

С. А. ШАПИРО | , **М. А. ШАПИРО**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ**

**Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебника для химических техникумов**



**МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
1979**

ББК 24.4
Ш23
УДК 543(075)

Рецензент:

преподаватель Московского химико-технологического техникума
С. К. Пискарева

Шапиро С. А., Шапиро М. А.

Ш23 Аналитическая химия: Учебник для учащихся техникумов. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. школа, 1979. — 384 с., ил.
В пер. 95 к.

В учебнике излагаются основы теории аналитической химии, дается систематический обзор современных методов качественного и количественного анализа, описаны практические методы анализа неорганических веществ. Качественный анализ излагается по полумикрометоду, а количественный — по макрометоду.

В 3-м издании значительно расширен раздел, посвященный новым современным физико-химическим методам количественного анализа.

Ш 20506—113
001(01)—79 231—79 1804000000

ББК 24.4
543

Софья Абрамовна Шапиро и **Моисей Абрамович Шапиро**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Издание третье, исправленное и дополненное

Редактор В. Н. Бораненкова, Технический редактор Р. С. Родичева, Художественный редактор Т. М. Скворцова, Корректор С. К. Марченко.

ИБ № 1469

Изд. № Хим-586. Сдано в набор 18.05.78. Подп. в печать 19.12.78. Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 24 усл. печ. л. + 0,125 усл. печ. л. форз. 25,11 уч.-изд. л. + 0,26 уч.-изд. л. форз. Тираж 75 000 экз. Зак. № 461. Цена 95 коп.

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

© Издательство «Высшая школа», 1979

В книге обоснована теоретическая часть неорганического анализа при помощи главных физико-химических характеристик атомов и ионов в связи с их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Для этого в 3-м издании потребовалось расширить некоторые разделы курса общей химии: строение атома и молекул, химическую связь, связь строения атома с периодической системой элементов Д. И. Менделеева, являющейся основой классификации катионов. При этом материал не дублирует изложения этих тем в курсе неорганической химии. Теоретические вопросы излагаются в учебнике в связи с практикой химического анализа в доступной для учащихся форме.

В разделе «Реакции окисления — восстановления» дано понятие о степени окисления.

Часть вторая — «Количественный анализ» — дополнена главой «Ошибки в количественном анализе», где указана точность вычисления. Расширено число решений типовых задач, а также число задач для самостоятельного решения. В разделе «Титриметрический анализ», в главе «Метод комплексообразования» дан способ определения нормальности стандартного раствора трилона Б посредством сульфата магния и приведено определение кальция этим методом.

В третьем разделе учебника «Физико-химические методы» изложена глава «Фотоэлектроколориметры», где даны рисунки новейших колориметров и приведено определение меди этим методом. Была также дополнена глава «Краткая история развития аналитической химии». В этой главе нашли отражение работы русских и советских ученых в развитии аналитической химии как науки. Введена глава «Первая помощь при несчастных случаях».

Авторы приносят глубокую благодарность преподавателям химико-технологических и химико-механического техникумов: Московского, Березниковского, Волгоградского, Дзержинского, Ленинградского, Невинномысского, Свердловского, Харьковского и Щелковского. Преподаватели этих техникумов в отзывах о втором издании дали ценные указания, которые были учтены при подготовке третьего издания.

Авторы

§ 1. Аналитическая химия, ее задачи и значение

Задачей аналитической химии является изучение методов определения состава различных веществ. Аналитическая химия имеет два основных раздела: качественный и количественный анализы. Задачей качественного анализа является открытие элементов, иногда соединений, входящих в состав исследуемого вещества, а количественный анализ дает возможность определить количественное соотношение этих компонентов.

Методы химического анализа неорганических и органических соединений значительно отличаются друг от друга. Это объясняется тем, что неорганические вещества в водных растворах и в расплавах большей частью являются электролитами, а органические — преимущественно неэлектролитами. В настоящем учебнике рассматриваются только методы анализа неорганических веществ.

