при титровании сульфатом цинка раствора, содержащего ионы ферроцианида  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и феррицианида  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , образуется осадок ферроцианида цинка. В этом случае окислительный потенциал определяется реакциями:



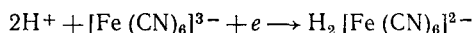
Концентрация феррицианид-иона при этом не меняется, так как цинком осаждается только ферроцианид-ион; окислительный потенциал зависит только от соотношения их концентраций. Такой раствор можно титровать с платиновым индикаторным электродом. Титрование по методу осаждения ферроцианидов цинка, лантана, церия и других элементов предложили в 1934—1950 гг. Ф. М. Шемякин, В. А. Волкова и Л. Я. Поляк.

Л. Я. Поляк и Б. Н. Кабанов изучили скорости процессов, протекающих при потенциометрическом титровании. Многие химические реакции вследствие малой их скорости не используются в потенциометрии, так как медленно устанавливается электродный потенциал. Были найдены условия, ускоряющие эти процессы, например для редокс-системы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  при титровании ряда металлов, образующих труднорастворимые ферроцианиды. Для нахождения условий титрования был использован метод А. Н. Фрумкина — снятие кривых поляризации электродов, позволяющее изучить кинематику установления потенциалов на индикаторных электродах и изменение потенциалов во времени. Установлено, что при потенциометрическом титровании ионов цинка, кадмия и других металлов ферроцианид-ионом ионы металлов не участвуют в установлении потенциала платинового электрода. Чтобы облегчить установление потенциала при титровании ионов цинка или кадмия ферроцианидом, в раствор вводят некоторое количество феррицианида калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Хотя в растворе идет осаждение катионов ферроцианидом, на самом деле на индикаторном электроде регистрируется типичная окислительно-восстановительная реакция; ее равновесный потенциал опре-

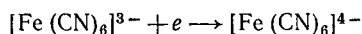
деляется уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{a [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{a [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}.$$

Малая скорость титрования и искажение потенциометрических кривых зависят от затруднений, возникающих при протекании химической реакции в растворе, и от того, что идет электродная реакция. Например, влияние концентрации серной кислоты на потенциометрическое титрование объясняется протеканием в сильноокислом растворе реакции с участием ионов водорода и образованием дигидроферроат-ионов:



вместо обычной реакции



Потенциал системы равен

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}]}.$$

**Метод поляризации электродов в конечной точке титрования.** Стоит в наложении малого потенциала между двумя платиновыми электродами. Обратная э. д. с., возникающая вследствие поляризации, уравнивает приложенный потенциал, тем самым прекращает протекание тока через гальванометр. Стрелка гальванометра не отклоняется в конечной точке титрования во всех случаях, когда внезапно меняется поляризация одного из электродов до деполяризации обоих, или наоборот.

Эффект поляризации объясняется адсорбцией кислорода на аноде и водорода на катоде; собственно анод и катод могут быть деполяризованы применением подходящих восстановителей или окислителей. Это наблюдается в двух случаях: 1) когда только один электрод поляризован и в растворе избыточно присутствует деполяризующий его реактив, например при титровании тиосульфата или арсенита натрия иодом; в этом случае анод деполяризуется в процессе титрования, а катод — при первом появлении избытка воды в растворе; 2) когда оба электрода деполяризуются в присутствии окислителя или восстановителя необратимо, а поляризация происходит, если реактив находится в избытке, например при титровании иода тиосульфатом натрия.

В первом случае гальванометр остается на нуле во время всего титрования вплоть до конечной точки, когда наблюдается полное и постоянное отклонение. Во втором случае гальванометр переходит от полного отклонения стрелки до ее нулевого положения и остается на нем при дальнейшем прибавлении раствора тиосульфата натрия.

Преимущество метода состоит в возможности применения очень простой аппаратуры. Очень чувствителен: можно титровать 0,001 н. растворами, и малейшее отклонение от конечной точки титрования заметно по отклонению стрелки гальванометра.

**Метод Пинкгофа — Тредвелла.** Пинкгоф в 1919 г. заменил каломельный электрод компенсационным, потенциал которого точно равен потенциалу индикаторного электрода в конечной точке титрования. Эту точку находят по внезапному изменению направления тока, когда меняется знак полюса.

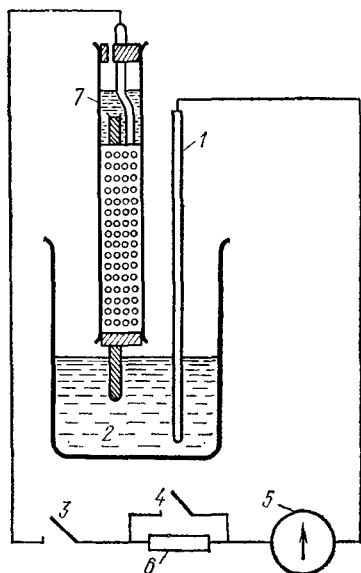


Рис. 88. Схема установки по методу серебряного электрода: 1 — серебряный электрод; 2 — исследуемый раствор; 3 — ключ; 4 — перекидной выключатель; 5 — гальванометр; 6 — сопротивление; 7 — полужелезный элемент из серебряного электрода, погруженного в раствор смеси нитрата серебра и азотной кислоты, соответствующий составу раствора в точке эквивалентности (полужелезный элемент Тредвелла)

Например, после прибавления 90% требуемого количества раствора NaOH, выраженного в мольных процентах, концентрация ионов водорода уменьшится до 0,01 н. В этот момент  $E = -0,058 \lg 0,01 = -116 \text{ мв}$ . После прибавления 99%-ного раствора NaOH  $E = -174 \text{ мв}$ ; при прибавлении 99,9%-ного раствора  $E = -232 \text{ мв}$ .

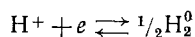
В конечной точке титрования  $H^+ = 10^{-7}$

$$\text{и } E = 0,058 \lg 10^{-7} = -406 \text{ мв.}$$

В табл. 66 показано изменение потенциала в процессе титрования соляной кислоты щелочью.

Тределл предложил применять полужелезный элемент с раствором, отвечающим составу титруемого раствора в точке эквивалентности, взамен стандартного электрода; вместо капиллярного электрометра он применил милливольтметр. Реагент прибавляют до момента, когда нулевой инструмент не покажет никакого отклонения или когда практически изменится направление отклонения.

Пример применения метода «точки поворота» — титрование 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH. В качестве индикаторного электрода применяется платиновый водородный электрод, на котором процесс идет по схеме



Концентрация ионов водорода связана с величиной потенциала по формуле Нернста. Для водорода  $E_0 = 0$ . Поэтому концентрация ионов водорода при титровании данного раствора связана с потенциалом выражением

$$E = 0,058 \lg 0,1 = 0,058 \cdot (-1) = -0,058 \text{ в} = -58 \text{ мв.}$$

Таблица 66

Изменение потенциала в процессе титрования HCl

Концентрация раствора щелочи, %	$[H^+]$	Потенциал, мв
0,0	$10^{-1}$	-58
90,0	$10^{-2}$	-116
99,0	$10^{-3}$	-174
99,9	$10^{-4}$	-232
100,0	$10^{-7}$	-406
100,1	$10^{-10}$	-586
101,0	$11^{-11}$	-638

Этим методом можно определять также хлориды, применяя серебряный электрод (рис. 88). Метод Пинкгофа в его видоизменениях очень удобен в массовых анализах, так как дает точные результаты.

### § 171. Полярографический анализ

Полярографический анализ основан на использовании окислительно-восстановительных процессов, происходящих на ртутном электроде и на специальных твердых электродах. Предложен в 1922 г. чехословацким ученым Я. Гейровским. В полярографии нашли применение процессы поляризации на непрерывно обновляющемся ртутном катоде. Метод позволяет определять химический состав и концентрацию различных веществ, способных участвовать в окислительно-восстановительных процессах.

Если непрерывно возрастающий отрицательный потенциал приложить к капельному ртутному катоду, погруженному в раствор с восстанавливающимися ионами и пользоваться в качестве анода ртутным «зеркалом» (ртуть наливают на дно конической колбы), то в системе начнет протекать ток. Ток регистрируют гальванометром, включенным в цепь.

Зависимость между величиной тока и наложенным на раствор постоянно возрастающим напряжением выражается одноступенчатой или многоступенчатой кривой. По оси абсцисс откладывают наложенное на систему постоянно возрастающее напряжение (в  $\phi$ ), по оси ординат — величину возникающего тока (в  $a$  или  $ma$ ). На кривой можно отметить потенциалы выделения вещества при различных его концентрациях в растворе.

Так называемый потенциал полуволны характерен для каждого вещества и остается постоянным при его различных концентрациях. Потенциалом полуволны называют потенциал середины полярографической волны, не зависящий от концентрации восстанавливаемого иона, а зависящий только от химической природы вещества. Каждая ступенька на полярографической кривой отвечает индивидуальному веществу и ограничивается остаточным током снизу и предельным током сверху. Остаточным током называют ток, протекающий перед началом ступеньки. Ток же, протекающий после ступеньки, называют предельным.

В 1903 г. В. Кучера ввел в практику полярографического анализа капиллярный капельный электрод с медленно капающей из капилляра ртутью. Достоинства ртутного капельного электрода: идеально чистая, постоянно возобновляющаяся поверхность капающей ртути; идеальная воспроизводимость получаемых кривых и возможность достигнуть значительного перенапряжения водорода на поверхности ртути. Например, в 1 н. растворе кислоты перенапряжение водорода достигает 0,9 в. Перенапряжение водорода наблюдается в том случае, когда потенциал обратимого электрода отличается от теоретически вычисленного. Перенапряжение зависит от плотности поляризующего тока.

Механизм наблюдаемых процессов связан с разряжением на ртутном катоде способных восстанавливаться ионов, вследствие чего через

раствор начинает проходить ток. Выделяющийся на границе с каплей ртути металл сейчас же растворяется в ртути, образуя амальгаму, и раствор около ртутного катода быстро обедняется ионами металла. В результате возникает концентрационная поляризация, и новые количества ионов диффундируют к поверхности ртутного электрода. Концентрация ионов у поверхности капли ртути уменьшается практически до нуля, а концентрация ионов в глубине раствора остается постоянной. Так как диффузия пропорциональна разности концентраций, то устанавливается предельный ток, который больше не увеличивается с возрастанием потенциала. Высота каждой волны представляет собой разность между предельным и остаточным током и прямо пропорциональна концентрации восстанавливающихся ионов.

Полярографический анализ состоит в измерении потенциалов полуволны, расположенных на кривой напряжение — величина тока. Таким путем определяют концентрацию веществ обычно в пределах  $10^{-2}$ — $10^{-6}$  М.

Так как плотность тока на ртутном катоде (капля ртути) довольно велика и очень мала на аноде (большая поверхность зеркала ртути), то налагаемое напряжение в процессе электролиза раствора расходуется на поляризацию катода и на прохождение тока через раствор. Анод практически не поляризуется.

При увеличении напряжения наблюдается увеличение и потенциала капельного электрода. Если в растворе есть ионы, способные восстанавливаться, то после достижения определенного потенциала, характерного для каждого вида ионов и называемого потенциалом восстановления, ионы начинают разряжаться на катоде, и через раствор проходит ток.

Качественный полярографический анализ основан на определении потенциалов полуволн для отдельных компонентов анализируемой смеси, так как потенциал полуволны зависит не от концентрации, а только от химической природы восстанавливаемых ионов. Для увеличения электропроводности анализируемого раствора в него вносят так называемый «фон». С этой целью добавляют  $KCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$  и другие вещества или смеси веществ.

Для количественного полярографического анализа используют прямую пропорциональность между высотой полярографической волны (величиной диффузионного тока) и концентрацией вещества в растворе. Например, при достижении потенциала 1,1 в на поверхности капли ртути начинает выделяться цинк, атомы которого сейчас же растворяются в ртути, образуя амальгаму, и попадают вместе с падающей каплей ртути на дно сосуда.

Раствор около катода пополняется катионами цинка вследствие их диффузии из окружающего раствора; скорость диффузии определяется законом Фика. Предельный ток складывается из диффузионного тока и тока электрической миграции, вызванного разностью потенциалов между электродами. В присутствии большого избытка трудновосстанавливающихся ионов предельный ток в основном обуславливается диффузионным током; его величина прямо пропорциональна концентрации.



Диффузионные токи для каждого восстанавливающегося иона складываются, и такое положение концентрацией восстанавливающихся ионов определяется по кривой и при соответствующих потенциалах полуволн. Поэтому несколько разных ионов могут быть определены полярографически в одном и том же растворе.

Помимо капельного ртутного катода, предельный ток можно получить на твердом катоде очень маленьких размеров, например на платиновом. Для капельного ртутного электрода потенциал полуволны не зависит от концентрации растворенного вещества, диаметра капилляра и периода падения капель ртути в растворе. Наоборот, потенциал выделения зависит от них.

Наиболее удобно в полярографии пользоваться методом калибровочных графиков, которые строят на основе измерения высот полярографических волн для растворов заранее известных концентраций. Если в растворе присутствуют посторонние ионы, потенциалы выделения которых близки или равны потенциалам определяемых ионов, то их влияние устраняют, переводя в достаточно прочные комплексные соединения (маскируют).

Растворенный в воде кислород мешает; его удаляют из нейтральных или кислых растворов, пропуская газ (водород или азот); из щелочных или аммиачных растворов кислород удаляют, добавляя сульфит натрия. Удалять кислород необходимо потому, что, восстанавливаясь на капельном ртутном электроде, он порождает особые волны даже в том случае, когда его не определяют.

При получении полярографических кривых часто наблюдается образование максимумов, соответствующих величине тока, превышающей величину диффузионного тока. Образование максимумов избегают, добавляя поверхностно-активные вещества, например желатину, агар-агар.

Величину тока при полярографировании для реального случая непрерывно растущей капли ртути подсчитывают по уравнению Ильковича:

$$I = knD^{1/2}C P^{2/3} t^{1/6},$$

где  $k=605$  (при  $25^\circ \text{C}$ );  $I$  — средняя величина диффузионного тока, *ма*;  $n$  — число электронов в расчете на одну частицу при электродной реакции;  $D$  — коэффициент диффузии восстанавливающегося вещества, *см<sup>2</sup>/сек*;  $C$  — концентрация, *ммоль/л*;  $P$  — масса ртути, вытекающей в 1 сек из капилляра капельного электрода при потенциале полуволны, *мг*;  $t$  — время образования капли ртути при потенциале полуволны, *сек*.

Величины  $k$ ,  $P$ ,  $t$  и  $D$  — функции температуры.  $P$  и  $t$  характеризуют ртутный электрод. Зная коэффициент диффузии, массу ртути, число зарядов иона и время образования капли, можно вычислить концентрацию анализируемого иона в растворе. Коэффициенты диффузии  $D$ , подставляемые в уравнение, определены Я. И. Гохштейном для некоторых ионов, например для цинка, кадмия и свинца, в виде их аммиачных комплексов.



Взамен ртутных применяют твердые платиновые электроды. Если взять платиновый микрокатод и большой по площади платиновый анод, то можно получить те же вольт-амперные кривые, как и на ртутных электродах. Вместо платины можно пользоваться серебром или золотом. Твердые электроды более просты в обращении. После работы их необходимо деполяризовать 2—3 мин, замыкая накоротко с анодом. В процессе работы твердый электрод должен вращаться с постоянной скоростью (800—1000 об/мин), так как диффузионный ток на вращающемся электроде значительно больше, чем на микроэлектроде, и не изменяется во времени.

Существуют специальные микрополярографы, на которых можно определить  $10^{-8}$  г вещества в 0,01 мл раствора. Полярографический анализ широко применяется в анализе лекарственных веществ, в биохимии, фармации и клинических анализах. Полярографически определяют следы примесей в химико-фармацевтических препаратах и химических реактивах, например, присутствие меди в растворах лимонной кислоты, чистоту хирургического эфира, содержание формальдегида в таблетках. Кроме металлов, многие органические соединения способны восстанавливаться на ртутном капельном электроде, например, хингидрон, оксигемоглобин, никотиновая кислота, пиридин, ацетальдегид, ацетон.

Восстановление органических соединений связано с выделением водорода. Формула Нернста неприменима в расчетах потенциалов для органических соединений. Щавелевая кислота восстанавливается из кислого нейтрального и щелочного раствора, кодеин и хинин — только из нейтрального и щелочного. Хорошо полярографируются хиноидные вещества — тиокол, алоин и др. Полярографически определяют хлороформ и четыреххлористый углерод в их смеси, бромформ, иодоформ, хлорамин и др.

**Устройство полярографа.** Простейшая полярографическая установка показана на рис. 89. В химический стакан погружен ртутный электрод; он соединен резиновой трубкой с круглой воронкой, содержащей ртуть. Электрод соединен с гальванометром, ртуть соединена с движком реохорда или барабана мостика Кольрауша. Гальванометр соединен с реохордом или барабаном мостика Кольрауша. К концам реохорда или мостика Кольрауша присоединен аккумулятор.

В стакан емкостью 25 мл наливают испытуемый раствор электролита и слой ртути толщиной 5 мм. Капельный электрод погружен в раствор. Капилляр толстостенный, наружный диаметр 0,5 см, внутренний — 0,08 мм, длина 7—8 см. Высоко на кольце штатива укрепляют воронку диаметром 7 см, надевают на носик резиновую трубку (длина 60 см,

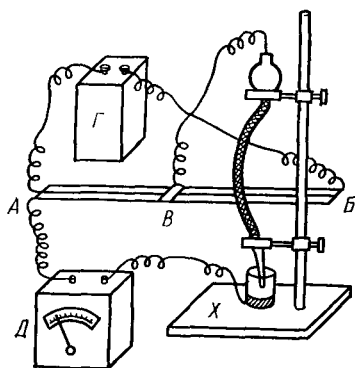


Рис. 89. Простейшая полярографическая установка:

А, В — концы проволоки реохорда; В — движок на реохорде; Г — аккумулятор; Д — гальванометр; Х — сосуд с ртутью, в который опущен капиллярный электрод

толщина стенок 1,5 мм и внутренний диаметр 4 мм). Вставляют капилляр в трубку на глубину 2 см. Сосуд наполняют ртутью, выгоняют пузырьки воздуха и укрепляют капилляр в другой лапке штатива, погружая нижний конец в стакан с 1 н. раствором KCl. Кончик капилляра опускают в ртуть на несколько миллиметров. Он должен быть расположен в центре стакана на расстоянии нескольких миллиметров от поверхности зеркала ртути. Высота штатива 40—50 см. Скорость истечения ртути из капилляра — 1 капля за 3 сек. При положении груши на высоте 28 см за 1 сек вытекает примерно 0,003 г ртути. Эту величину можно определить, собрав вытекающую ртуть в стакан, взвесив и разделив ее массу на число капель ртути.

В нерабочем состоянии капилляр хранят в дистиллированной воде, опуская резервуар до прекращения истечения ртути. Капилляр очищают азотной кислотой, просасывая ее водоструйным насосом, затем промывают последовательно водой, спиртом и сушат, просасывая освобожденный от пыли воздух. Ртуть берут чистую, перегнанную в токе воздуха и в вакууме. Проходящий через электролит ток измеряют стрелочным гальванометром чувствительностью  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  а. Кислород мешает работе. Его удаляют из раствора кристаллом  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Полученный хорошо проводящий раствор применяют для опытов. Ртуть наливают на дно стакана. Соединяют все контакты по схеме (см. рис. 89). Повышая напряжение на реохорде, наблюдают отклонение стрелки гальванометра. Вначале создают напряжение 0,2 в, устанавливая движок на 0,1 длины проволоки реохорда. При 0,2 в стрелка гальванометра отклоняется мало. Только при 0,7 в можно наблюдать большой сдвиг стрелки. Повышая напряжение постепенно, по 0,05 в, можно отметить все большее отклонение стрелки гальванометра. При дальнейшем перемещении движка на реохорде можно достигнуть отклонения стрелки до конца шкалы гальванометра. Во время отрыва капли стрелка гальванометра несколько колеблется с малой амплитудой, что обуславливает зубчатость вольт-амперной кривой.

Чтобы получить вольт-амперную кривую, вычерчивают график, откладывая на абсциссе приложенное напряжение, на ординате — отклонения стрелки гальванометра, характеризующие изменение величины тока в процессе электролиза. Все точки соединяют плавной линией. Перегиб на кривой отвечает потенциалу, при котором разлагается раствор сульфата натрия. На собранной установке определяют содержание кислорода в растворе и щелочность воды.

**Определение содержания кислорода в растворе.** В микро стакан наливают 10 мл 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (вместо  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), вносят две капли 0,5%-ного раствора желатинны. Построенная вольт-амперная кривая имеет два больших перегиба: при 0,2 в и при 1,0 в. Первая волна отвечает восстановлению кислорода до перекиси водорода, вторая — до воды. При 25°С растворимость кислорода в воде 8 мг/л, что на кривой отвечает 0,001 н. концентрации раствора кислорода. Если через раствор пропускать 1 мин ток  $\text{CO}_2$ , то вольт-амперная кривая будет расположена значительно ниже. Если пропускать  $\text{CO}_2$  2—3 мин, то кислородные волны практически исчезают. Высота волны

определяет концентрацию кислорода в растворе. Наиболее высокая волна соответствует 8 мг/л  $O_2$ . Для измерения высоты волны можно измерить величины тока при 1,2 в и не вычерчивать всю кривую (рис. 90).

На полярографе СГМ-8 в качественном и количественном анализе определяют различные вещества при их концентрации  $10^{-2}$ — $10^{-5}$  моль/л (1,0—0,001 мг/мл). Ошибка определения порядка  $\pm 5\%$ .

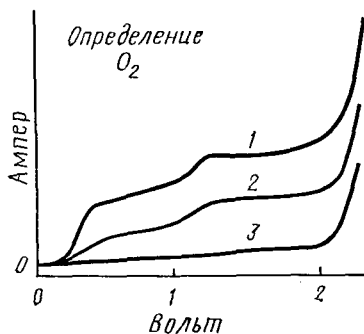


Рис. 90. Полярографические кривые:

1 — 0,1 н. раствор сульфата натрия, содержащий 0,05% желатин; 2 — после минутного пропускания двуокиси углерода; 3 — после трехминутного пропускания двуокиси углерода

Полярограф СГМ-8 совмещает визуальный и регистрирующий приборы, снабжен шкалой для визуальных отсчетов и фотокассетой для получения фотополярограмм. Имеет вольтметр, зеркальный гальванометр, осветитель, электродвигатель и другие детали.

При амперометрическом титровании отклонения гальванометра в полярографе используют только для установления конечной точки титрования. Отмечают отклонения гальванометра, налагая постоянное напряжение, которое обеспечивает диффузионный ток деполаризатора. Например, можно титровать соли свинца раствором  $K_2CrO_4$ . 10 мл раствора соли свинца подкисляют хлорной кислотой, создавая  $[H^+] = 0,1$  г. ион.

Добавляют несколько капель 0,5%-ного раствора желатин. Пропуская  $CO_2$ , титруют 0,1 н. раствором  $K_2CrO_4$ . После каждой добавки титрующего раствора отмечают величину тока по гальванометру при 1,0 в. Минимум величины тока соответствует конечной точке титрования.

Для установления конечной точки нужно: иметь два отсчета до и два после ее достижения; провести две прямые до пересечения.

В амперометрическом титровании конечную точку титрования находят по изменению величины предельного диффузионного тока, проходящего через раствор при наложении постоянного напряжения между индикаторным электродом и поляризующимся электродом сравнения.

В процессе амперометрического титрования выпадает осадок, растворимость которого может быть относительно велика.

С большой точностью титруют растворы с концентрацией 0,001 моль/л и менее. На результаты амперометрического титрования не влияет присутствие посторонних электролитов, кислорода, температура, характеристика капилляра. Полярографически анализируют неорганические и органические вещества, выясняют механизм химических реакций, устанавливают состав комплексных соединений и решают другие задачи.

Применение электроники позволило разработать новые конструкции полярографов: осциллографический, переменноточный, радиочастотный и др. Разработаны методы полярографического анализа для

большинства химических элементов. Все шире разрабатываются методы полярографического анализа органических соединений, анализ неорганических веществ в неводных и смешанных растворителях наряду с анализом в водных растворах и расплавах. Полярография применяется в анализе полупроводниковых материалов и особо чистых веществ.

Полярографический анализ требует минимальной предварительной подготовки образца, что предупреждает возможность внесения загрязнений в образец. Полярография может сочетаться, например, с ионообменной хроматографией по методу Кемуля, экстракцией и другими физико-химическими методами анализа. В качестве комплексообразователей и маскирующих средств применяют различные органические реагенты. Твердые электроды из благородных металлов в ряде случаев заменяют борокарбидными и графитовыми, которые химически стойки.

## § 172. Методы количественного хроматографического анализа. Ионообменная хроматография

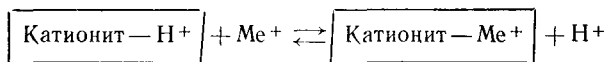
В количественном анализе в основном применяются методы ионообменной и распределительной хроматографии.

Для выделения, очистки и анализа алкалоидов, антибиотиков, витаминов применяются ионообменные смолы (иониты), уголь, окись алюминия, силикагель, бентонит и другие сорбенты. Распределительная хроматография на бумаге, чаще всего нисходящая, применяется в анализе аминокислот, алкалоидов, сульфаниламидных препаратов, антибиотиков и других органических соединений, а также смесей катионов и анионов.

Методом хроматографии в сочетании с люминесценцией (под действием ультрафиолетовых лучей) изучают лекарственное сырье, настойки лекарственных растений — валерианы, красавки, ревеня и др.

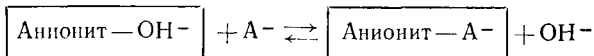
В бумажной распределительной хроматографии полученное пятно вырезают или исследуют непосредственно на бумаге, или элюируют из пятна анализируемое вещество и затем определяют его любым методом количественного анализа. Измеряют диаметр пятна и его площадь; ошибка  $\pm 2-5\%$ . Для измерения концентрации определяемого вещества по интенсивности окраски пятен применяют денситометрию\*, люминесценцию, спектрофотометрию, фотографические методы и радиохроматографию (метод меченых атомов). В адсорбционной ионообменной хроматографии катионов и анионов на колонках окиси алюминия или желатины ширина полосы пропорциональна концентрации определяемого иона. Как показали работы О. Флуда, Ф. М. Шемякина, И. П. Харламова, В. Л. Золотавина и др., бумага, импрегнированная гидратированной окисью алюминия, позволяет разделять и количественно определять ионы.

Ионообменные смолы (иониты) — особый вид пластмасс, в частности фенолформальдегидных. Практически не растворимы в воде, растворах многих электролитов и органических растворителях. Способны обменивать содержащиеся в них ионы на различные ионы из раствора, омывающего зерна ионита. Подразделяются на катиониты и аниониты. Катионитами называют нерастворимые твердые поликислоты, в состав которых входят ионогенные группы, способные обменивать содержащиеся в них катионы путем адсорбции и десорбции других катионов при контакте с растворами электролитов. Ионный обмен идет по схеме



\* Денситометрия занимается измерением поглощения и рассеяния света хроматографическими слоями, подвергшимися проявлению или иной обработке.

Анионитами называют нерастворимые твердые полиоснования, в состав которых входят ионогенные группы, способные обменивать содержащиеся в них анионы. Обмен идет по схеме.



Иониты обладают высокой ионообменной способностью, достаточной химической и механической прочностью, ограниченной набухаемостью зерен в растворах электролитов. Чаще всего применяют катиониты КУ-2, СДВ-3, аниониты АН-1, НО, АН-2Ф, ЭДЭ-10, АВ-17, сульфоуголь.

Практически ионный обмен осуществляют, пропуская анализируемый раствор электролита через стеклянную колонку (бюретку) с набухшим ионитом. Зерна ионита перед заполнением колонки обрабатывают раствором кислоты (для катионитов), раствором щелочи или соды (для анионитов), а также растворами различных солей. Таким образом, катионит переводят в Н-форму или «солевую форму» например «натриевую форму». Соответственно анионит переводят в ОН-форму.

Адсорбенты подразделяются на: 1) непористые; на их поверхности происходит моно- или полимолекулярная адсорбция, практически не распространяющаяся в толщу адсорбента; 2) крупнопористые (широкопористые) с размером пор больше 50 Å; при высоких давлениях пара адсорбция сопровождается капиллярной конденсацией; 3) мелкопористые (тонкопористые) с размером пор меньше 50 Å; по отношению к крупным молекулам ведут себя как молекулярные сита; 4) гетеропористые (неоднороднопористые) с порами разного размера.

Молекулярными ситами называют пористые адсорбенты с размерами пор или устьев пор, близкими к размерам молекул. Применяются для избирательной адсорбции мелких молекул из их смесей с крупными молекулами. Происходит как бы отсеивание более мелких молекул от крупных. Очень удобны молекулярные сита из синтетических цеолитов с диаметром входа в поры 3—9 Å. Применяют также мелкопористые активные угли, пористые стекла и природные цеолиты.

Изучение и применение адсорбции приобрело широкое развитие в начале XX в. благодаря работам Н. Д. Зелинского, Н. А. Шилова и Ленгмюра. В 1903 г. М. С. Цвет создал метод хроматографического адсорбционного разделения смесей.

Количественную характеристику адсорбции дает уравнение Ленгмюра. По оси абсцисс откладывают концентрацию адсорбируемого вещества в молях на моль растворителя, по оси ординат — количество адсорбата в молях или миллимолях на грамм адсорбента. Это количество адсорбата, покрывающего поверхность адсорбента плотным монослоем, называется емкостью монослоя. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$a = \frac{a_m k C}{1 + k C},$$



где  $a$  — количество адсорбированного вещества, *моль/г*;  $a_m$  — предельное количество адсорбируемого вещества, когда монослой покрывает всю поверхность адсорбента (полное адсорбционное насыщение);  $k$  — некоторая константа, зависящая от природы адсорбата и адсорбента;  $C$  — концентрация сорбируемого вещества, *моль/моль*.

Изотерма адсорбции, получаемая экспериментально, представляет собой (при разных температурах для одного вещества или для разных веществ при одной и той же температуре) кривую Ленгмюра (мономолекулярная адсорбция) или  $s$ -образную кривую (полимолекулярная адсорбция), или прямую линию (простое распределение по закону В. Нернста). А. В. Раковским и С. М. Липатовым была изучена ионообменная адсорбция. Этот процесс происходит в гетерогенной среде на границе раздела раствор — ионит. В качестве ионитов берут многие твердые, практически не растворимые в воде и органических растворителях материалы, способные к ионному обмену. Практически наиболее важны иониты, состоящие из высокомолекулярных соединений с сетчатой или пространственной структурой (см. рис. 95).

Если раствор какой-либо соли пропускать через колонку катионита Н-формы, то в фильтрате, вытекающем из колонки, будет свободная кислота, количество которой эквивалентно количеству сорбированной ионитом соли. Оттитровав кислоту в фильтрате, вытекшем из колонки, стандартным раствором щелочи (по соответствующему индикатору), можно вычислить концентрацию соли в анализируемом растворе. Анализируемая соль может быть образована неорганической кислотой, например  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , органической кислотой, например  $\text{KCO}_2\text{CH}_3$ , органическим основанием, например солянокислый морфин.

Количественный анализ с применением ионита осуществляется в несколько ступеней.

1. Подготовка ионита. Подготовка катионита и анионита различна. В первом случае навеску 5—10 г катионита промывают 2—3 раза дистиллированной водой (для освобождения от пылевидных частиц) и помещают в химический стакан на 250 мл. Заливают 0,1—1,0 н.  $\text{HCl}$  (чаще всего 3%-ным раствором). Оставляют набухать на 6—12 ч при комнатной температуре. Стакан закрывают часовым стеклом. Катионит превращается в Н-форму (водородная форма). Им наполняют колонки на две трети высоты.

При подготовке анионита методика работы та же, только вместо соляной кислоты зерна ионита замачивают в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или щелочи. Навеску зерен анионита оставляют на 2—3 ч в делительной воронке с раствором соды или щелочи: сначала с 5%-ным, затем с 10%-ным раствором. Намачивание повторяют до исчезновения реакции раствора на хлорид-ион с раствором  $\text{AgNO}_3$ , подкисленным  $\text{HNO}_3$ . После этого промывают водой в той же делительной воронке до слабощелочной реакции по индикатору нейтральному красному или феноловому синему. Подготовленные зерна ионита хранят в склянке с притертой пробкой под слоем дистиллированной воды; пробку заливают парафином.

2. Snаряжение колонки. Хроматографическая колонка представляет собой стеклянную трубку типа бюретки длиной 30 см, диа-



метром 1 см. В верхней части трубки сделано расширение длиной 3 см, диаметром 2 см, представляющее собой узкую воронку (для наполнения колонки раствором). Длина цилиндрической части колонки 22 см. В нижней части трубки на высоте 0,5 см от нижнего сужения впаяна пористая пластинка (стеклянный фильтр № 1). Вместо фильтра можно поместить тампон из обычной или стеклянной ваты. Ниже расширения трубка сужается до 0,5 см; к ней припаян стеклянный кран, как у бюретки. Трубку укрепляют в лапке штатива в вертикальном положении. При закрытом кране трубку наполняют на три четверти дистиллированной водой.

Навеску набухшего ионита смывают в бюретку водой по стеклянной палочке. Кран бюретки должен быть открыт. При заполнении бюретки следят за тем, чтобы между зернами ионита не задерживались пузырьки воздуха. Когда слой ионита достигает высоты 8—12 см, закрывают кран, поверх зерен ионита в колонку помещают ватный тампон, чтобы они не всплывали. Над тампоном всегда должен быть слой жидкости 1 см.

3. Промывание колонки. Ионит промывают водой непосредственно в хроматографической колонке до нейтральной реакции по индикатору нейтральный красный или бромтимоловый синий. Скорость вытекания раствора из крана 2,5—3,0 мл/мин.

4. Пропускание анализируемого раствора. Анализируемый раствор соли пропускают через хроматографическую колонку; концентрация 0,05—0,02 г соли на 10 мл раствора. Навеску соли берут с точностью до четвертого знака после запятой. Готовят 50—100 мл раствора.

Порцию 5—10 мл точно отмеривают бюреткой непосредственно в хроматографическую трубку при открытом кране, поддерживая скорость вытекания раствора из колонки 2—3 капли в 1 сек. Вытекающую жидкость собирают в коническую колбу на 250 мл. Затем промывают колонку в ту же колбу дистиллированной водой до нейтральной реакции по индикатору. В собранном фильтрате оттитровывают стандартной щелочью выделившуюся кислоту.

5. Титрование собранного раствора. Фильтрат титруют 0,1 н. раствором NaOH, выбирая индикатор в зависимости от выделившейся кислоты. Чаще всего титруют с метиловым оранжевым и фенолфталеином.

6. Вычисления. Грамм-эквивалент анализируемой соли равен ее молекулярному весу, деленному на основность кислоты, выделившейся при ионном обмене. Содержание соли в анализируемом растворе рассчитывают по формуле

$$x = \frac{VkT \cdot 100}{a},$$

где  $V$  — объем 0,1 н. раствора NaOH, затраченный на титрование выделившейся кислоты, мл;  $k$  — поправка на нормальность щелочи;  $T$  — титр раствора соли;  $a$  — навеска анализируемой соли, г.

7. Регенерация зерен ионита в колонке. Особенностью ионитов является возможность многократной их регенера-

ции, т. е. возможность восстанавливать их ионообменную способность. Для регенерации катионита через колонку медленно пропускают 30 — 40 мл 3%-ного раствора  $\text{HCl}$ . После этого колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по индикатору. Для регенерации анионита через колонку медленно пропускают 4%-ный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции.

### § 173. Распределительная хроматография на бумаге

Распределительная хроматография основана на применении закона распределения растворенного вещества между двумя жидкостями с ограниченной взаимной растворимостью. Для характеристики хроматографируемого вещества необходимо определить его способность к передвижению в толще бумаги или другого носителя.

Количественно способность к передвижению вещества можно охарактеризовать коэффициентом движения  $R_f$ , характерным для каждого из разделяемых веществ. Практически коэффициент движения можно найти, деля путь  $a$ , пройденный на хроматограмме выделенным веществом, на путь  $h$ , пройденный чистым растворителем. Если, например, разделяем смесь двух веществ, то соответствующий каждому  $R_f$  равен

$$R_{fA} = \frac{a}{h}, \quad R_{fB} = \frac{b}{h},$$

где  $a$  — путь, пройденный на хроматограмме веществом А;  $b$  — путь, пройденный веществом В.

$R_f$  может принимать значения от 0 до 1, чаще всего 0,90—0,25.  $R_f$  зависит от различных факторов: стадии проявления хроматограммы; сорта бумаги, направления волокон в куске бумаги; реакции, применяемой для проявления; концентрации разделяемых веществ, температуры, времени проявления и др. Чтобы получить наиболее надежные значения  $R_f$ , необходим надлежащий выбор цветной реакции для проявления пятен; например, при разделении белков, полипептидов, аминокислот часто употребляют нингидринную реакцию.

Бумага, применяемая как носитель (суппорт) в распределительной хроматографии, должна удовлетворять определенным требованиям.  $\alpha$ -Целлюлозы должно быть в бумаге 95—99%. Бумага должна быть чистой и однородной по составу и строению волокон с их длиной 0,5—3 мм. В такой бумаге дистиллированная вода поднимается за 10 мин на 60—80 мм, смесь бутилового спирта с уксусной кислотой за 6 ч на 15—25 см при комнатной температуре. Для хроматографии наиболее подходит «линтерная бумага», не содержащая веществ, растворимых в органических растворителях (например, клеящих веществ), т. е. непроклеенная бумага. Линтерная целлюлоза — это высокомолекулярный полисахарид, содержащий 2500—3000 остатков глюкозы в макромолекуле. Текстура такой бумаги должна быть всюду одинаковой. «Поры» или пространства между волокнами должны иметь размеры 1—12 мк.

**Растворители.** Бывают растворители, применяемые для разделения гидрофильных веществ, например вода, спирт и др. Это обычно смеси органических жидкостей с 10—40% воды, содержащие добавки кислот, оснований или солей, главным образом буферирующие. Добавление воды повышает  $R_f$ . Умеренно гидрофильные вещества разделяют, применяя растворители, более бедные водой, например, хлороформ, бензол, петролейный эфир, этилацетат; их насыщают водой.

Ароматические и гетероциклические вещества, например фенолы, органические красители, адсорбируются волокнами целлюлозы; для них применяют органические растворители, содержащие 50% и более воды с добавками кислот, оснований, солей (в частности  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Липоиды растворимы в петролейном эфире, но не растворимы в воде. Содержание воды в растворителе для липоидов понижает  $R_f$ . Для них применяют бумагу, пропитанную (импрегнированную) силикагелем, алюмогелем и др., глицоль и системы с обращенными фазами, например бумагу, пропитанную гидрофобными веществами — силиконами, маслами, каучуком, хлоркаучуком и т. п. Растворитель в этом случае должен содержать до 50% воды.

Органические кислоты и основания разделяют с помощью тех же растворителей, что и гидрофильные вещества, но с добавками сильных кислот или оснований. Применяют также ионообменную бумагу, содержащую гидрозоль алюминия или ионообменные смолы.

**Методика получения хроматограмм на бумаге.** Простейший прибор для хроматографирования на бумаге можно устроить из колбы Эрленмейера, закрытой хорошо пригнанной пробкой. С нижней стороны пробки посередине делают разрез, в который вставляют полоску фильтровальной бумаги такой длины, чтобы ее нижний край был погружен в растворитель на дне колбы. Края бумажной полоски не должны прикасаться к стенкам колбы. Таким путем получают простейшую восходящую хроматограмму.

Можно пользоваться для хроматографии полумикроприбором. Обычную пробирку укрепляют в штативе и закрывают пробкой с разрезом, в который вставляют полоску хроматографической бумаги, несколько суженную книзу. На дно пробирки наливают растворитель. Полоска бумаги не должна касаться стенок пробирки.

Разделяемую смесь веществ наносят на нижнюю часть бумажной полоски выше уровня растворителя. Для получения больших хроматограмм сшивают чистыми белыми нитками хроматографическую бумагу так, чтобы получился цилиндр. Его помещают в камеру — большой стеклянный цилиндр с шлифованной крышкой. Бумажный цилиндр ставят вертикально в камеру. На дно лучше поместить чашку Петри с растворителем. Бумажный цилиндр не должен прикасаться к стенкам камеры. Капли анализируемого раствора и стандартных веществ наносят выше уровня растворителя по окружности бумажного цилиндра через каждые 5 см.

Описанные приемы относятся к восходящей хроматографии. Важное значение имеет метод нисходящей хроматографии, когда поток растворителя (подвижная фаза) движется сверху вниз по хроматографической бумаге. При работе по методу нисходящей хроматографии

кусок хроматографической бумаги укрепляют на стеклянной рамке, к которой припаяна стеклянная желобообразная кювета (рис. 91), наполняемая растворителем (подвижная фаза). В кювету погружают верхний конец полоски хроматографической бумаги и укрепляют ее полоской стекла (например, предметным стеклом). Рамку с кюветой укрепляют на специальной стеклянной подставке, помещенной внутри цилиндрической или прямоугольной камеры (рис. 92). Камера герметически закрывается, чтобы атмосфера внутри была насыщена парами растворителей. Растворители, входящие в состав подвижной фазы, наливают на дно камеры. Размеры камеры  $25 \times 30 \times 60$  см, цилиндрической камеры —  $30 \times 60$  см. Можно пользоваться цилиндрическими камерами и меньших размеров, если нет других.

Для хроматографии применяют специальную хроматографическую бумагу, изготовляемую Ленинградской бумажной фабрикой № 2 или Лальской бумажной фабрикой. Заранее готовят листы хроматографической бумаги подходящего

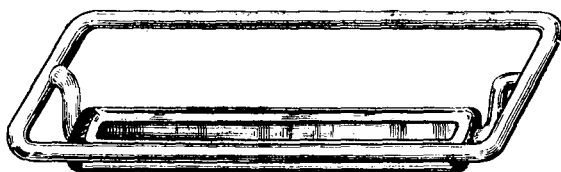


Рис. 91. Стеклянная кювета для растворителя

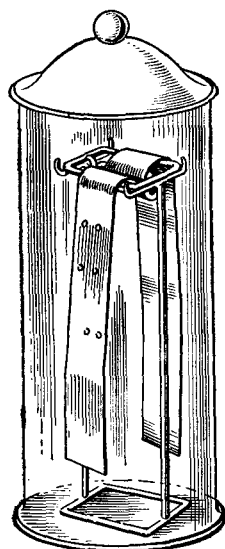


Рис. 92. Установка для распределительной хроматографии

размера (в зависимости от размеров кюветы и камеры), например  $40 \times 10$  см,  $55 \times 14$  см и др. Чаще всего применяют хроматографическую бумагу марки «Быстрая» (Б). В каждую кювету можно погрузить два листа хроматографической бумаги, перекинув их в противоположные стороны через края рамок, так, чтобы они свешивались внутри камеры параллельно друг другу. Для укрепления бумаги внутри кюветы, наполненной растворителем, конец каждого листа перед погружением в кювету осторожно обертывают вокруг стеклянной пластинки (предметное стекло) и погружают вместе с ней в кювету, наполненную растворителем.

Предварительно на каждый лист хроматографической бумаги наносят специальной калиброванной пипеткой с загнутым кончиком по 3—5 капель исследуемого раствора лекарственного вещества. Капли наносят на расстоянии 8—10 см от края бумаги, погруженного в кювету настолько, чтобы можно было обернуть бумагу вокруг стеклянной пластинки. Капли наносят на расстоянии 2—3 см друг от друга перед погружением бумаги в кювету, т. е. на сухую бумагу. Ближе

к краям бумаги наносят капли стандартных растворов, ближе к середине — исследуемого раствора. Каплям дают полностью впитаться и только после этого погружают край бумаги в кювету с растворителем. Нужно следить, чтобы места нанесения капель находились за пределами края рамки — на свободно свешивающейся части бумаги вверх.

Капиллярная пипетка представляет собой стеклянную трубку, внутренний диаметр 0,4 см (рис. 93), с расширением длиной 1,5 см, диаметром 1 см. Пипетка заканчивается капилляром длиной 1,5 см с отогнутым кончиком длиной 0,9 см. Внутри пипетки есть капилляр длиной 2,5 см, доходящий до середины расширения. Наполняя пипетку, ее погружают капиллярным кончиком в исследуемый раствор на часовом стекле. Капиллярная трубка наполняется до противоположного конца вследствие действия капиллярных сил. Капилляр должен быть предварительно откалиброван на определенный объем. Опорожнение капилляра на поверхность хроматографической бумаги производят легким прижиманием его кончика к намеченному месту на хроматографической бумаге.

Для калибровки капиллярной пипетки вырезают из хроматографической бумаги небольшие полоски длиной 3 см, шириной 0,5 см; складывают по длине в 6 раз («гармошкой»), взвешивают на торзионных весах с точностью до 0,5 мг. На бумажку наносят каплю из микропипетки (опорожняющая не всю) и вновь взвешивают. По разности результатов взвешивания микропипетки находят массу капли, помещающейся в капилляре, и пересчитывают на объем в микролитрах.

**Получение хроматограммы.** Растворитель постепенно стекает под действием капиллярных сил в толще хроматографической бумаги в направлении сверху вниз (нисходящая хроматография). Одновременно передвигается по бумаге на определенное расстояние для каждого компонента разделяемой смеси и содержимое нанесенных капель (пятен) как исследуемого, так и стандартных веществ, образуя новые пятна (до проявления практически не всегда различимых глазом). Расстояния, на которые перемещаются пятна, зависят от химического состава и строения компонентов исследуемой смеси. Продолжительность опыта обычно 12—24 ч в зависимости от длины куска бумаги и состава разделяемой смеси. Полученную первичную хроматограмму вынимают из камеры и помещают в сушильный шкаф на 15—20 мин при соответствующей температуре.

Для проявления пятен хроматограмму обрабатывают реактивами-проявителями. Существует два способа проявления. По первому способу проявляющий реактив специальным пульверизатором (рис. 94) наносят на всю поверхность хроматограммы. На ней должны ясно выступать отдельные пятна проявленных веществ на различном расстоянии от места первоначального нанесения капли на бумагу. По второму способу хроматограмму погружают в стеклянную кювету

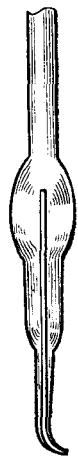


Рис. 93.  
Капиллярная микропипетка

с раствором реактива-проявителя. Размеры кюветы  $50 \times 15$  или  $60 \times 20$  см — в зависимости от размеров куска бумаги.

После проявления хроматограмму подсушивают на воздухе 20—30 мин, подвесив за один из углов и укрепляя на веревке специальным зажимом. Желательно, чтобы веревка была из нейлона.

**Измерения.** Расстояние  $a$  от середины первоначальной капли до середины каждого пятна и расстояние  $h$  до границы фронта чистого растворителя измеряют с помощью миллиметровой бумаги. Расстояния для пятен исследуемых веществ сравнивают с расстояниями для пятен стандартных веществ. Вычисляют  $R_f$  для каждого пятна по формуле

$$R_f = \frac{a}{h}.$$

Бате-Смит и Уэстлалл в 1950 г. предложили вычислять из  $R_f$  новую величину  $R_m$ , физически более обоснованную:

$$R_m = \lg \left( \frac{1}{R_f} - 1 \right).$$

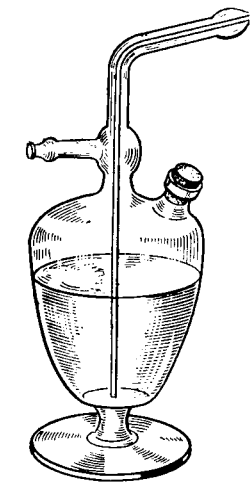


Рис. 94. Опрыскиватель с раствором детекционного реактива

Константа  $R_m$  пропорциональна свободной энергии движения молекул в процессе их перехода из одной фазы в другую. Она характеризует термодинамические свойства молекул данного индивидуального вещества, выделенного путем распределительной хроматографии.  $R_m$  — величина аддитивная, складывается из констант, характеризующих определяемое вещество (каждый атом углерода, каждое звено цепи, гидроксилы первичного, вторичного, третичного спиртов, аминогруппы, кетогруппы, карбоксильные группы) и растворитель. Константа  $R_m$  позволяет предвидеть значения  $R_f$  для заданного вещества и определять структуру его молекул. Она постоянна для данного сорта бумаги и данного растворителя. Для надежной идентификации вещества константу  $R_m$  рекомендуют определять на одной и той же бумаге с несколькими разными растворителями.

## § 174. Примеры хроматографического анализа

**Количественное определение солей с применением ионообменной хроматографии**

Посуда. Бюретка на 25 мл с шариковым зажимом в каучуке — 2. Химический стакан на 50 мл — 1. Мерная колба на 100 мл — 5. Коническая колба на 100 мл — 2. Воронка диаметром 5 см. Стеклянная лопатка. Мерная пипетка на 10 мл. Мерная пипетка на 20 мл. Стеклянная палочка длиной 40 см и диаметром 5 мм.

Реактивы. Катионит КУ-2, отмытый от катионов железа, — 5 г. 0,1 н. раствор NaOH, 0,1 н. раствор HCl (фиксанал). 3%-ный раствор HCl. 0,1%-ный раствор фенолфталеина в 70%-ном спирте. 0,1%-ный раствор метилового оранжевого в дистиллированной воде. Сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Ацетат натрия  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ . Тартрат калия  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . Сульфат магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Стеклянная вата.



The figure consists of two main parts: a periodic table on the left and a detailed diagram on the right.

**Periodic Table:** The table shows the distribution of elements in 12 M HCl solution. The elements are arranged in rows and columns, with their oxidation states indicated by Roman numerals. The elements are: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba, Fr, Ra, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, In, Sn, Sb, Te, I, Pb, Bi, Po, At, Tl, Hg, Au, Pt, Ag, Cd, Hg, Au, Pt

Рис. 95. Адсорбция элементов из солянокислых растворов:  
 — поглощение отсутствует ( $0,1 < M \text{ HCl} < 12$ ); + слабое поглощение в 12 M HCl ( $0,3 \leq D_u \leq 1$ ); + + сильное поглощение ( $D_u > 1$ );  $D_u$  — коэффициент распределения;  
 P. 3. — редкоземельные элементы



**Ход работы.** Подготовка катионита КУ-2 и хроматографической колонки.

Промытые дистиллированной водой зерна КУ-2 для удаления мелких частиц заливают дистиллированной водой. Оставляют для набухания на 4—5 ч.

Бюретку для хроматографической колонки укрепляют в вертикальном положении в лапке штатива. На дно ее помещают рыхлый, но достаточно плотный комок стеклянной ваты, направляя и уплотняя его стеклянной палочкой так, чтобы заполнить все сечение в нижней суженной части бюретки.

Осторожно переносят стеклянным шпателем (через воронку) набухшие зерна катионита в бюретку, наполненную до половины объема дистиллированной водой. Зерна, задержавшиеся в стакане и воронке, смывают в бюретку дистиллированной водой из промывалки. Наполнение бюретки водой необходимо, чтобы воспрепятствовать образованию пузырьков воздуха между зернами катионита. Бюретку заполняют катионитом на две трети ее объема. Следят за тем, чтобы над зернами катионита постоянно находился слой жидкости не менее 2 см.

Перед каждым анализом катионит КУ-2 переводят в Н-форму. Для этого через хроматографическую колонку пропускают 40 мл 3%-ной соляной кислоты, одновременно сливая жидкость из колонки через носик бюретки. Сливание прекращают, когда уровень кислоты станет на 2 см выше зерен катионита в колонке.

Оставляют жидкость на 30 мин в колонке. Затем постепенно промывают колонку дистиллированной водой до получения нейтральной реакции по индикатору метиловому оранжевому.

Регенерируют катионит каждый раз вышеописанным способом

**Количественный анализ солей.** Отвешивают по 0,5—1 г соответствующей соли на аналитических весах в бюксах. Навеску растворяют в мерной колбе на 100 мл, доводят до метки и перемешивают. 10 мл раствора количественно переносят на колонку. Прохождение анализируемого раствора соли через колонку регулируют зажимом. Скорость прохождения раствора — 2—3 капли в 1 сек.

Сверху одновременно подливают дистиллированную воду, поддерживая жидкость в колонке на одном уровне. Фильтрат собирают в коническую колбу на 100 мл. Промывание продолжают до исчезновения кислотной реакции по индикатору.

Собранный фильтрат содержит образовавшуюся свободную кислоту, количество которой эквивалентно количеству поглощенных колонкой катионов анализируемой соли. Кислоту оттитровывают 0,1 н. раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину. Раствор гидроокиси натрия предварительно устанавливают по 0,1 н. соляной кислоте «фиксанал».

По объему раствора, затраченного на титрование щелочи, вычисляют процентное содержание чистой соли в навеске.

Пример расчета.

$$Q\% = \frac{akTV_{\kappa} \cdot 100}{b \cdot V_{\Pi}},$$

где  $Q$  — процентное содержание соли;  $a$  — объем 0,1 н. раствора щелочи, мл;  $k$  — поправка к нормальности раствора щелочи;  $T$  — титр 0,1 н. раствора соли;  $V_k$  — объем мерной колбы, мл;  $b$  — навеска соли с точностью до 0,0001 г;  $V_n$  — объем мерной пипетки, мл (табл. 67).

Таблица 67

Грамм-эквиваленты ( $\mathcal{E}$ ) и титры ( $T$ ) 0,1 н. растворов некоторых солей

Формула соли	$\mathcal{E}$	$T$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	161,10	0,01611
$\text{NaCO}_2\text{CH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136,09	0,01361
$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	117,63	0,01176
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	123,30	0,01233
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	143,80	0,01438

### § 175. Качественное и количественное определение аминокислот методом распределительной хроматографии на бумаге

Приборы. Фотоколориметр ФЭК-М или ФЭК-56 с кюветами и набором светофильтров. Стеклянная цилиндрическая камера с притертой крышкой, снабженная кюветой (для помещения растворителя и укрепления бумаги) и держателем для кюветы (см. рис. 91 и 92).

Посуда. Чашка Петри, диаметр 10 см. Колбы мерные на 25 мл — 3. Делительная воронка на 200 мл. Мерный цилиндр на 200 мл. Микропипетки для хроматографии — 5. Мерная пипетка на 10 мл. Фотографическая кювета. Пробирки — 2. Предметные стекла — 2. Химическая воронка, диаметр 5 см, с оттянутым носиком. Пинцеты — 2.

Ход работы. Вырезают из листа хроматографической бумаги № 2 (для количественного анализа) или № 1 полосу  $35 \times 11$  см так, чтобы длинная ее сторона соответствовала продольному направлению листа. Для качественного анализа вырезают полосу  $50 \times 11$  см. На каждой вырезанной полосе проводят простым карандашом по линейке линию старта на расстоянии 8—10 см от короткого края.

Размечают полосу бумаги для качественного анализа тремя точками по линии старта на равном расстоянии (3,75 см) друг от друга и также от краев бумаги. На бумаге «для количественного анализа» намечают две точки на расстоянии 3,6 см от каждого края и 3,6 см между ними.

Наносят в намеченные точки индивидуальными микропипетками растворы анализируемых аминокислот. Наносят раствор на линию старта каждый раз одинаковым образом. Для этого раствор набирают в микропипетку несколько выше требуемого деления. Переводят ее в горизонтальное положение. Прикладывая маленький кусок фильтровальной бумаги к кончику пипетки, устанавливают жидкость внутри нее на требуемое исходное деление. Держа полосу хроматографической бумаги в вертикальном положении, прикасаются к точке, намеченной на линии старта, кончиком пипетки, находящейся в го-

ризонтальном положении. Как только мениск жидкости достигнет требуемого деления, отнимают кончик пипетки от поверхности бумаги.

Диаметр нанесенных пятен не должен превышать 1 см. Если необходимо поместить большее количество жидкости, ее разделяют на несколько порций. Перед нанесением каждой новой порции подсушиваются пятна на воздухе, подвешивая полоски бумаги.

В это время готовят подвижный и неподвижный растворители (фазы), смешивая в мерном цилиндре 40 частей бутанола -1 с 10 частями ледяной уксусной кислоты и 50 частями дистиллированной воды. Смесь переливают в делительную воронку и перемешивают 2 мин. После расслоения жидкости нижний слой осторожно сливают в чашку Петри и используют как неподвижный растворитель, помещая чашку на дно камеры. Верхний слой оставляют в делительной воронке для последующего использования в качестве подвижного растворителя.

**Качественное определение аминокислот методом распределительной хроматографии на бумаге.** Цель работы — определить коэффициент движения  $R_f$  лизина и метионина для индивидуальных веществ и для их смеси (с целью разделения их на хроматограмме).

На вырезанную ранее полосу бумаги 50×11 см наносят на линии старта в одну точку 0,01 мл 0,01 М раствора лизина, во вторую — 0,01 мл 0,01 М раствора метионина, в третью — 0,01 мл смеси 0,01 М растворов этих аминокислот и после полного высыхания пятна еще 0,01 мл той же смеси. Во всех трех точках площади пятен на линии старта должны быть одинаковы.

Помещают подготовленную полосу верхним краем (выше того места, где нанесены пятна) в узкое отверстие кюветы, предназначенной для подвижной фазы, и закрепляют поставленным на ребро предметным стеклом. Линия старта не должна находиться в кювете, а располагаться на расстоянии 4 см от верхнего ее края на свободно висящей части полосы хроматографической бумаги.

Помещают кювету вместе с укрепленной полосой бумаги внутрь стеклянной цилиндрической камеры, на дне которой находится чашка Петри с неподвижной фазой. Кювету укрепляют в держателе. После этого камеру закрывают пришлифованной стеклянной крышкой. Оставляют бумагу в камере на 1 ч для насыщения парами неподвижной фазы. Затем открывают крышку и осторожно через воронку с оттянутым носиком, вставляя его в прорезь кюветы, наполняют ее подвижной фазой. Далее кювету вновь укрепляют в держателе так, чтобы полоса бумаги свешивалась сверху вниз внутри стеклянной камеры. Камеру снова закрывают стеклянной пришлифованной крышкой.

Хроматографирование ведут 24 ч. Растворитель проходит путь около 25 см. Через 24 ч полосу хроматографической бумаги осторожно вынимают из камеры вместе с кюветой. Вынимают предметное стекло, удерживающее бумагу в кювете. Полосу бумаги подвешивают в вертикальном положении на толстую нить для подсушивания, предварительно отметив карандашом нижнюю границу фронта подвижной фазы. Пока бумага высыхает, готовят фотографическую кювету, в которую наливают 0,5%-ный раствор нингидрина в безводном ацетоне слоем 3—4 мм.

Высохшую полоску бумаги проводят через раствор нингидрина в кювете, держа бумагу за верхний и нижний концы пинцетом. Обсушивают ее между двумя листами фильтровальной бумаги и оставляют так лежать в темном месте до полного высыхания. При взаимодействии раствора нингидрина с бесцветными пятнами аминокислоты детектируются вследствие образования окрашенных продуктов.

Измеряют миллиметровой линейкой расстояние от линии старта до центра каждого окрашенного пятна и до нижней границы фронта растворителя. Каждое измерение проводят не менее двух раз, записывают и выводят среднее. По полученным данным вычисляют коэффициенты движения  $R_f$  по формуле  $R_f = a/h$ .

Сравнивают полученные значения  $R_f$  для пятен отдельных аминокислот со значениями  $R_f$  для пятен (находящихся на том же горизонтальном уровне), полученных при разделении смеси аминокислот. Это позволяет подтвердить присутствие соответствующих аминокислот в анализируемой смеси.

**Количественное определение аминокислот методом распределительной хроматографии на бумаге.** Цель работы — определить концентрацию аминокислоты в анализируемом растворе методом колориметрического анализа раствора, полученного при элюировании хроматографического пятна.

На вырезанную ранее полоску бумаги  $35 \times 11$  см наносят на линии старта в одну точку 0,005—0,030 мл 0,01 М раствора аланина, в другую — анализируемый раствор аланина неизвестной концентрации в том же объеме, что и в первой точке. Далее поступают так, как описано в предыдущем определении.

Участки хроматографической бумаги, на которых образовались окрашенные нингидрином пятна, обводят карандашом и затем аккуратно вырезают ножницами точно по намеченным границам.

Бумагу из каждого вырезанного пятна измельчают ножницами отдельно над кусками чистой бумаги на части размером не более 3 мм<sup>2</sup> каждая. Измельченную бумагу от каждого пятна количественно переносят в отдельную пробирку. В каждую добавляют точно пипеткой по 10 мл насыщенного раствора сульфата меди в 75%-ном этаноле. Пробирки ставят в штативе в темное место на 1 ч, время от времени перемешивая их содержимое. Образуется красное внутрикомплексное соединение, которое экстрагируется этанолом из волокон бумаги. Интенсивность окраски раствора пропорциональна содержанию аминокислоты в пятне.

Анализируемый раствор сравнивают со стандартным раствором на фотоколориметре ФЭК-М или ФЭК-56 при зеленом светофильтре (530 нм). Техника колориметрирования описана в разделе «Колориметрический анализ».

На основании полученных данных вычисляют содержание аланина:

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} D_x}{D_{\text{ст}}},$$

где  $C_x$  — искомая концентрация аланина (мг/мл);  $C_{\text{ст}}$  — концентрация аланина в стандартном растворе (мг/мл);  $D_x$  — оптическая плотность

анализируемого раствора;  $D_{\text{ст}}$  — оптическая плотность стандартного раствора.

Зная концентрацию аланина в спиртовой вытяжке (элюате), можно вычислить его содержание в анализируемом растворе:

$$a_x = C_x \frac{B_x B_{\text{общ}}}{B_1},$$

где  $a_x$  — масса анализируемого вещества, мг;  $B_1$  — объем аликвотной части, мл;  $B_x$  — объем исследуемого окрашенного раствора, мл;  $B_{\text{общ}}$  — общий объем, мл.

## § 176. Тонкослойная хроматография

Посуда. Стеклянные пластинки (предметные стекла)  $2,5 \times 7,6$  см — 8. Стеклянные пластинки  $6 \times 9$  см — 8. Стеклянные пластинки  $2,5 \times 7,6$  из оконного стекла — 2. Стеклянные палочки диаметром 5 мм — 2. Чашки Петри диаметром 20 см — 2. Резиновые трубки диаметром 10 мм, толщина стенки не более 1 мм. Тигель фарфоровый. Ступка фарфоровая. Сито № 40 (150—200 меш). Стакан химический на 250 мл. Держатель деревянный для пробирок. Шпатель. Эксикатор. Пробирка на 25 см<sup>3</sup>.

Реактивы. Силикагель «КСК». Окись алюминия хроматографическая. Гипс медицинский. Крахмал картофельный пищевой.

Прибор. Установка для получения фильтрованного ультрафиолетового света. Сушильный шкаф для нагрева при 70—120°C.

**Тонкослойная адсорбционная хроматография на незакрепленном слое адсорбента.** Стеклянные пластинки  $2,5 \times 8,6$  см из тонкого и толстого стекла обезжиривают концентрированным раствором соды. Высушивают. Протирают ватой, смоченной хлороформом, и укладывают на чистую бумагу на строго горизонтальную поверхность. Наносят тонкий слой адсорбента на стеклянные пластинки двумя методами.

**Метод раскатывания.** Готовят валик для раскатывания из стеклянной палочки, надевая на ее концы кольца из резиновой трубки шириной по 0,5 см.

На стеклянную пластинку насыпают шпателем по возможности ровный слой хроматографической окиси алюминия. Другой стеклянной пластинкой осторожно снимают адсорбент со всех краев пластинки на ширину 0,5 см. Резиновые кольца, надетые на стеклянной палочке, раздвигают так, чтобы они могли лечь на свободные от адсорбента края пластинки. Прокатывая валик, добиваются получения ровного слоя адсорбента. Избыток его автоматически ссыпается на бумагу.

**Метод разравнивания.** Стеклянную пластинку из тонкого стекла (предметное стекло) укладывают на горизонтальной поверхности между двумя пластинками из более толстого стекла (оконное стекло). Разница в толщине пластинок не более 0,5—1 мм. На тонкую стеклянную пластинку насыпают шпателем ровный слой окиси алюминия толщиной несколько выше боковых стеклянных пластинок. Продольным краем другого предметного стекла, держа его наклонно по направлению движения, снимают излишек адсорбента, выступающий над боковыми стеклянными пластинками на бумагу. Боковые пластинки осторожно раздвигают.

Полученные одним из описанных способов пластинки с тонким ровным незакрепленным слоем адсорбента используют для качественных реакций, для разделения и идентификации смеси веществ.

Готовят восемь таких пластинок.

**Тонкослойная адсорбционная хроматография на закрепленном слое адсорбента.**

Вся подготовительная работа разделяется на три стадии: подготовка адсорбента; подготовка фиксатора; подготовка стеклянных пластинок.

Адсорбент готовят так. Силикагель марки КСК измельчают в ступке и просеивают через сито № 4 (размер ячеек 150—200 *меш*). Начинают отмывать его от примесей железа многократным кипячением с отдельными порциями концентрированной соляной кислоты в химическом стакане на 250 *см*<sup>3</sup> до отрицательной реакции на железо с раствором роданида аммония. Затем многократно отмывают дистиллированной водой соляную кислоту до отрицательной реакции на хлор-ион с раствором азотнокислого серебра. Чистый силикагель сушат в сушильном шкафу при 120 °С. Крахмал картофельный пищевой сушат в сушильном шкафу.

Фиксатор готовят при температуре не выше 70 °С. Фиксатор-гипс медицинский сушат в сушильном шкафу при 120 °С.

Стеклянные пластинки готовят следующим образом. Пластинки 6×9 *см* обезжиривают кипячением с концентрированным раствором соды, промывают водой и высушивают в сушильном шкафу при 100 °С. Перед нанесением адсорбента пластинки дополнительно протирают ваткой, смоченной хлороформом.

Готовить сорбционную массу и наносить ее на пластинки можно по-разному. По одной методике в фарфоровую ступку последовательно вносят 1,5 *г* силикагеля, 0,08 *г* гипса и 3 *мл* воды. Растирают пестиком до получения однородной пасты, не содержащей пузырьков воздуха; добавляют при растирании еще 0,5 *мл* воды. Весь процесс необходимо закончить за 2 *мин*. Полученную массу выливают на пластинку, разравнивают ровным слоем с помощью шпателя. Встряхивают пластинку легким постукиванием о горизонтальную поверхность. Пластинку оставляют на строго горизонтальной поверхности на воздухе на 20 *мин* для подсыхания. Затем активизируют ее нагреванием в сушильном шкафу при 110 °С 30 *мин*. Готовую пластинку хранят в эксикаторе.

По другой методике в пробирку на 25 *мл* последовательно вносят 1,5 *г* силикагеля, 0,08 *г* гипса и 4 *мл* хлороформа. Пробирку плотно закрывают пробкой. Энергично встряхивают 3 *мин*. Полученную массу выливают на пластинку, разравнивают легким постукиванием и оставляют на строго горизонтальной поверхности до полного удаления хлороформа.

По третьей методике в пробирку на 25 *мл* вносят 2 *г* крахмала и 5 *мл* хлороформа. Пробирку плотно закрывают пробкой. Энергично встряхивают 3 *мин*. Полученную массу выливают на пластинку. При необходимости разравнивают легким постукиванием. Оставляют на строго горизонтальной поверхности до полного удаления хлороформа.

Цель работы. Подготовить хроматографические пластинки с тонким закрепленным слоем для хроматографического анализа чернил методом тонкослойной хроматографии.

Выполнение работы. На хроматографическую пластинку на расстоянии 1 см от поперечного края наносят капилляром пятно анализируемых чернил диаметром не более 2—3 мм (объем капли 0,01 мл). можно нанести рядом 2—3 таких пятна различных чернил.

В чашку Петри наливают дистиллированную воду слоем 2—3 мм. Опускают хроматографическую пластинку в воду ее коротким краем, близким к пятнам чернил. Другой короткий край стекла кладут на бортик чашки Петри. Помещают чашку со стеклом в эксикатор и закрывают крышкой. Хроматографирование заканчивают при прохождении границей фронта воды расстояния 6—7 см от стартовых пятен.

В зависимости от сорта чернил отмечают цвет отдельных зон в видимом и ультрафиолетовом свете. Полученные данные записывают.



### § 177. Радиохимическое титрование. Радиоиндикаторы

Радиохимические методы анализа имеют большую чувствительность, но малую специфичность. Высокая чувствительность метода объясняется возможностью регистрировать, например счетчиком Гейгера, элементарные акты радиоактивного распада, а малая его специфичность — тем, что различные радиоактивные элементы дают часто одинаковое излучение.

Радиоактивность не зависит от формы химического соединения, в котором находится данный элемент, так как она определяется особенностями строения ядра атома.

Радиоактивные изотопы применяют для исследования распределения какого-либо элемента в данном веществе. Например, при добавлении радиофосфора  $^{32}_{15}\text{P}$  (период полураспада 14,3 дня) можно судить о распределении фосфора в образце стали. По изотопам также можно судить о распределении в организме животного фосфора, стронция кобальта. Это — метод меченых атомов. Меченые атомы позволяют определять растворимость солей свинца — фторида, оксалата, сульфата (В. И. Спицын, 1917 г.), ионный обмен, экстрагирование, соосаждение, самодиффузию.

Радиоактивационный метод анализа основан на облучении испытуемого материала элементарными частицами — ядрами гелия, водорода, электронами, нейтронами. При этом возникают ядерные реакции, в которых образуются радиоактивные изотопы определяемых или новых элементов. После облучения определяют концентрацию радиоактивных продуктов реакции, измеряя радиоактивность вещества после его облучения. Например, можно определить примесь меди в серебре.

Радиометрические методы анализа позволяют определять количества примесей до  $10^{-11}$  —  $10^{-7}$  г. Анализ можно проводить без химического разложения образца.

Излучения регистрируют счетчиком Гейгера — Мюллера. В приемнике радиоактивных излучений возникает электрический ток в виде кратковременных импульсов, которые усиливаются, выравниваются и регистрируются. Точность радиометрических измерений от  $\pm 5$  до  $\pm 20\%$ .

Метод радиометрического титрования основан на применении радиоактивных индикаторов для определения конечной точки титрования. В присутствии радиоактивного индикатора активность титруемого раствора изменяется пропорционально вводимому количеству титрующего раствора-осадителя. Когда осаждение закончено, изменение радиоактивности прекращается. Если индикатор находится в титруемом растворе, а титрующий раствор неактивен, то радиоактивность постепенно уменьшается; в точке эквивалентности кривая радиоактивности идет параллельно оси абсцисс. Если индикатор находится в титрующем растворе, то радиоактивность сначала постоянная, а

начиная с точки эквивалентности растёт. Радиометрическое титрование позволяет определять фосфором  $^{32}_{15}\text{P}$  (в виде фосфата) магний, кальций, стронций, барий и другие элементы, образующие нерастворимые фосфаты.

Метод изотопного разбавления основан на разбавлении вещества, меченого радиоактивным изотопом, неактивным компонентом анализируемой смеси. Для этого к анализируемой смеси добавляют некоторое количество соединения, меченого его радиоизотопом. Например, к фосфату добавляют фосфат, содержащий радиофосфат  $^{32}_{15}\text{P}$  и по составу совпадающий с определяемым компонентом. При этом удельная активность соединения, содержащего меченый радиоизотоп, уменьшается. Если выделить аликвотную часть анализируемого вещества, то можно определить конечную удельную активность. Зная начальную и конечную удельную радиоактивность, можно определить содержание анализируемого вещества. Метод изотопного разбавления применяют, когда нельзя выделить из смеси исследуемое вещество.

## Приложения

### 1. ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

При всех несчастных случаях должен быть немедленно вызван врач. Все описанное ниже нужно рассматривать только как оказание первой помощи.

1. **Ожоги** первой степени — покраснение кожи — на обожженный участок наложить вату, обильно смоченную 90—96 %-ным этиловым спиртом, повторно увлажняя вату; второй степени — пузыри — кожу обрабатывать спиртом, как указано выше, или 3—5 %-ным раствором  $\text{KMnO}_4$ , или 5 %-ным свежеприготовленным раствором танина, пока кожа не станет коричневой; третьей степени — разрушение тканей — рану покрывают стерильной повязкой и вызывают врача.

2. **Большие порезы.** Не промывать водой! Кровь сама очищает рану. Прочно сидящие в ране чужеродные тела, например осколки стекла, нельзя удалять без врача. Рану забинтовать стерильным сухим бинтом. Не употреблять вату! Если стерильного бинта нет, рану можно перевязать не бывшим в употреблении и проглаженным носовым платком. При сильном кровотечении наложить жгут выше раны.

3. **Ожоги кожи кислотами, щелочами, бромом, фосфором.** Промывают сильной струей воды из водопроводного крана. После этого осторожно промывают 1 %-ным раствором уксусной кислоты (при ожоге щелочью) или 1 %-ным раствором гидрокарбоната натрия (при ожоге кислотой). При ожоге бромом кожу основательно промывают бензолом. При ожоге фосфором многократно погружают обожженное место в ванночку с 1 %-ным раствором сульфата меди или же накладывают марлю, смоченную раствором сульфата меди, и многократно ее меняют.

4. **Ожоги глаз.** Обильно промывают струей воды из водопроводного крана, стараясь держать глаза все время открытыми. Немедленно вызвать врача. В случае ожога глаз щелочью необходимо промыть 2 %-ным раствором борной кислоты и при ожоге кислотой — 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия.

5. **Ожоги рта и губ щелочью, кислотой и растворами солей тяжелых металлов.** Принять противоядие, например молоко, белок, овсяный отвар. При ожогах кислотами полоскать полость рта водными суспензиями мела или окиси магния, а при ожоге щелочами полоскать 1 %-ным раствором уксусной кислоты или водным раствором лимонного сока.

6. **Отравление газами,** раздражающими дыхательные пути, — хлором, бромом, хлористым водородом, окислами азота. Полный покой и свежий воздух! При сильном отравлении пострадавшего выносят на свежий воздух. Ингаляция водяными парами или распыленным раство-

ром гидрокарбоната натрия. Желательно вдыхание кислорода и его смеси с 6%-ной двуокисью углерода. При остановке дыхания делать пострадавшему искусственное дыхание.

7. **Отравления сероводородом, окисью углерода, синильной кислотой, мышьяковистым водородом, фосфористым водородом.** Вынести на свежий воздух, предоставить покой! В тяжелых случаях применять искусственное дыхание (желательно с кислородом). При отравлении синильной кислотой принять раствор 2 г тиосульфата натрия и 0,5 г нитрата натрия в 50 мл воды.

8. **Отравление аммиаком.** Дать выпить большое количество воды с добавлением уксуса или лимонного сока. Вызвать рвоту. Дать внутрь растительное масло, молоко или яичный белок. При отравлении вследствие вдыхания паров аммиака вынести пострадавшего на свежий воздух и предоставить ему покой.

9. **Отравление различными ядами.** Дать пострадавшему выпить 15—25 мл 3%-ного раствора медного купороса, что вызывает сильную рвоту и выводит яд из желудка.

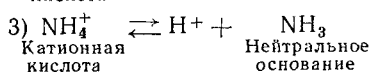
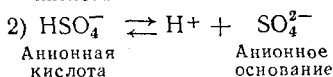
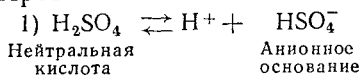
2. ТАБЛИЦА АТОМНЫХ ВЕСОВ

Название	Сим-вол	Атомный номер	Атомный вес	Название	Сим-вол	Атомный номер	Атомный вес
Азот	N	7	14,0067	Кадмий	Cd	48	112,40
Актиний	Ac	89	[227]	Калий	K	19	39,102
Алюминий	Al	13	26,9815	Калифорний	Cf	98	[249]
Америций	Am	95	[243]	Кальций	Ca	20	40,08
Аргон	Ar	18	39,948	Кислород	O	8	15,9994
Астат	At	85	[210]	Кобальт	Co	27	58,9332
Барий	Ba	56	137,34	Кремний	Si	14	28,086
Бериллий	Be	4	9,0122	Криптон	Kr	36	83,80
Беркелий	Bk	97	[247]	Ксенон	Xe	54	131,30
Бор	B	5	10,811	Кюрий	Cm	96	[247]
Бром	Br	35	79,909	Лантан	La	57	138,91
Ванадий	V	23	50,942	Лоуренсий	Li	103	[257]
Висмут	Bi	83	208,98	Лютеций	Lu	71	174,99
Водород	H	1	1,00797	Магний	Mg	12	24,312
Вольфрам	W	74	183,85	Марганец	Mn	25	54,9381
Гадолиний	Gd	64	157,25	Медь	Cu	29	63,54
Галлий	Ga	31	69,72	Менделеевий	Md	101	[256]
Гафний	Hf	72	178,49	Молибден	Mo	42	95,94
Гелий	He	2	4,0026	Мышьяк	As	33	74,9216
Германий	Ge	32	72,59	Натрий	Na	11	22,9898
Гольмий	Ho	67	164,930	Неодим	Nd	60	144,24
Диспрозий	Dy	66	162,50	Неон	Ne	10	20,183
Европий	Eu	63	151,96	Нептуний	Np	93	[237]
Железо	Fe	26	55,847	Никель	Ni	28	58,71
Золото	Au	79	196,967	Ниобий	Nb	41	92,906
Индий	In	49	114,82	Нобелий	No	102	255
Иод	I	53	126,9044	Олово	Sn	50	118,69
Иридий	Ir	77	192,2	Осмий	Os	76	190,2
Иттербий	Yb	70	173,04	Палладий	Pd	46	106,4
Иттрий	Y	39	88,905	Платина	Pt	78	195,09

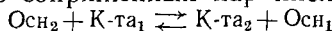
Название	Сим-вол	Атомный номер	Атомный вес	Название	Сим-вол	Атомный номер	Атомный вес
Плутоний	Pu	94	[242]	Тантал	Ta	73	180,948
Полоний	Po	84	[210]	Теллур	Te	52	127,60
Празеодим	Pr	59	140,907	Тербий	Tb	65	158,924
Прометий	Pm	61	[147]	Технеций	Tc	43	[99]
Протактиний	Pa	91	[231]	Титан	Ti	22	47,90
Радий	Ra	88	[226]	Торий	Th	90	232,038
Радон	Rn	86	[222]	Тулий	Tu	69	168,934
Рений	Re	75	186,2	Углерод	C	6	12,01115
Родий	Rh	45	102,905	Уран	U	92	238,03
Ртуть	Hg	80	200,59	Фермий	Fm	100	[253]
Рубидий	Rb	37	85,47	Фосфор	P	15	30,9738
Рутений	Ru	44	101,07	Франций	Fr	87	[223]
Самарий	Sm	62	150,35	Фтор	F	9	18,9984
Свинец	Pb	82	207,19	Хлор	Cl	17	35,453
Селен	Se	34	78,96	Хром	Cr	24	51,996
Сера	S	16	32,064	Цезий	Cs	55	132,905
Серебро	Ag	47	107,870	Церий	Ce	58	140,12
Скандий	Sc	21	44,956	Цинк	Zn	30	65,37
Стронций	Sr	38	87,62	Цирконий	Zr	40	91,22
Сурьма	Sb	51	121,75	Эйнштейний	Es	99	[254]
Таллий	Tl	81	204,37	Эрбий	Er	68	167,26

### 3. ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ БРЕНСТЕДА — ЛОУРИ

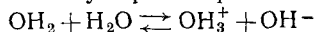
#### I. Протолиз кислот:



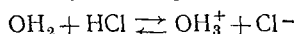
#### II. Взаимодействие сопряженных пар кислот и оснований:



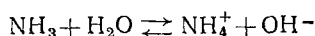
##### 1) Взаимодействие молекул растворителя



##### 2) Взаимодействие молекул нейтральной кислоты и растворителя



##### 3) Взаимодействие молекул нейтрального основания и растворителя



### 4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ФОРМУЛ ПОТЕНЦИАЛОВ

Формула	$\frac{z}{r_i} = P_i$	$\frac{z^2}{r_i} = \mathcal{E}$	$I_p = \frac{K \cdot B}{r_i}$	$I^2_p \cdot r_i = K_2$
Автор	Картледж, Н. А. Блок, 1951	К. Б. Яцимир- ский, 1951	Ю. В. Ходаков, 1934	Ф. М. Шемя- кин, 1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. «Химия», М., 1973.
2. В. Н. Алексеев. Количественный анализ. «Химия», М., 1972.
3. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. Количественный анализ. «Высшая школа», М., 1968.
4. Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро. Курс химического качественного анализа. Госхимиздат, М., 1960.
5. И. М. Коренман. Микрористаллоскопия. Госхимиздат, М., 1955.
6. А. П. Крешков. Основы аналитической химии, изд. 3, ч. 1, 2, 3, «Химия», М., 1970, 1971.
7. А. П. Мусакин. Таблицы и схемы аналитической химии. «Химия», М., 1971.
8. А. П. Крешков. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа. «Высшая школа», М., 1971.
9. Васильев, А. М. и др. Сборник задач по аналитической химии, ч. 1 и 2. Изд-во Казанского госуниверситета, 1970—1971.
10. Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии, изд. 4, «Химия», М., 1971.
11. В. Б. Алесковский, К. Б. Яцимирский. Физико-химические методы анализа. «Химия», М., 1971.
12. Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа. «Химия», М., 1964.
13. Задачник по физико-химическим методам анализа. «Химия», М., 1972.
14. В. Г. Беликов. Дифференциальная фотометрия. Книгоиздат, Ставрополь, 1970.
15. Б. В. Айвазов. Практическое руководство по хроматографии. «Высшая школа», М., 1968.
16. К. М. Ольшанова и др. Практикум по хроматографическому анализу. «Высшая школа», М., 1970.
17. Ф. М. Шемякин и др. Хроматографический анализ. Госхимиздат, М., 1955.
18. Ф. М. Шемякин, В. В. Степин. Ионнообменный хроматографический анализ металлов, изд. 2. «Металлургия», М., 1970.
19. П. Я. Яковлев, Г. Н. Разумова. Тиоацетанилид—заменитель сероводорода. «Металлургиздат», М., 1963.
20. П. Я. Яковлев, Р. Д. Малинина. Тионалид в анализе металлов. «Металлургия», М., 1969.
21. К. Б. Яцимирский. Кинетические методы анализа. «Химия», М., 1967.
22. Е. А. Божевольнов. Люминесцентный анализ неорганических веществ. «Химия», М., 1966.
23. К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. «Химия», Л., 1967.
24. А. К. Бабко и др. Хемилюминесцентный анализ. «Техника», Киев, 1966.
25. Г. Щварценбах, Г. Флашка. Комплексонометрическое титрование. «Химия», М., 1970.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция 277, 449, 458
- Автопротолиз 63
- Агар 146, 147, 511
- Адденды 91
- Адсорбат 139
- Адсорбент 139, 517
- Адсорбция 84, 139, 317, 517
  - изотерма 139, 321, 517
  - ионообменная 139, 317, 525
  - поверхностная 84
  - углем 85
  - химическая 85
  - электростатическая 73, 74, 75, 423
  - элементов из HCl 525
- Азот 166, 259
  - двуокись 272, 273
  - закись 166
  - окись 250, 259, 260
- Активность 43, 44, 47, 49, 70, 497
- Актор 117
- Акцептор 117
  - протонов 63
- Аланин 529, 530
- Ализарин С 196, 431
- Ализариновый желтый 341
- Алкалиметрия 328, 327, 373
- Алюминий 149, 153, 240, 258, 260
  - гидроокись 195
  - окись 139, 141, 144, 161, 163, 146, 274, 280, 296, 318
  - определение 296
  - открытие 195
- Алюминон 196, 88
- Амиловый спирт 57, 215, 218, 454
- о-Аминобензойная кислота 97
- Аминокислоты 527, 528, 529, 530
- Аминоуксусная кислота 97
- Аммиак 57, 149, 164, 166, 176
  - определение 164, 176, 383, 384
- Аммиачно-фосфатный метод А. П. Крешкова 20, 21, 157, 237
- Аммоний 39, 40, 61, 63, 66, 91, 95, 96, 159, 164
  - открытие 164
  - реакции 164—166
  - свойства 159
- Аммония
  - бензоат 98, 210
  - гидрокарбонат 170
  - гидросульфид 53, 63, 207
  - гидроокись 51, 53, 61, 63, 66, 20, 95, 96, 164, 165, 166, 383, 384
- Аммония
  - дисульфид 95, 198
  - карбаминат 171
  - карбонат 12, 29, 169, 171
  - оксалат 171, 371
  - пероксодисульфат 151, 213, 214
  - полисульфид 2, 95, 184, 198
  - сульфид 63, 190, 197, 198, 207, 209, 214, 219, 221, 232, 200
- Амперометрия 277, 455, 514
- Амфолит 63
- Амфотерность 13, 18, 20, 55, 63, 195, 199, 211
  - воды 46, 63
- Анализ
  - анионов 34 — 37, 241—268
  - вещества 269—271
  - гравиметрический 281—324
  - дробный 18, 130, 131, 133, 248, 151, 157, 171, 182, 184, 201, 204, 237
  - инструментальный 448
  - капельный 133, 135, 145, 168, 173, 174, 181, 182, 214, 220, 230
  - катионов 157—240, 9, 12
  - качественный 3, 5, 7, 120—275
  - количественный 3, 5, 276—534
  - микрокристаллоскопический 127, 130, 160, 162, 168, 172, 174, 186, 187, 261
  - подготовка вещества 271—275
  - полярографический 509—515: 277
  - радиометрический 533—534, 277
  - систематический 9, 12, 19, 28, 29, 30, 31, 35, 130—133, 148—151, 155—157, 235, 236, 237—239
  - твердых веществ 137—138
  - физико-химический 3, 5, 6, 7, 448—534
  - хроматографический 138—148, 161, 163, 172, 181, 184, 187, 195, 199, 212, 215, 230, 516—532
  - экстракционный 81—84, 211, 218, 223, 246, 247, 417
- Аналитическая химия 3—5
- Аналитический множитель 283—287
- Анилин 57
- Аниониты 142, 279, 517
- Анионы 34—37, 68, 241—268
  - восстановители 242, 243, 263
  - групповые реагенты 36, 37, 241, 242, 243
  - индифферентные 244



## Анионы

- кислородсодержащие 35, 243, 244
- классификация 35, 36, 37, 241, 243
- комплексные 35, 91, 242, 243, 244
- неполяризуемые 243
- окислители 242, 243, 266
- органических кислот 35, 36, 244
- поляризуемые 243
- 1-я группа 36, 37, 244, 263
- 2-я группа 36, 37, 251, 263
- 3-я группа 36, 37, 254, 263, 265
- 4-я группа 36, 37, 255, 263, 265
- 5-я группа 36, 37, 257, 266
- элементные 35, 37, 244, 245, 246, 247, 250

## Антимонил 198

## Антипирин 195, 259, 260

## Антралиловая кислота 105, 97, 195, 398

## Аргентометрия 328, 423, 426, 428

## Арсенат-ион, реакция 37, 201—202

## Арсенит-ион, реакция 37, 201, 265

## Асбест натронный 380

## Аскарит 380

## Аскорбиновая кислота 154, 328, 331

## Аскорбинометрия 328, 331

## Ассоциация молекул 46, 49, 64, 66, 82, 95, 459

## Атомные веса 537

## — радиусы 22

## Ацетальдегид 254

## Ацетат-ион 37, 216, 257, 263, 272

## Ацетон 57, 219, 293, 326, 528

## Ацидиметрия 327, 328, 367, 373

## Ацидокомплексы металлов 91, 92

## Барий 170

## — открытие 271

## — реакции 173—174

## Бария

## — карбонат 169, 170

## — нитрат 241, 37

## — оксалат 170

## — сульфат 170, 173, 295, 317

## — хлорид 241

## — хромат 173—174

## Бензидин 210, 212, 215

## 1-Бензоинноксим 230, 240

## Бензол 57, 245, 246, 248, 367, 274, 409, 417, 454

## Бериллий 149, 193—194

## — гидроокись 169, 193

## — оксиацетат 193

## — оксикарбонат 169, 193

## Бериллон 194

## Берлинская лазурь 135, 216

## Бихромат, см. дихромат

## Борат-ион 37, 149, 255, 265, 280, 385

## Бром 19, 33, 246

## Бромат-ион 37, 248, 415, 416

## Броматометрия 415, 418, 328, 329

## Бромид-ион 35, 36, 244, 246, 264

## Бромометрия 415—418

## Бруцин 105, 266

## Бугера — Ламберта — Бера закон 457—460, 476

## Бумага

## — реактивная 145

## — фильтровальная 145, 309—311

## — хроматографическая 144, 520

## Бумажная пудла 313

## Бура 353, 378, 379

## Бутиловый спирт 57, 528

## Буферная емкость 50

## Буферные растворы 50—52, 505

## Буферные смеси 19, 505

## — аммиачная 51, 170, 205, 207, 442

## — ацетатная 51, 174, 372

## — формиатная 51, 211

## — фосфатная 51, 371

## Бюксы 284, 288, 300, 304, 306

## Бюретки 358, 359, 360

## — кривая поправки 360

## — проверка емкости 364

## — специальные 360

## Ванадат-ион, реакции 207—209

## Ванадатометрия 328, 330, 331

## Ванадила бензоат 98, 210

## — сульфат 209

## — сульфид 31

## Ванадил-ион, реакции 209

## Ванадия

## — пентасульфид 209

## — пятиокись 296

## Величина пересыщения 71, 293

## Величина $R_f$ 524

## Величина $R_m$ 520, 524, 529

## Весовая форма 284, 290—291, 296, 316, 318—319, 322, 324

## Весы аналитические 298

## — АДВ-200 300

## — ВА-200 300

## — нулевая точка 301, 302

## — поправка на взвешивание 302

## — правила взвешивания 300—301

## Вещества газообразные 6, 33, 130, 164, 166, 199, 201, 270, 272, 273

## Висмут

## — весовая форма 296

## — открытие 203—205

## Висмута

## — гидроокись 203

## — иодид 204

## — сульфид 204

## — хлорокись 203

## Висмутил 203

## Внутриклеточные соединения 96—97, 436

## Вода 39, 45—50, 63, 65, 16, 57

## — кристаллизационная 78, 317, 270, 319, 353, 354

## — определение по К. Фишеру 325—326, 413—414

Водорода ионы 46, 50—52, 367—373,  
166—167, 496, 503—505  
Водорода перекись 95, 151, 116, 118,  
152, 211, 220, 243, 244, 392, 402, 412  
Водородная форма (Н-форма) 517  
Водородный показатель pH 52, 53, 49,  
167, 332, 333, 340, 341, 367—373;  
374—377, 438, 439, 440, 497—501,  
503, 504, 505  
Водяная микробаия 122  
Возгонка 165—166, 278, 279  
Воздушная баня 125  
Волна полярографическая 510, 511  
Вольтамперная кривая 511  
Вольфрам 232—240  
— реакция 296  
— свойства 225, 229, 240  
Воронки аналитические 304  
— со стеклянным фильтром 306  
Воспроизводимость метода анализа 127,  
346  
Восстановители 11, 106, 152—154  
Выбор осадителя 291, 293  
Вычисления  
— в гравиметрии 283—290, 450  
— в титриметрическом анализе 342  
346, 450  
Газовая микрокамера 130  
Галогены свободные 33, 151, 245, 246,  
247, 270, 272, 273  
Галометрия 328, 385—387  
Гексаоксисантрахинон 3, 7  
— дисульфокислота 193  
Гетерополиокислоты 232, 240, 254, 255  
Германий 451  
Гидратация ионов, 38, 46  
Гидрид поверхностный 85  
Гидриды ковалентные 10, 45, 199, 201,  
203  
Гидроксил-ионы 39, 46, 47, 48, 53, 63, 65  
Гидроксильный показатель 49  
Гидроксоний-ион 39, 46, 59, 63, 65,  
66, 91, 95, 58, 158—159, 166—167  
Гидролиз 12, 52—53, 367—370  
— константа 54  
— солей 53  
— степень 54  
— сульфидов 12, 53, 369  
Гидроокиси металлов 12, 192, 20,  
132, 193, 194, 195, 197, 198, 189,  
366, 210, 213, 215, 218, 219, 381—383,  
221, 225, 231  
Гидросульфат 251, 65, 68  
Гипохлорит-ион 152, 243  
Гликоколь 97  
Глицерин 100, 225  
Глухой опыт 350, 351, 353  
Горелки газовые 308, 311, 315  
Гравиметрический анализ (гравимет-  
рия) 291—297  
Грамм-эквивалент 41, 342—346

Групповые реагенты 9—12  
— на анионы 35, 36, 37, 241—243  
— на катионы 9—12, 169, 155—157,  
180, 175, 205, 224, 235, 236, 239  
Двойные соли 90, 78  
Деварда сплав 153, 266  
Декантация 712, 314, 318  
Денситометрия 516  
Десорбция 84, 85  
Диаграмма треугольная 99  
Диметилглиоксим 98, 103, 138, 217,  
220—221, 217, 293, 398  
Диметилловый желтый 167, 341  
Диоксан 50, 445  
Дипикириламид 163  
Дипольные молекулы 45, 57  
Дисперсности степень 86  
Дисперсные частицы 86  
Диссоциация  
— степень 41, 42, 47, 51, 55, 56, 96,  
58, 59, 95  
— ступенчатая 55, 369, 371  
— электролитическая 38, 39  
Дитизон 104, 205, 206, 223—224  
Дифениламин 210, 258, 266, 333, 338,  
397  
Дифенилбензидин фиолетовый 397  
Дифенилкарбазид 103, 212, 433, 434  
Диффузный слой 86, 87  
Дихлорметан 57  
Дихромат калия 151, 173, 176, 354  
Диэтиловый эфир 57, 21, 212, 219,  
245, 274, 279, 454  
Длина волны 467, 465, 466  
Донор протонов 63  
Дополнительные цвета 460, 467  
Дробное осаждение 145, 133, 279, 74  
Желатин 146, 147, 511  
Железо 13, 15, 17, 27, 29, 33, 81, 110,  
153, 199, 228, 235, 240  
— весовое определение 296, 322, 324  
— гидроокиси 85, 87, 88, 215, 322, 205  
— диметилглиоксамат 217, 220  
— закись-окись 322, 324  
— купферонат 104  
— оксидат 257, 216  
— открытые 81, 83, 215—217  
— роданид 215, 216, 396, 431, 433  
— салицилат 217, 463  
— свойства 206  
— сульфосалицилат 217, 104  
— ферроцианид 92, 216, 137  
— фосфат 216, 221  
Жесткость воды 385, 443  
Закон  
— Бугера — Ламберта — Бера 457,  
458, 459, 460, 476  
— Вавилова 458, 482  
— действия масс 38, 39, 41, 44, 47

## Закон

- периодический Д. И. Менделеева 9, 12—20, 21, 25, 31, 35, 36, 37, 525, 155, 159, 169, 180, 189, 191
- разбавления 42
- распределения 81, 82, 83, 84
- распределения ионов 84
- Стокса 481
- Фарадея 489
- Фика 510

Зародыши кристаллизации 71, 309

## Заряд

- иона 38, 44, 91
  - коллоидной частицы 86—89
- Золото (I), 14, 16, 19, 30, 31, 175, 178, 179, 153

Золь (коллоидный раствор) 84, 85, 86—88, 463

— коллоидная дисперсность 86, 292

— коагуляция 87, 88

Зона отстаивания 135

Изоамиловый спирт 57, 218, 240

Изобестическая точка 471

Изоморфизм 317, 78—81, 77

— гетеровалентный 78, 80, 173

— изовалентный 78, 79

— ряды ионов 78—79

— связь с аналитическими группами 79

Изотерма сорбции 76, 139, 517, 525

Ильинского реакция 103

Индиговая призма 164, 270

Индигокармин 376, 416

Индигосульфоновая кислота 416

Индикаторы 331, 338

— адсорбционные 332, 333

— внешние 334

— внутренние 334

— иодометрии 407

— метода нейтрализации 332, 374

— методов осаждения 427—431

— окислительно-восстановительные 332, 396

— pH 332, 374

— смешанные 332, 369, 376

— флуоресцентные 332, 333

— хемилюминесцентные 331, 333

Индуктор 117

Интервал перехода окраски индикатора 333, 335—336, 338, 341, 367, 375, 377

Иод 404, 405, 406

Иодат-ион 37, 243, 405, 151

Иодид-ион 36, 243, 405, 151

Иодокрахмальная реакция 9, 248, 407—409, 420

Иодометрия 328, 329, 404—414

— определение мышьяка 411

— определение перекиси водорода 412

— определение формальдегида 412

— рабочие растворы 409, 410

Иониты 139, 142, 516—519

— аниониты 142, 517

— катиониты 141, 142, 516

— подготовка 518

— регенерация 519

Ионная сила раствора 44, 45, 49, 337

Ионное произведение воды 43

Ионы 38, 39, 40

Ионные радиусы 23, 13, 22, 24, 27, 68, 158, 170, 192, 206, 229

— окраска 32—34

Ионный обмен 139—143, 146, 161, 163, 516—519

Ионный потенциал 23, 158, 170, 179, 192, 206, 229

Испытания предварительные 269

## Кадмий 153

— определение 231, 296

— открытие 231, 234

— реакция 100, 229, 231, 237, 268

Калий 153, 158, 159

— открытие 162—164, 271

— реакции 159, 162—164

Калия антимонат 160

— бромат 151, 415—416

— бромид 415, 417, 424

— дихромат 354, 404, 409, 410

— гексанитрокобальтиат 162

— гидроокись 382

— гидротартрат 159, 504

— гидрофталат 504, 445

— гидрофосфат 504

— иодат 404, 405,

— иодид 242, 404, 406, 407, 424, 432

— карбонат 274, 386

— перманганат 151, 241, 242, 399, 400, 401, 402, 403

— уранилацетат 161, 162

— хлорид 164, 354, 494

— цианид 90, 53, 100, 272, 273, 435

— цианоферриат 122, 146, 197, 208

— цианоферроат 99, 105, 144, 146, 169, 171—172, 208, 210, 216, 222, 228, 230, 234

Каломель 178, 180, 182, 501

Кальций 170

— карбонат 296, 319, 322

— нитрит 37, 241

— окись 319, 320, 296

— оксалат 171, 314, 316, 319—322

— определение 296, 319—322

— открытие 171—172, 271, 177

— сульфат 172, 296, 322

— хлорид 241, 306, 321

— цианоферроат 171, 172

Камера для хроматографирования 522

Карбонат-ион 37 256, 262, 270, 272, 369, 370, 385—387

Катализ 115

Катализатор 115, 116  
 Каталитические реакции 115  
 Катиониты 141, 279, 516—517  
 Катионы 155—240  
 — аммиачно-фосфатный метод 16, 17, 20, 21, 237—239  
 — кислотнo-щелочной метод 14, 15, 20, 21, 155—157, 178, 188, 208, 235, 236  
 — классификация 9—12, 14—19, 155, 156, 235, 236, 237  
 — сероводородный метод 9—12, 14—19, 157, 168, 175, 176, 190, 205, 222, 226—227, 228, 233, 234, 235, 236  
 Квасцы 78, 90, 322, 324  
 Кверцитин 105  
 Кинетические методы анализа 118, 119, 455—456  
 — темпометрические 455  
 — хронометрические 455  
 Кислота 56, 61, 64, 68, 62, 63  
 — азотистая 37, 244, 247, 257—259  
 — азотная 37, 93, 94, 117, 151, 152, 257—260, 243  
 — аминокусусная 97  
 — анионная 62, 65, 68  
 — антрапиловая 97, 105, 195, 398  
 — апротонная 64  
 — бензойная 99, 104  
 — борная 37, 244, 255—256, 280, 265  
 — бромноватая 243, 248, 404, 415  
 — бромноватистая 151  
 — ванадиевая 243  
 — винная 35, 37, 56, 104, 185, 225, 216, 220, 244, 323, 370  
 — висмутовая 243  
 — галловая 105, 101  
 — двуххромовая 243  
 — железистосинеродистая 244, 36, 507  
 — железосинеродистая 243, 36  
 — иодноватая 243, 247  
 — ионная 62, 65  
 — катионная 62, 63, 68  
 — константа диссоциации 49, 56  
 — летучая 243, 272, 273  
 — лимонная 35, 37, 56, 104, 185, 217, 244, 323, 370, 402  
 — марганцовая 243  
 — муравьиная 57, 35, 51  
 — мышьяковая 200, 202, 56  
 — мышьяковистая 200, 244  
 — надтитановая 194  
 — надхромовая 133, 211  
 — органическая 35, 37, 57, 102, 104, 244, 370, 381  
 — салициловая 217, 402, 463  
 — серная 20, 36, 57, 59, 67, 68, 93, 94, 19, 156, 244, 243, 252, 272, 273, 303, 234, 239, 317, 366, 381  
 — сернистая 244, 253, 272, 36  
 — сероводородная 55, 244, 53, 63, 19, 223, 233, 236, 235, 10, 11

Кислота  
 — силовой показатель  $pK$  56, 68  
 — соляная 19, 36, 39, 62, 65, 156, 176; 188, 222, 244, 245, 381  
 — сопряженная 61, 62, 90, 94  
 — сульфосалициловая 104, 217  
 — тиогликолевая 102  
 — тиосерная 244, 252  
 — угольная 250, 370, 37  
 — уксусная 35, 37, 36, 51, 53, 56, 57; 242, 60, 65, 257, 176, 177, 190, 368, 447, 222, 234, 238, 272, 444  
 — формулы 36, 239  
 — фосфорная 36, 37, 56, 65, 244, 254, 255, 371, 232  
 — хлорноватая 273  
 — хлорная 36, 37, 67, 68, 243, 260, 444; 446, 447  
 — хлорноватистая 151, 243  
 — цианитоводородная 36, 57, 53, 242, 244, 249, 272  
 — щавелевая 35, 67, 56, 244, 273, 216; 354, 380  
 — яблочная 104  
 — янтарная 370  
 Кислый морской синий 256  
 Кислотно-щелочная классификация 14—15, 20, 21, 131, 149, 156, 178, 188, 189, 190, 235, 236  
 Классификация методов анализа 12, 14—17, 35—37, 156, 277, 279, 328  
 Клешиневидные (хелатные соединения) 96  
 Коагуляция 87—88  
 Кобальт 153  
 — окись 223, 296  
 — открытие 103, 137  
 — реакции 217—219  
 Кобальта роданид 137, 218  
 — сульфид 218, 28, 33  
 Колба коническая 304  
 — мерная 356  
 — положение при титровании 359  
 — полумикро 122  
 — проверка емкости 362  
 Коллектор 80, 279  
 Коллоидные частицы 86, 88, 87  
 — — системы 85, 86, 87  
 — — заряд 86, 87  
 — — строение 86  
 Коллоиды гидрофильные 88  
 — гидрофобные 88  
 — дисперсность частиц 86, 463  
 — изоэлектрическая точка 86  
 — коагуляция 87, 88  
 — лиофильные 87, 88  
 — лиофобные 88  
 — пептизация 87, 88  
 Коллоидные растворы 85, 88  
 — окрашенные 88, 463

Колонка хроматографическая 140, 141, 144, 146  
 — промывание 140, 141, 144, 519  
 — пропускание раствора 519  
 — снаряжение 140, 141, 144, 518, 519  
 Колориметр Дюбоска 476  
 Колориметрия 277, 449, 457, 461, 471, 472, 475  
 Колориметрические цилиндры 463  
 Колориметрическое определение 461, 462, 463, 477  
 Комаровского смесь 152, 274  
 Комплексные соединения 10, 31, 35, 36, 55, 63, 66, 82, 85, 90—100, 104, 105, 115, 129, 133, 135, 150, 151, 159, 164, 165, 169, 179, 185, 202, 206, 210, 217, 220, 225, 229, 230, 232, 237, 240, 255, 261, 273, 272, 425, 427, 433, 434, 435, 436—443, 459, 461, 463, 475, 477, 481, 506  
 — константа нестойкости 92, 434, 435, 437, 438  
 Комплексонометрия 328, 333, 436—443  
 Комплексон-I, 436, 437  
 Комплексон-II, 436, 437  
 Комплексон-III 436, 437, 438, 319, 440, 441, 442, 443  
 Комплексонометрические индикаторы (металлоиндикаторы) 333, 439—444  
 — мурексид 441, 443, 333  
 — эриохром черный Т 440, 333  
 Комплексометрия 434—435  
 — кривая титрования 435, 438  
 Комплексообразователь 91  
 Константа гидролиза 54  
 Константа диссоциации 41, 42, 197, 59, 53, 55, 56, 68, 94, 96, 332, 336, 369, 370, 371, 372  
 Константа кислотности 68  
 Константа нестойкости 92, 100, 82, 434, 435, 437, 439  
 Константа равновесия 44, 47, 53  
 — истинная 44  
 — зависимость от pH 114  
 Константа экстракции 82  
 Координационное число 91  
 Концентрация активная 43—45  
 Концентрация в весовых % 40  
 — в объемно-весовых % 40  
 — в объемных % 40  
 — грамм-ионная 41  
 — моляльная 41  
 — молярная 40  
 — нормальная 41  
 — стандартного раствора 343, 344, 345  
 — поправка 346  
 Концентрация растворов 40, 41  
 Коэффициент активности 43, 45, 71  
 — движения 520, 521, 524, 529  
 — диффузии 511  
 — распределения 82, 83, 84  
 — экстинкции 458—460

Кондуктометрический анализ 328, 449, 490  
 Крезоловый красный 369  
 Кремниевая кислота 56, 67, 68, 244, 274, 275  
 Кремния двуокись 66, 68, 87, 140, 273, 275, 316  
 Кривая поправок для бюретки 360  
 Кривые титрования 339—341, 370, 371, 393, 367, 368, 424, 435, 438, 490  
 Кристаллическая решетка 74, 78, 69, 79, 80, 294  
 Кристаллогидраты 66, 67, 78, 90, 128, 161, 167, 171, 172, 202, 232, 240, 270, 295, 319, 322, 353, 354, 409, 431, 436, 477, 524, 527  
 Кристаллизация  
 — зародыши 71, 309  
 — процесс 71, 292, 80  
 — роль пересыщения 71, 294, 293  
 Кристаллы  
 — условия образования 127—130, 160, 162, 168, 174, 186, 189, 292, 294, 295  
 — цвет 127, 10, 33  
 — форма 127, 10  
 Кулонометрический анализ 277, 454  
 Купоросы 78, 227, 270, 277  
 Купрон 230  
 Купферрон 104, 210, 240  
 Кювета для растворителя 522  
  
 Лакмус 167, 270  
 Лантаноиды 13, 18, 21, 22, 27, 29, 33, 12, 149, 14—15, 16—17  
 — и актиноиды 13, 14—15, 16—17, 19, 22, 27, 29  
 Летучие кислоты 241, 242, 243, 270, 272, 273  
 Лиганды 91  
 Лизин 528  
 Лимонная кислота 35, 37, 56, 104, 185, 217, 244, 323, 370, 402, 99, 512  
 Литий  
 — реакции 159, 271, 22, 24, 26, 28, 29, 175  
 — карбонат 149, 159  
 — фосфат 149, 159  
 Люминесцентный анализ 277, 449, 479, 480, 481  
  
 Магнезон 168  
 Магний 153, 14—17, 22, 26, 27, 29, 161, 158  
 — аммония фосфат 37, 167, 254, 169, 237  
 — гидроокись 149, 167  
 — гипохлорит 248  
 — карбонат 159, 169  
 — окись 296  
 — основной карбонат 171  
 — открытие 167—168

- Магний  
 — пирофосфат 316  
 Макроанализ 7  
 Макрокомпоненты 8  
 Малахитовая зеленая 254  
 Марганец 14—17, 27, 31, 33, 34, 153  
 Марганец (II)  
 — определение 296  
 — реакции 213—215, 237, 20  
 — сульфид 214 (модификации)  
 Марганец (IV)  
 — гидроокись 214  
 Маскирование ионов 100, 130, 133, 134  
 Масс-спектрокопия 451—452, 277  
 Медь 14—17, 19, 18, 27, 30, 31, 33, 149,  
 153, 137, 228, 179, 229  
 — аммиакат 91, 149, 156, 225, 237  
 — ацетат 97  
 — бензонинксимат 230  
 — гидроокись 225  
 — гликоколят 97  
 — глицерат 225  
 — подгруппа 224, 233  
 — сульфат 477  
 — сульфид 227, 224, 228, 296  
 — тартрат 225  
 — цианоферроат 234, 105  
 Меркуриметрия 328  
 Меркурометрия 328, 423, 426, 433  
 — индикаторы 431  
 — определения 433  
 Мерная посуда 356—360  
 — калибрование 360—365  
 — очистка 366  
 — пропаривание 366  
 Метаборт-ион 37, 56, 244, 275  
 Металлоиды 13  
 Металлоиндикаторы 333, 439—441  
 Металлы 13, 151, 152, 153  
 — ряд напряжений 153, 171, 181, 199,  
 201, 228  
 Меркурий-ион 183  
 Меркуро-ион 182  
 Миллиграмм-эквивалент 289  
 Метиленовая синяя 333, 397, 420  
 Метиловый красный 321, 320, 334, 375,  
 415, 439  
 Метиловый оранжевый 167, 270, 320,  
 332, 334, 336, 374, 415  
 Метиловый спирт (метанол) 57, 58, 65,  
 413, 444  
 Метод  
 — аммиачно-фосфатный 237—239  
 — бессероводородный 14—17, 155—  
 157, 178, 188—189, 190, 20—21,  
 208—209, 235—236, 237—239  
 — комплексонометрии 436—443  
 — нейтрализации 367—387  
 — окисления — восстановления 388—  
 422  
 — осаждения 423—434  
 — растирания порошков 137—138  
 Метод  
 — сероводородный 10—12, 20—21,  
 29—30, 155—157, 157—160, 168—171,  
 174—175, 176—177, 189, 222—223,  
 226—228, 233, 235, 236, 148—  
 151, 190  
 — стандартных серий 463—464  
 Методы анализа, классификация 8, 14—  
 17, 5, 7, 36—37, 328  
 — оптические 6, 277, 449, 450, 453,  
 454, 457—488  
 — радиометрические 533—534  
 — физико-химические 3, 5, 6, 7,  
 448—537  
 Методы осаждения 328, 423—434  
 — Гей-Люссака 427  
 — Мора 424—425, 428, 432  
 — Фаянса — Ходакова 429—431  
 — Фольгарда 425—426, 431—432  
 Механизм гидратации ионов 38, 46  
 Микроанализ 7, 8  
 Микроколба 122  
 Микростакан 122  
 Микрокристаллоскопические реакции  
 127—129  
 — техника выполнения 129—130  
 — на барий 173  
 — на калий 162—163  
 — на кальций 128, 172  
 — на магний 167  
 — на натрий 160, 161  
 — на свинец 186—187  
 — на перхлорат 261  
 Микрокристаллы 71 (зародыши кристал-  
 лизации)  
 Микроскоп 127, 129  
 Микрофильтрование 121, 124  
 Мицелла 86  
 Молибдат аммония 202, 231, 254, 37  
 Молибден 14—17, 30, 31, 110, 229,  
 231—232, 296  
 Молибденил 31, 231—232  
 Моляльная концентрация 41  
 Моляльность 41  
 Молярная концентрация 40  
 Молярность 40  
 Морин 105, 481  
 Морфин 105  
 Мостик Уитстона — Кирхгофа 491—  
 492  
 Моющие средства 303, 366  
 Муравьиная кислота 35, 51, 57  
 Мурексид 172, 441  
 Мышьяк 13, 15, 17, 19, 30, 37, 110,  
 148, 150, 155, 156, 192, 199  
 — гидрид 201—203  
 — определение объемное 391, 400, 405,  
 410, 411, 417, 418  
 — реакции 199—203  
 — соединение 199—203  
 — сульфид 30, 200, 233, 234, 237  
 Мышьяковомолибденовая кислота 202



Навески рациональные 450, 451  
 Надкислоты 194, 211, 133  
 Насосы водоструйные 306  
 Натрий 14, 16, 24, 29, 53, 66, 67, 110, 149, 153, 158, 159, 271  
 — антимонат 160  
 — ацетат 51, 327, 413, 414, 176, 178  
 — висмутат 213, 243, 150, 227  
 — гидрокарбонат 53, 65, 68, 170, 353, 369, 391  
 — гидроокись 19, 66, 67, 149, 156, 176, 190, 208, 222, 227, 228, 233, 236, 237, 238, 239, 379, 380, 382  
 — гидросульфид 53, 369  
 — карбонат 53, 159, 176, 177, 178, 236, 239, 241, 262, 267, 274, 369, 370, 385, 386  
 — магний-уранил-ацетат 161, 162  
 — оксалат 400  
 — перекись 151, 273, 275  
 — родизонат 187  
 — салицилат 417  
 — сульфид 12, 11, 30, 31, 53, 157, 183, 233, 224, 198, 200, 232, 233, 369, 251  
 — тетраборат 353, 354, 378, 385  
 — тетратионат 405, 406, 409, 391  
 Натрия тиосульфат 203, 228, 391, 405, 406, 409, 411, 252, 253, 239  
 — фосфат 216, 237, 158, 161, 372, 371, 238, 19  
 — хлорид 354, 432  
 — цинк-уранил-ацетат 316, 159, 161  
 Натронная известь 380  
 1 — нафтиламин 259  
 2 — нафтохинолин 240, 261  
 Неводные растворители 57, 58, 59, 60, 61, 81, 82, 83, 84, 417, 444, 445, 446, 447, 211, 218, 246, 247  
 Нейтральный красный 341, 420, 518  
 Неметаллы 13  
 Несслера реактив 165, 266, 476  
 Нефелометрия 449, 457, 473, 277, 6  
 Никель 14, 16, 23, 27, 29, 31, 33, 98, 103, 205, 206, 219—221, 153, 156  
 — диметилглиоксимат 103, 220  
 — окись 296  
 — реакции 219—221  
 Нингидрин 528, 529  
 Ниобий 15, 17, 18, 22, 29, 296  
 Нитрат-ионы 35, 37, 59, 68, 93, 151, 152, 257—260, 266, 273  
 Нитрит-ионы 37, 257, 259, 266, 272, 273, 402—403  
 Нитрит натрия, титриметрическое определение 402—403  
 Нитритометрия 328, 331, 420—422  
 1-Нитрозо-2-нафтол 103, 218  
 Нитропруссид натрия 251, 253, 254  
 Нормальность растворов 41, 345, 344, 342, 353  
 Нормальный потенциал 110

Обнаруживаемый минимум 125  
 Окислительно-восстановительные процессы 106—119  
 — влияние pH, комплексобразование 111  
 — константа равновесия 114  
 — потенциалы 107, 109—110, 113, 337  
 — реакции 151—152  
 — теория 106  
 Окислы 33, 66—67, 296  
 — весовые формы 296  
 — поверхностные 85  
 Окклюзия 75, 317, 294  
 Окраска ионов соединений, элементов 19, 21, 32—34  
 Окрашивание элементами пламени газовой горелки  
 — барием 174  
 — калием 164  
 — кальцием 172  
 — литием 159  
 — натрием 162  
 — рубидием 159  
 — стронцием 173  
 — цезием 159  
 Оксалат-ион 35, 37, 169, 170, 171, 177, 197, 238, 244, 273, 291, 295, 294, 319, 320, 321, 353, 354, 400, 391  
 Оксалат натрия 400, 401  
 8-Оксихинолин 102, 103, 105, 205, 98, 99, 210, 206  
 Олово 15, 17, 21, 30, 31, 87, 110, 150, 153, 156, 155, 190, 192, 198, 234, 236, 237  
 — реакции 197—198  
 — сульфиды 192, 197  
 Опрыскиватель для хроматограмм 524  
 Оптическая плотность 450, 458, 466—468, 470, 471, 484  
 Органические реагенты 96, 97, 102, 103, 98, 99, 100, 168, 179, 193, 194, 105, 204, 206, 210, 212, 217, 220, 101, 223, 224, 225, 229, 230, 240  
 — специфичность 98  
 Осадок  
 — аморфный 293—295  
 — кристаллический 69, 293—294  
 — растворимость 69  
 — структура 73—77, 292—293, 294  
 Осаждение 294, 295, 308  
 — сопряженное 75—77  
 — условия 295, 306  
 — фракционное 279, 278  
 Осадитель 293, 308  
 Осаждаемая форма 291, 292  
 Обнаруживаемый минимум 127  
 Основание 55, 56, 59, 60, 61  
 — ионное 63, 64, 65, 68  
 — сопряженное 61, 62, 63, 64, 65, 68  
 Ошибки при взвешивании 281, 301—302, 282, 283  
 — допустимые 281, 282, 283



- Ошибки для бюреток 350
  - мерных колб 350, 362
  - методические 281, 349
  - пипеток 350, 363
  - специфические 281, 349, 350
- Ошибка титрования
  - капельная 339, 349
  - кислотная 346, 347
  - индикаторная 348, 493
  - солевая 497
- Палочки стеклянные 305, 310—312, 323
- Параллакс 350, 359
- Пептизация 87, 88, 312, 314
- Первая помощь 535
- Перекись водорода 111, 151, 152, 251, 412, 95, 156, 190, 208, 211, 227, 233, 238, 392, 402, 412, 420, 194, 220
- Пересыщение 71
- Периодат калия 215
  - натрия 413
- Периодический закон, применения в аналитической химии 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 110, 18, 19, 20, 21, 25, 31, 34, 189, 35, 37, 525, 296, 175,
  - диагональное направление 16, 18, 19, 21, 22, 155, 169, 189, 191
- Перманганометрия 328, 329, 399—403
- Перманганат-ион 34, 37, 115, 214, 273, 399—403
- Пермутиты 139, 140
- Пероксодисульфат аммония 151, 213, 214
- Перхлорат-ион 37, 260—261, 444, 445, 446, 447
- Печи муфельные 308
- Пипетки капиллярные 120, 124, 503
- Пипетки измерительные 357
  - проверка емкости 363—364
- Пирамидон 195, 240
- Пиридин 57, 413
- Пирогаллол 105, 194—195
- Платина 14, 16, 10, 30, 31, 149, 153, 270, 305
- Полярография 326, 509—515, 449
- Показатель концентрации 423, 435, 438
  - константы диссоциации 56
  - $pK$  (силовой показатель) 68, 96
  - произведения растворимости 243
  - титрования 69, 336, 346
  - чувствительности 126
- Поликислоты (гетеро) 37
- Полисульфиды 95
- Полумикроанализ 7, 120—125
- Полуторные окислы 26, 290
- Поправочный коэффициент 346
- Постоянная Фарадея 109 (число Фарадея)
- Потенциал ионизации 24, 25, 26, 27, 158, 170, 179, 192, 206, 229
  - кажущийся 113
  - нормальный стандартный 110
  - окислительно-восстановительный 107, 108, 112, 114, 158, 170, 179, 192, 206, 229
  - полуволны 509, 510, 511, 449
  - реальный 109
- Потенциометрический анализ 328, 449, 493—509
- Правила взвешивания 300, 301
- Правило Панета — Фаянса — Гана 74
- Правило произведения растворимости 70, 71
- Правило рядов Н. А. Тананаева, 132
- Правила Фаянса 22
- Предельная концентрация 126
- Предельное разбавление 126, 147
- Предметные стекла 127, 129, 130
- Приборы измерительные 356—360
- Прибор для микрофилтрования 121
- Приготовление рабочих растворов 377, 400, 409, 420, 421, 431, 441, 445, 446
- Примесей адсорбция 73—77
  - изоморфным соосаждением 77
  - ионных пар 74
  - ионообменная 74
  - мономолекулярная 74
  - осадком основного компонента 75
  - потенциалообразующих ионов 74
  - путем образования химических соединений 77
- Примеси 75, 77, 278, 292, 293
- Пробирки 120—121
- Произведение активностей 47, 70
- Произведение ионное 40, 49, 54, 444
- Произведение растворимости 69, 72, 423—428
- Прокаливание осадка 315, 316, 311
- Промывалка 307, 311
- Промывание осадка 313, 314
- Пропиловый спирт 57
- Пропускание раствора «Т» (оптическое) 458, 467, 471, 484, 487
- Проницаемость диэлектрическая 56—59
- Противоионы 86, 87, 76,
- Протолиз 61, 327
- Протолиз 63
- Протолитическая теория 61—65
- Протон 62, 63, 61, 64, 19
- Процесс взвешивания 298—302
  - ошибки, их устранение 301, 302
  - поправка на взвешивание в воздухе 302
- Радий 14, 16, 26, 27, 29, 170
- Радиоиндикаторы 533, 534, 455
- Радиометрические методы 8, 533, 450, 277
- Радиохимическое титрование 533

- Радиусы ионов 13, 22, 24, 27, 68, 78, 158, 170, 179, 206, 229
- Разделение
- фазовое 69, 70
  - количественное 278, 279, 280
- Разновес аналитический 300, 301
- Раствора нормальность 41
- моляльность 41
  - молярность 40
  - концентрация 40
- Растворители 56—61, 521, 444, 83
- амфотерные 58
  - апротные, апротонные 58
  - дифференцирующие 59, 445
  - ионизирующие 56
  - кислые, протогенные 58
  - неионизирующие 56
  - неорганические 57, 56, 59, 60, 64
  - нивелирующие 58
  - органические 57, 56, 58, 59, 521, 444—447
  - основные, протофильные 58
  - смешанные 59, 326, 445
- Растворимость 6, 10, 11, 12, 23, 35, 36, 37, 46, 57, 72, 73, 82, 83, 92, 129, 179, 192, 243
- взаимная 57, 63
  - влияние комплексообразования 92
  - влияние солей и кислот 72—73
  - неограниченная 57
  - ограниченная 57, 81, 83, 69
  - солей 69, 293, 295, 35, 36, 69, 128
- Растворы 38—41
- диссоциация молекул 38
  - ионная сила 44, 45
  - маточные 71, 309
  - неводные 56—61
  - пересыщенные 71, 293
  - сильных электролитов 42, 43
  - стандартные, титрованные 338, 354, 355, 368, 477, 478, 464
  - теория 46, 56, 61
  - теория Д. И. Менделеева 60
- Расчет навески 283, 291
- Реагенты 6, 9, 11, 12, 21, 35, 36, 37, 100—105, 120, 121, 144, 149, 148, 151, 152—154, 159, 169, 180, 189, 205, 207, 177, 206, 224, 227, 235, 239, 241, 242, 243, 244, 272, 273, 274, 275
- групповые 9, 36, 241, 244, 251, 254, 255
  - органические 193—196, 210, 212, 216, 217, 220, 223, 225, 230, 240, 255, 279
  - очистка 353, 379, 381 399, 410, 416, 431, 432, 434, 441
- Реакции аналитические 6, 9, 10, 11, 12, 19, 33, 35, 36
- групповые 9, 36
  - дробные 131
  - индикаторные 118, 119
- Реакции ионные 38
- капельные 133, 135
  - каталитические 115—119
  - комплексообразования 434, 436
  - нейтрализации 63, 327
  - обмена двойного 85, 423
  - осаждения 423
  - протолитические 61, 327
  - селективные 9, 10
  - специфические 9, 10, 127
  - твердых веществ 137—138
  - цветные 6, 92, 183, 195, 193, 194, 196, 220, 223, 249, 251, 255, 259
  - хроматографические 161, 163, 172, 181, 187, 195, 199; 212, 215, 230
- Радиональные величины 450—451
- Ребра призм весов 298
- Редокс-индикаторы 333, 396—398;
- Редуктор Джонса 392—393
- Рейтер 299, 301
- Рекристаллизация 294
- Рений 15, 17, 19, 30, 229, 224
- Резекстракция 418
- Ринмана зелень 223
- Роданид-ион 37, 244, 249—250
- Роданид железа (III) 6, 215, 222
- Роданид кобальта 218, 239
- Ртуть 14, 16, 22, 27, 30, 79, 99, 104, 426, 12, 110, 182, 189, 229, 19, 296
- амидомеркури-ион 150
  - катион димеркураммония 163, 165
  - тетраминомеркури-ион 150, 156
- Ртуть (II) реакции ртути-иона 434, 426, 423, 433, 183—185
- реакции ртути-иона 182—183
- Рубидий 14, 16, 24, 26, 29, 79, 110, 149, 158, 159
- Светофильтры 461, 466, 467
- Свинец 12, 15, 17, 18, 20, 30, 31, 79, 110, 132, 137, 141, 144, 150, 153, 156, 224, 185, 186, 187, 189, 295, 296
- Свинца двуокись 151, 152, 195, 296
- ацетат 241
  - родизонат 187
  - иодид 186, 187
  - нитрат 241
  - сульфат 156, 295, 296, 17, 21, 130
  - сульфид 30, 137, 130, 77
  - хлорид 12, 15, 17, 21, 175, 180
  - хромат 173
- Связи химические 46, 69
- добавочные 91
  - водородные 95, 96, 46
  - донорно-акцепторные 22
  - ионные 22
  - ковалентные 22
  - координативные 96
- Сегнетова соль 193, 220, 230
- Селен 13, 15, 17, 18, 19, 465
- Серебро 12, 14, 16, 30, 34, 79, 86, 105, 179, 87, 93, 104, 110, 153, 156

- Серебро, аммиакат 180, 181  
 — бромид 131, 424, 425  
 — дихромат, хромат 181, 425, 428, 432  
 — гидроокись 185  
 — иодид 131, 424, 432, 433  
 — нитрат 241, 423, 425, 431, 432  
 — реакции 179, 130—132, 424—427  
 — роданид 425, 427, 431  
 — тиосульфат 130  
 — хлорид 131, 424, 425, 427, 423  
 — цианид 181, 434, 435  
 Сероводород 10, 12, 30, 31, 11, 57, 153, 149, 151, 250, 95  
 Сероокись 101, 250  
 Сероуглерод 57, 246, 248, 250, 274, 427, 454  
 Серы двуокись 241, 272, 273, 252, 57, 60  
 Силикат-ионы 37, 68  
 Сита молекулярные 517  
 Сильные показатели 56, 63, 96, 200, 332, 367, 363, 371, 372, 380, 373  
 Сигнал 448, 449  
 — фона 448, 449  
 Системы  
 — гетерогенные 85  
 — гомогенные 85  
 — коллоидные 85  
 Содовая вытяжка 241—242, 262, 267, 177  
 Соединения  
 — включения 407  
 — комплексные 90—96  
 — неэлектролиты 91, 92  
 — хелатные и внутрикомплексные 96—98  
 Солевая форма ионита 517  
 Солевой эффект 72  
 Солей  
 — гидролиз 52, 53  
 — изоморфизм 77, 78, 79  
 — растворимость 69, 72, 23, 159, 170, 179, 192, 295  
 Соли и основания замещенного аммония 96, 446, 444  
 Соли гидроксония 444, 63, 93, 260, 151, 245  
 Соль Мора 90, 322, 323  
 Соляная кислота 381  
 — групповой реагент 19, 131, 156, 180, 188  
 Соосаждение 73—77, 294—295  
 Сопряженные реакции 115—118  
 Сорбент 138, 141  
 Сорбция 87, 84, 292, 517, 74, 75, 76  
 Спектрофотометр 484, 485  
 Спектрофотометрия дифференциальная 487—488  
 Спектрофотометрический анализ 277, 453, 454, 457,  
 Специфичность условий реакции 6, 9—11, 100, 127  
 Сплавление 274, 275  
 Сродство электрона 19, 24  
 Стаканы химические 122, 304, 310  
 Стандарт-титры 354  
 Стекло специальное 361  
 Стронций 14, 16, 24, 26, 27, 29, 78, 80, 170, 172, 176, 178, 156  
 Ступки 307  
 Субмикроанализ 7  
 Субультрамикроанализ 7  
 Сулема 183  
 Сублимация 280, 278  
 Сульфаниловая кислота 259  
 Сульфат-ион 37, 244, 251—252  
 Сульфид-ион 37, 154, 244, 253, 268, 270, 272, 273  
 Сульфит-ион 37, 153, 154, 244, 252, 262, 264, 272  
 Сульфоний 91  
 Сульфосоли 10, 11, 12, 95, 157, 30, 209, 224, 232, 198, 200  
 Сурьма 15, 17, 19, 21, 30, 31, 150, 153, 156, 192, 198—199, 234, 236, 271, 296, 418, 160  
 Суспензия 460, 481  
 Таллий 14, 16, 18, 26, 29, 31, 155, 110, 175, 178, 179, 296, 271  
 Танин 194  
 Тантал 17, 15, 19, 149, 110, 296  
 Тартраты 35, 37, 99, 100, 104, 159, 185, 225, 385  
 Твердые растворы 78, 80, 77  
 Теллур 15, 17, 13, 30, 31, 110  
 Тенарова синь 196—197  
 Тигли 300, 305, 306, 315, 316, 311  
 Тимоловый синий 333, 341, 376  
 Тимолфталейн 376, 341  
 Тионалид 102, 21  
 Тиосоли 101, 102  
 — вольфрама 232  
 — молибдена 232  
 — мышьяка 31, 200  
 — олова 30, 31  
 — ртути 31, 183, 184  
 — сурьмы 198  
 Тиореактивы 101—102 (содержащие серу)  
 — тиоацетамид 101  
 — тиогликолевая кислота 102  
 — тиокарбаминат аммония 101  
 — тиомочевина 102  
 — тионалид 102  
 — фенилзамещенный дитиолтион 98  
 Тиосульфат-ион 35, 37, 208, 272, 244, 252, 253, 262, 263, 268  
 Тиосульфат натрия 404, 405, 406, 409, 410, 411, 412, 413

Титан 14, 16, 22, 27, 29, 31, 33, 78, 110, 193, 194, 296  
Титана надкислота 194  
Титанометрия 328, 330  
Титр раствора 40, 345, 351  
Титрант 328, 342, 343, 347, 351  
Титрование 342, 343  
— амперометрическое 334, 455, 514  
— высокочастотное 455  
— кондуктометрическое 334, 490, 492  
— обратное 438, 345, 327, 439  
Титрование  
— ошибки 346—353  
— показатель  $pT$  332, 348, 346, 336  
— потенциометрическое 334, 501, 277, 493  
— правила 372—373  
— прямое 327, 438  
— радиометрическое 533—534  
— со свидетелем 350, 369, 378, 352  
Ток диффузионный 510, 511  
— остаточный 509, 511  
— предельный 509  
6-Толуинальдин 240  
8-Толуинальдин 240  
Точка окончания титрования 338  
Точка эквивалентности 338  
Точное измерение объемов растворов 360—365  
Точность взвешивания 298, 302  
Тропеолин 00 167, 420, 421  
Труднорастворимые вещества 274—275  
Турбидиметрия 277, 449, 457, 473  
Турбулева синь 216

Углерода тиоокись 101, 250  
Угли сорбенты 85, 517  
Ультрамикроанализ 7  
Ультрамикрокристаллы 71  
Уравнение визуальной колориметрии 471  
— Ильковича 511  
— Лэнгмюра 517  
— Нернста 108, 115, 393—397, 489, 507  
— фотоэлектрической колориметрии 472  
Уран и актиноиды 15, 17, 18, 19, 22, 27, 29, 110, 161, 162, 296, 184  
Уранил-ион 161, 162  
Уранил-натрий-кобальт ацетат 161  
Уранил-натрий-магний ацетат 161, 162  
Уранил-натрий-цинк ацетат 161, 162  
Уранил-сульфид 31  
Уротропин 104, 166, 296  
Установка титра 378, 401, 410  
— исходные вещества 353, 354

Фаза 69, 81  
Факторные навески 287  
Фенилантраниловая кислота 333, 396  
Фенолфталеин 270, 332, 335, 336, 375

Фероин 420  
Фиксанал (стандарт-титры) 354, 525  
Фильтрование 89, 309—313  
Фильтры  
— бумажные 89, 309, 312  
— стеклянные 306  
Флуоресценция 99, 333, 430, 479—484  
Флуорометрия 449, 457, 479  
Фон 510  
Формальдегид 105, 166  
Формамид 57  
Формула Винклера — Гинсберга 460—461  
Фосфат-ион 37, 147, 202, 254, 255  
— реакции 16, 17, 147, 371, 237—239  
Фотометрические методы анализа 277, 457  
Фотоэлектрический эффект 464, 465  
Фотоэлектроколориметр 457, 464, 469, 470  
Фотоэлементы 464, 467  
Фосфорновольфрамовая кислота 233  
Фосфеномолибденовая кислота 37, 232, 251, 255  
Фтор 15, 17, 18, 24, 33, 37, 62, 91, 66, 95, 110, 244, 273, 274  
Фтороний 91  
Функциональные группы 98—99

Хелаты 96, 328  
Хемихроматография 140  
Хемосорбция 77, 85  
Хинализарин 255  
Хинин 333  
Хлор 15, 17, 24, 33, 151, 273, 110, 245, 246, 247  
Хлорат-ион 36, 37, 273  
Хлорид-ион 36, 37, 110, 245, 246  
Хлорид калия 354, 425  
— натрия 354, 425  
Хлорофилл 460  
Хлороформ 57, 224, 274, 427, 409, 268, 104, 240, 246, 247, 248, 454  
Хлорусная кислота 326  
Хроматограмма 140  
— детектирование полос реагентами 144  
— первичная 140, 141  
— получение 138  
— проявление 140, 141  
Хроматографический анализ 138—148  
— техника 144—148, 518—524  
Хроматография 6  
— адсорбционная 139, 450  
— газовая, газо-жидкостная 450  
— ионообменная 139, 279, 816  
— капиллярная осадочная 147, 141  
— количественная 516—530  
— комплекссообразовательная 450  
— круговая 141  
— на бумаге 145, 520  
— осадочная 140, 144, 145, 450

## Хроматография

- предельное разбавление 147
- радиальная 141
- радио 7
- распределительная 450, 502
- редокс 450
- тонкослойная 140, 530
- тонкослойная в гелях 147
- хеми 140, 450
- Хром 15, 17, 16, 27, 29, 33, 34, 78, 90, 104, 110, 144, 145, 149, 151, 153, 155, 173, 176, 190, 205—207, 223, 226, 227, 245, 273, 296, 354, 391, 392, 406, 410
- реакции 132, 210—213
- Хромат-ион 37, 211, 212, 173, 174, 176, 181, 213, 425, 428, 432
- Хромат серебра 424, 425, 428
- Хромил хлористый 212, 245, 273

## Царская водка 152, 183, 209, 220, 274

Цезий 14, 16, 24, 26, 29, 110, 159, 79, 271

## Центрифуга 122—124

## Центрифугирование 122—124

Церий 14, 16, 27, 29, 33, 101, 105, 193, 194, 195, 328

Цериметрия 328, 330, 419—420

## Церия

- окись 149, 296
- нитрат 195
- перекись — гидроокись 194
- реакции 101, 105, 194, 195, 419
- сульфат 330, 328
- Цианиды 35, 37, 53, 54, 57, 90, 244, 249, 273
- Цианид калия 53, 180, 242, 244, 249, 90, 435, 434
- серебра 180, 434, 435
- Цианистый водород 57, 53, 242, 244, 272

## Циклогексан 427

## Цилиндр мерный 360

Цинк 12, 14, 16, 20, 23, 27, 29, 31, 33, 55, 78, 79, 104, 105, 107, 108, 110, 132, 149, 148, 152, 153, 156, 161, 205, 206, 207, 221—224, 226, 227, 296, 506, 438, 442

- в дробном анализе 133, 171
- реакции 221—224
- сульфид 190, 205, 206, 207, 221, 222

Цирконий 14, 16, 22, 29, 110

Цитраты 35, 37, 99, 104, 225

## Часовые стекла 120, 300, 284, 304

## Частицы (молекулы, ионы)

- ассоциация 46, 49, 64, 66, 82, 95, 459, 38
- диссоциация 38, 46, 459
- заряженные 38, 86, 87, 91
- изомеризация 374, 375, 376, 459

## Частицы

- коллоидные 86, 87, 463
- осадка, величина 291, 292
- сольватация 38, 46, 66
- электронейтральные 93, 91
- Частота колебаний света 465, 481
- Чашки фарфоровые 120, 274, 307
- Четыреххлористый углерод 104, 120, 57, 224, 274, 409, 454
- Число Авогадро 49
- Чувствительность весов 300
- Чувствительность реакций 125—127
- Чугаева реакция 220

## Шкаф сушильный электрический 308

## Шипцы тигельные 307

## Экдикатор 300, 306, 307, 305

## Экстинкция 458

## Экстрагирование 81—84

Экстракционный анализ 81—84, 133, 151, 212, 223, 279, 451, 417, 454

## Электрод 492

- водородный 493, 495
- индикаторный 492, 493, 494
- каломелевый 497, 501, 494
- капельный ртутный 509, 511, 512
- компенсационный 508
- платиновый 492, 491, 494, 507
- серебряный 508
- солевая ошибка 497
- сравнения 109, 493, 494, 501
- стеклянный 493, 498, 499
- сурьмяный 494, 498
- твердый 511, 512, 515
- хингидронный 494, 500, 501

Электрогравиметрический анализ 291, 450, 454, 489

Электродный потенциал 107, 108

Электрон 19, 106, 178, 455, 465

Электронные пары свободные 178

Электронные уровни 23, 27, 29, 30, 33, 158, 170, 179, 194, 206, 229

Электронный парамагнитный резонанс ЭПР 453

Электроотрицательность 22

Электрометрический анализ 449, 489

Электростатическая характеристика 23, 24, 158, 170, 192

Электрохимический ряд напряжений 132, 153

## Элементы химические

- амфотерные 13, 20, 34, 55, 191
- атомные веса 537
- изменения электронной структуры 12
- кислотно-амфотерные 34, 55, 211
- кислотообразующие 35
- щелочно-амфотерные 34, 55, 211

Элемент Вестона 494  
Элюотропный ряд растворителей  
М. С. Цвета—Траппе 57, 58  
Эмульсия 460  
Эозин (тетрабромфлуоресцеин) 99, 333,  
430  
Эриохром черный Т (хромоген черный)  
333, 440  
Этилацетат 57

Этилендиамин 104  
Этиловый спирт (этанол) 57, 102, 245,  
279, 314  
Эфир петролейный 57, 58  
Эффект солевой 72, 73  
Ядерный магнитный резонанс ЯМР  
452, 453

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Часть первая	
Теоретические основы аналитической химии	
Глава I. Предмет и задачи аналитической химии . . . . .	5
§ 1. Аналитическая химия как самостоятельная химическая научная дисциплина . . . . .	5
§ 2. Химические и физико-химические методы анализа . . . . .	5
§ 3. Макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ . . . . .	7
Глава II. Аналитические группы ионов. Значение периодического закона Д. И. Менделеева для аналитической химии . . . . .	9
§ 4. Характерные (специфические) и групповые реакции ионов. Групповые реагенты. Аналитические группы катионов и анионов . . . . .	9
§ 5. Зависимость химико-аналитических свойств катионов и анионов от электронной структуры образующих их элементов . . . . .	12
§ 6. Химико-аналитическое значение окраски ионов . . . . .	32
§ 7. Классификация анионов в зависимости от положения образующих их атомов в периодической системе . . . . .	34
Глава III. Закон действия масс и теория растворов. Их применение в аналитической химии . . . . .	38
§ 8. Теория растворов, ионные реакции в растворах и их значение для аналитической химии . . . . .	38
§ 9. Способы выражения концентрации растворов . . . . .	40
§ 10. Закон действия масс. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора . . . . .	41
§ 11. Ионное произведение воды. Структура воды. Ионы гидроксония. Ионные показатели pH и pOH . . . . .	45
§ 12. Применение буферных растворов в химическом анализе . . . . .	50
§ 13. Гидролиз в аналитической химии . . . . .	52
§ 14. Использование амфотерности и ступенчатой диссоциации . . . . .	55
§ 15. Константы диссоциации слабых кислот и оснований. Силовые показатели . . . . .	56
§ 16. Современная теория кислот, оснований и солей. Растворители . . . . .	56
§ 17. Протолитическая теория Бренстеда — Лоури . . . . .	61
§ 18. Растворимость, ее зависимость от характера химических связей и строения кристаллической решетки . . . . .	69
§ 19. Осаждение. Произведение растворимости и произведение активностей . . . . .	69
§ 20. Влияние солей и кислот на растворимость . . . . .	72



§ 21. Дробное осаждение. Соосаждение. Окклюзия. Адсорбция осадками . . . . .	73
§ 22. Изоморфизм. Твердые растворы. Концентрирование . . . . .	78
§ 23. Применение экстракции и закона распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями с ограниченной растворимостью . . . . .	81
§ 24. Сорбция в аналитической химии . . . . .	84
§ 25. Коллоидные системы в химическом анализе . . . . .	85
§ 26. Коагуляция зелей и пептизация осадков . . . . .	87
<b>Глава IV. Комплексные соединения в аналитической химии . . . . .</b>	<b>90</b>
§ 27. Особенности двойных солей и комплексных соединений . . . . .	90
§ 28. Образование хелатов и внутрикомплексных соединений с органическими реагентами. Их значение для аналитической химии . . . . .	96
§ 29. Специфичность органических реагентов . . . . .	98
§ 30. Применение органических реагентов в аналитической химии . . . . .	100
<b>Глава V. Окислительно-восстановительные процессы . . . . .</b>	<b>106</b>
§ 31. Значение окислительно-восстановительных процессов в химическом анализе . . . . .	106
§ 32. Электронно-ионная теория окислительно-восстановительных процессов . . . . .	106
§ 33. Электродные потенциалы. Окислительно-восстановительные потенциалы . . . . .	107
§ 34. Зависимость потенциала от концентрации реагирующих веществ, от pH раствора и от комплексообразования. Константа равновесия . . . . .	111
§ 35. Каталитические реакции окисления. Сопряженные реакции. Теория промежуточных реакций . . . . .	115

## Часть вторая

### Качественный химический полумикроанализ

<b>Глава VI. Методы качественного химического анализа . . . . .</b>	<b>120</b>
§ 36. Особенности полумикроанализа . . . . .	120
§ 37. Приемы качественного полумикроанализа . . . . .	121
§ 38. Чувствительность реакций в качественном анализе . . . . .	125
§ 39. Микрориспаллоскопический анализ . . . . .	127
§ 40. Техника микрориспаллоскопического анализа . . . . .	129
§ 41. Систематический и дробный анализы . . . . .	130
§ 42. Капельный метод анализа . . . . .	133
§ 43. Выполнение капельного анализа . . . . .	135
§ 44. Реакции между твердыми веществами в качественном анализе . . . . .	137
§ 45. Хроматографический анализ . . . . .	138
§ 46. Техника хроматографического анализа . . . . .	144
§ 47. Достоинства и недостатки систематического и дробного анализов . . . . .	148
§ 48. Важнейшие окислители . . . . .	151
§ 49. Важнейшие восстановители . . . . .	152
<b>Глава VII. Анализ катионов . . . . .</b>	<b>155</b>
§ 50. Сопоставление методов . . . . .	155

§ 51. Общая характеристика катионов первой аналитической группы сероводородного метода . . . . .	157
§ 52. Реакции катиона $\text{Na}^+(\dots 2s^2 2p^6)$ . . . . .	160
§ 53. Реакции катиона $\text{K}^+(\dots 3s^2 3p^6)$ . . . . .	162
§ 54. Реакции катиона аммония $\text{NH}_4^+$ . . . . .	164
§ 55. Реакции катиона гидроксония $\text{OH}_3^+$ . . . . .	166
§ 56. Реакции катиона $\text{Mg}^{2+}(\dots 2s^2 2p^6)$ . . . . .	167
§ 57. Общая характеристика катионов 2-й аналитической группы . . . . .	168
§ 58. Реакции катиона $\text{Ca}^{2+}(\dots 3s^2 3p^6)$ . . . . .	171
§ 59. Реакции катиона $\text{Sr}^{2+}(\dots 4s^2 4p^6)$ . . . . .	172
§ 60. Реакции катиона $\text{Ba}^{2+}(\dots 5s^2 5p^6)$ . . . . .	173
§ 61. Анализ смеси катионов щелочных и щелочноземельных металлов . . . . .	174
§ 62. Общая характеристика катионов подгруппы IB . . . . .	175
§ 63. Реакции катиона серебра $\text{Ag}^+(\dots 4d^{10})$ . . . . .	180
§ 64. Реакции катионов ртути $\text{Hg}_2^{2+}$ и $\text{Hg}^{2+}$ . . . . .	182
§ 65. Реакции катиона $\text{Pb}^{2+}(\dots 5d^{10}6s^2)$ . . . . .	185
§ 66. Общая характеристика катионов, образующих малорастворимые гидроокиси . . . . .	187
§ 67. Катионы элементов, образующих амфотерные гидроокиси . . . . .	191
§ 68. Катионы бериллия $\text{Be}^{2+}(1s^2)$ , титана $\text{Ti}^{4+}(\dots 3s^2 3p^6)$ , церия $\text{Ce}^{4+}(\dots 4d^{10} 5s^2 5p^6)$ . . . . .	193
§ 69. Реакции катиона $\text{Al}^{3+}(\dots 2s^2 2p^6)$ . . . . .	195
§ 70. Реакции катионов олова (II) и олова (IV) . . . . .	197
§ 71. Реакции $\text{Sb}(\text{III})(\dots 4d^{10}5s^2)$ . . . . .	198
§ 72. Реакции мышьяка (III)( $\dots 3d^{10}4s^2$ ) . . . . .	199
§ 73. Реакции $\text{Bi}(\text{III})(\dots 5d^{10}6s^2)$ . . . . .	203
§ 74. Катионы металлов, образующие сульфиды в аммиачной среде в присутствии хлорида аммония(3-я группа сероводородного метода) . . . . .	205
§ 75. Реакции метаванадат-иона $\text{VO}_3^-$ . . . . .	207
§ 76. Реакции иона $\text{Cr}^{3+}(\dots 3p^6 3d^3)$ . . . . .	210
§ 77. Реакции иона марганца $\text{Mn}^{2+}(\dots 3p^6 3d^5)$ . . . . .	213
§ 78. Реакции катионов железа $\text{Fe}^{2+}(\dots 3p^6 3d^6)$ ; $\text{Fe}^{3+}(\dots 3p^6 3d^5)$ . . . . .	215
§ 79. Реакции катиона $\text{Co}^{2+}(\dots 3p^6 3d^7)$ . . . . .	217
§ 80. Реакции катиона никеля $\text{Ni}^{2+}(\dots 3p^6 3d^8)$ . . . . .	219
§ 81. Реакции катиона $\text{Zn}^{2+}(\dots 3p^6 3d^{10})$ . . . . .	221
§ 82. Катионы металлов, образующие сульфиды в солянокислой среде . . . . .	224
§ 83. Реакции катиона $\text{Cu}^{2+}(\dots 3p^6 3d^9)$ . . . . .	225
§ 84. Реакции катиона $\text{Cd}^{2+}(\dots 4p^6 4d^{10})$ . . . . .	231
§ 85. Реакции катиона молибдена $[\text{MoO}_2]^{2+}$ . . . . .	231
§ 86. Реакции катиона вольфрама $[\text{WO}_2]^{2+}$ . . . . .	232

## Глава VIII. Анализ анионов . . . . . 241

§ 87. Классификация анионов. Групповые реагенты на анионы . . . . .	241
§ 88. Классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах . . . . .	243

### Первая группа анионов

§ 89. Реакции хлорид-иона $\text{Cl}^-$ . . . . .	245
§ 90. Реакции бромид-иона $\text{Br}^-$ . . . . .	246

§ 91. Реакции иодид-иона $I^-$ . . . . .	247
§ 92. Реакции бромат-иона $BrO_3^-$ . . . . .	248
§ 93. Реакции цианид-иона $CN^-$ . . . . .	249
§ 94. Реакции роданид-иона $SCN^-$ . . . . .	249
§ 95. Реакции сульфид-иона $S^{2-}$ . . . . .	250

#### *Вторая группа анионов*

§ 96. Реакции аниона $SO_4^{2-}$ . . . . .	251
§ 97. Реакции с концентрированной серной кислотой $H_2SO_4$ . . . . .	252
§ 98. Реакции тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$ . . . . .	252
§ 99. Реакции сульфит-иона $SO_3^{2-}$ . . . . .	253

#### *Третья группа анионов*

§ 100. Реакции фосфат-иона $PO_4^{3-}$ . . . . .	254
--	-----

#### *Четвертая группа анионов*

§ 101. Реакции, характерные для борной кислоты $H_3BO_3$ и ее солей . . . . .	255
§ 102. Реакции карбонат-иона $CO_3^{2-}$ . . . . .	256

#### *Пятая группа анионов*

§ 103. Реакции ацетат-иона $CO_2CH_3^-$ . . . . .	257
§ 104. Общие реакции азотной и азотистой кислот и их солей . . . . .	257
§ 105. Селективные реакции азотистой кислоты и нитритов . . . . .	259
§ 106. Селективные реакции азотной кислоты и нитратов . . . . .	259
§ 107. Реакции перхлорат-иона $ClO_4^-$ . . . . .	260
§ 108. Систематический и дробный анализы смеси анионов . . . . .	261

<b>Глава IX. Качественный систематический химический полумикроанализ вещества . . . . .</b>	<b>269</b>
§ 109. Предварительные испытания . . . . .	269
§ 110. Подготовка вещества к анализу . . . . .	271

### Часть третья

#### **Количественный химический анализ**

<b>Глава X. Современные методы количественного анализа . . . . .</b>	<b>276</b>
§ 111. Задачи и методы количественного химического анализа . . . . .	276
<b>Глава XI. Вычисление ошибок в количественном анализе. Теория гравиметрического анализа . . . . .</b>	<b>281</b>
§ 112. Допустимая точность результатов количественного анализа. Допустимая ошибка определения. Вычисление ошибок . . . . .	281
§ 113. Вычисления в гравиметрическом анализе. Расчет навески осаждаемого вещества и количества осадителя. Аналитический множитель, или фактор пересчета. Факторные навески . . . . .	283
§ 114. Теория гравиметрического анализа . . . . .	291
§ 115. Влияние различных факторов на осаждение . . . . .	293
§ 116. Применение различных весовых форм. Значение рН для осаждения . . . . .	296

Глава XII. Гравиметрический (весовой) анализ . . . . .	298
§ 117. Весы и взвешивание. Правила обращения с весами . . . . .	298
§ 118. Ошибки взвешивания и их устранение . . . . .	301
§ 119. Аппаратура и посуда, употребляемые в гравиметрическом анализе . . . . .	303
§ 120. Общие приемы работы в гравиметрическом анализе . . . . .	308
Глава XIII. Примеры гравиметрических определений . . . . .	317
§ 121. Определение содержания $\text{H}_2\text{SO}_4$ или кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , или кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ путем осаждения сульфат-ионов раствором $\text{BaCl}_2$ . . . . .	317
§ 122. Определение кальция в известняке и меле . . . . .	319
§ 123. Определение железа в гексагидрате сульфата аммония-железа (II) или в додекагидрате сульфата аммония-железа (III) . . . . .	322
Глава XIV. Титриметрический анализ . . . . .	325
§ 124. Теоретические основы титриметрического анализа . . . . .	325
§ 125. Классификация титриметрических методов . . . . .	325
§ 126. Теория индикаторов . . . . .	331
§ 127. Точка эквивалентности и точка окончания титрования . . . . .	338
§ 128. Кривые титрования . . . . .	339
§ 129. Вычисления в титриметрическом анализе . . . . .	342
§ 130. Вычисление ошибок и точности титрования . . . . .	346
§ 131. Исходные вещества для установки титра и требования, предъявляемые к ним . . . . .	353
Глава XV. Мерная посуда. Техника работы в титриметрическом анализе . . . . .	356
§ 132. Измерительные приборы . . . . .	356
§ 133. Калибрование мерной посуды и проверка ее емкости . . . . .	360
§ 134. Очистка, мытье и хранение стеклянной мерной посуды . . . . .	366
Глава XVI. Метод нейтрализации . . . . .	367
§ 135. Теория алкалометрии и ацидиметрии . . . . .	367
§ 136. Индикаторы метода нейтрализации . . . . .	374
§ 137. Приготовление рабочих растворов . . . . .	377
§ 138. Примеры определений методом нейтрализации . . . . .	381
Глава XVII. Методы окисления — восстановления . . . . .	388
§ 139. Применение окислительно-восстановительных реакций в титриметрическом анализе . . . . .	388
§ 140. Кривые титрования в методах окисления — восстановления . . . . .	393
§ 141. Редокс-индикаторы . . . . .	396
Глава XVIII. Перманганатометрия . . . . .	399
§ 142. Область применения перманганатометрии . . . . .	399
§ 143. Примеры перманганатометрических определений. Стандартизация рабочего раствора . . . . .	400
Глава XIX. Иодометрия . . . . .	404
§ 144. Область применения иодометрии . . . . .	404

§ 145. Иодкрахмальная реакция . . . . .	407
§ 146. Примеры иодометрических определений . . . . .	409
<b>Глава XX. Броматометрия . . . . .</b>	<b>415</b>
§ 147. Применение броматометрии и бромометрии . . . . .	415
§ 148. Индикаторы в броматометрии . . . . .	415
§ 149. Примеры броматометрических определений . . . . .	416
<b>Глава XXI. Другие методы окисления — восстановления . . . . .</b>	<b>419</b>
§ 150. Цериметрия . . . . .	419
§ 151. Нитритометрия . . . . .	420
<b>Глава XXII. Методы осаждения и комплексообразования . . . . .</b>	<b>423</b>
§ 152. Теория методов осаждения . . . . .	423
§ 153. Индикаторы в методах осаждения . . . . .	427
§ 154. Примеры аргентометрических и меркурометрических определений	431
§ 155. Комплексометрия . . . . .	434
§ 156. Комплексонометрия . . . . .	436
§ 157. Индикаторы, применяемые при комплексонометрических титро- ваниях . . . . .	439
§ 158. Примеры комплексонометрического титрования . . . . .	441
§ 159. Титрование в неводных растворах кислот, оснований и солей	444

## Часть четвертая

### Некоторые методы физико-химического анализа

<b>Глава XXIII. Инструментальные методы исследования . . . . .</b>	<b>448</b>
§ 160. Развитие физико-химических методов. Их классификация . . .	448
<b>Глава XXIV. Оптические методы анализа . . . . .</b>	<b>457</b>
§ 161. Фотометрический анализ. Закон Бугера — Ламберта — Бера	457
§ 162. Способы сравнения окрасок в колориметрии . . . . .	461
§ 163. Фотоэлектроколориметрический метод . . . . .	464
§ 164. Точность и ошибки колориметрического анализа. Примеры расчета	471
§ 165. Примеры колориметрических определений . . . . .	475
§ 166. Флуориметрический метод анализа . . . . .	479
§ 167. Спектрофотометрический метод анализа. Дифференциальная спек- трофотометрия . . . . .	484
<b>Глава XXV. Электрометрические методы анализа . . . . .</b>	<b>489</b>
§ 168. Основные закономерности . . . . .	489
§ 169. Потенциометрическое титрование . . . . .	493
§ 170. Виды потенциометрического титрования . . . . .	501
§ 171. Полярографический анализ . . . . .	509
<b>Глава XXVI. Хроматографический анализ . . . . .</b>	<b>516</b>
§ 172. Методы количественного хроматографического анализа. Ионнооб- менная хроматография . . . . .	516
§ 173. Распределительная хроматография на бумаге . . . . .	520
§ 174. Примеры хроматографического анализа . . . . .	524

§ 175. Качественное и количественное определение аминокислот методом распределительной хроматографии на бумаге . . . . .	527
§ 176. Тонкослойная хроматография . . . . .	530
<b>Глава XXVII. Радиометрические методы химического анализа . . . . .</b>	<b>533</b>
§ 177. Радиохимическое титрование. Радиоиндикаторы . . . . .	533
Приложения . . . . .	535
1. Первая помощь при несчастных случаях . . . . .	535
2. Таблица атомных весов . . . . .	536
3. Протолитическая теория Бренстеда—Лоури . . . . .	537
4. Сопоставление формул потенциалов . . . . .	537
Литература . . . . .	538
Предметный указатель . . . . .	539

*Шемякин Федор Михайлович, Карпов Алексей Никифорович,*

*Брусенцов Александр Николаевич*

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор Стуковнин Н. Д.

Художник Школьник Б. А.

Художественный редактор Скворцова Т. А.

Технический редактор Битюкова Н. А.

Корректор Марченко С. К.

Сдано в набор 20/II 1973 г. Подп. к печати 28/VI 1973 г. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

Объем 35 печ. л. Уч.-изд. л. 37,02. Изд. № ХИМ-462. Тираж 30 000 экз.

Цена 1 р. 25 к.

План выпуска литературы издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы)  
на 1973 г. Позиция № 74

Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,

Издательство «Высшая школа»

Отпечатано с матриц ордена Трудового Красного Знамени

Первой Образцовой типографии имени А. А. Жданова

Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.

Москва, М-54, Валовая, 28


на Ярославском полиграфкомбинате «Союзполиграфпрома»  
при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам  
издательств, полиграфии и книжной торговли.


Ярославль, ул. Свободы, 97. Заказ 685.





## АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПО СЕРОВОДОРОДНОМУ МЕТОДУ


Условные  
обозначения:



 1 анали-  
тическая  
группа

 2 анали-  
тическая  
группа

 3 анали-  
тическая  
группа

 4 анали-  
тическая  
группа

 5 анали-  
тическая  
группа

 Граница  
амфотер-  
ности  
 Неметаллы

(VIII)	I	II	III	IV	V	VI	VII	O(VIII)
16	1 23 30 17	2 24 31 18	9 25 32 3	19 26 10 4	20 27 11 5	21 28 12 6	22 29 13 7	14 8 15
1							H	He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co
	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh
	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Xe
6	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	
	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os Ir
	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	
	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	
	Md	No	Lw	104				118

2=2·1<sup>2</sup>

8=2·2<sup>2</sup>  
два перио-  
да по  
восемь

18=2·3<sup>2</sup>  
два перио-  
да по восем-  
надцать

32=2·4<sup>2</sup>  
два перио-  
да по  
тридцать  
два

Группы																								
Подгруппы	I				II				III				IV											
Подуровни	A				B				A				B											
Период	s <sup>1</sup>				s <sup>2</sup>				p <sup>1</sup>				p <sup>2</sup>											
1	H 1 1s <sup>1</sup> 0,00																							
2	Li 3 2s <sup>1</sup> 1,35				Be 4 2s <sup>2</sup> 2,14				B 5 2p <sup>1</sup> 2,71				C 6 2p <sup>2</sup> 2,8											
3	Na 11 3s <sup>1</sup> 1,40				Mg 12 3s <sup>2</sup> 2,17				Al 13 3p <sup>1</sup> 2,68				Si 14 3p <sup>2</sup> 2,91											
4	K 19 4s <sup>1</sup> 1,39				Ca 20 4s <sup>2</sup> 2,18				Sc 21 3d <sup>1</sup> 2,81				Ti 22 3d <sup>2</sup> 3,12											
5	Rb 37 5s <sup>1</sup> 1,40				Sr 38 5s <sup>2</sup> 2,18				Y 39 4d <sup>1</sup> 2,65				Zr 40 4d <sup>2</sup> 3,02											
6	Cs 55 6s <sup>1</sup> 1,38				Ba 56 6s <sup>2</sup> 2,16				La 57 4f <sup>1</sup> 2,65				Ce 58 4f <sup>2</sup> 3,05											
7	Fr 87 7s <sup>1</sup>				Ra 88 7s <sup>2</sup> 2,20				Ac 89 5f <sup>1</sup>				Th 90 5f <sup>2</sup>											

Группы																								
Подгруппы	A				B				A				B											
Подуровни	s <sup>1</sup>				s <sup>2</sup>				p <sup>1</sup>				p <sup>2</sup>											
Период	s <sup>1</sup>				s <sup>2</sup>				p <sup>1</sup>				p <sup>2</sup>											
1	H 1 1s <sup>1</sup> 0,00																							
2	Li 3 2s <sup>1</sup> 1,35				Be 4 2s <sup>2</sup> 2,14				B 5 2p <sup>1</sup> 2,71				C 6 2p <sup>2</sup> 2,8											
3	Na 11 3s <sup>1</sup> 1,40				Mg 12 3s <sup>2</sup> 2,17				Al 13 3p <sup>1</sup> 2,68				Si 14 3p <sup>2</sup> 2,91											
4	K 19 4s <sup>1</sup> 1,39				Ca 20 4s <sup>2</sup> 2,18				Sc 21 3d <sup>1</sup> 2,81				Ti 22 3d <sup>2</sup> 3,12											
5	Rb 37 5s <sup>1</sup> 1,40				Sr 38 5s <sup>2</sup> 2,18				Y 39 4d <sup>1</sup> 2,65				Zr 40 4d <sup>2</sup> 3,02											
6	Cs 55 6s <sup>1</sup> 1,38				Ba 56 6s <sup>2</sup> 2,16				La 57 4f <sup>1</sup> 2,65				Ce 58 4f <sup>2</sup> 3,05											
7	Fr 87 7s <sup>1</sup>				Ra 88 7s <sup>2</sup> 2,20				Ac 89 5f <sup>1</sup>				Th 90 5f <sup>2</sup>											

Обозначения

Элемент  
Ат. номер  
Подуровень  
lg  $r_p^2 \cdot r_l$

Амфотерные

Кислотно-амфотерные

Щелочно-амфотерные

Граница амфотерности

Граница инертных электронных пар

Провал электрона