Теоретическую основу химического анализа составляет ряд физико-химических законов и прежде всего периодический закон Д. И. Менделеева, а также основные положения общей химии. Теоретическая часть и практические работы курса аналитической химии развивают химическое мышление и дают основные навыки лабораторной работы.

Химический анализ — один из важнейших способов контроля сырья, полупродуктов, готовой продукции промышленности. Развитие промышленности в целом, получение новых видов материалов неразрывны с аналитическими экспериментами. Ни одно производство не может выпускать высококачественную продукцию, если не налажен тщательный лабораторный контроль всех технологических этапов.

На XXV съезде было сказано, что для успешного решения многообразных экономических и социальных задач, стоящих перед страной, нет другого пути, кроме быстрого роста производительного труда, резкого повышения эффективности всего общественного производства. Надо добиться глубоких качественных сдвигов в структуре и техническом уровне народного хозяйства.

В этих вопросах большая роль принадлежит новой пятилетке эффективности и качества. Проблема качества охватывает все стороны хозяйственной деятельности.

Научно-исследовательская работа в области химии — получение новых химических соединений, исследование их состава, растворимости и изучение различных химических процессов — связана с использованием методов аналитической химии. Поэтому знание

методов и умение правильно выполнять основные операции качественного и количественного анализа необходимо для работающих во всех отраслях химического производства.

Аналитическая химия имеет большое значение для исследования не только в различных областях химии, но также и в ряде других наук. Изучение сложных процессов, происходящих в почве, требует применения методов количественного и качественного анализов, иногда более сложных и точных, чем в обычных химических анализах. Методы химического анализа применяются в геохимии, радиохимии, биохимии, медицине и других науках.

Аналитическая химия имеет большое значение в технике. Развитие химической технологии вызвало необходимость разработки новых методов анализа, а также расширение и углубление теории аналитической химии.

Химический анализ незаменим при исследовании полезных ископаемых, которые являются основным сырьем для многих отраслей промышленности. При исследовании руд необходимо определить не только содержание основных компонентов, но также малых количеств примесей (мышьяка, фосфора и др.), пути их переработки. Ко многим веществам производство предъявляет очень высокие требования чистоты, т. е. отсутствие следов примесей. Необходимость таких сложных исследований стимулировало развитие теории и методов аналитической химии. Ускорение темпов производства также вызывает необходимость разработки новых методов анализа, так как такие количественные химические анализы являются основой контроля химических процессов. Нельзя не отметить роль аналитической химии в связи с внедрением автоматизации в химическую промышленность, что заставляет разрабатывать новые методы экспресс-анализов.

§ 2. Краткая история развития аналитической химии

Первоначально с помощью качественного анализа распознавались свойства некоторых соединений и минералов. Количественный анализ применялся в *пробирном деле* для определения содержания благородных металлов — золота, платины, серебра — как в изделиях, так и в руде. Методы испытания благородных металлов были известны еще в древнем Египте и Греции. В IX—X вв. применялись они в Киевской Руси.

Впервые основы качественного анализа неорганических веществ в водных растворах изложил в XVII в. английский ученый Р. Бойль. Законы количественного анализа в середине XVIII в. вывел М. В. Ломоносов (1711—1765). Он впервые начал систематически применять в химических исследованиях взвешивание вступающих в реакцию веществ и продуктов реакции. В 1756 г. М. В. Ломоносов подтвердил экспериментально высказанный им ранее один из основных законов естествознания — *закон сохранения массы веществ*. Этот закон явился теоретической основой количественного анализа, а также химии как науки. В конце XVIII в.

русский акад. Т. Е. Ловиц ввел в аналитическую химию метод микрокристаллоскопии — распознавание веществ по структуре их кристаллов с помощью микроскопа. Химик и минералог В. М. Севергин в 1795 г. предложил метод количественного анализа путем сравнения интенсивности окраски цветных растворов — колориметрический метод. В начале XIX в. французский химик Ж. Гей-Люссак создал метод объемного анализа, с помощью которого неизвестные количества веществ определяют, измеряя израсходованный на взаимодействие объем раствора известной концентрации. В 1857 г. немецкий ученый Р. Бунзен разработал метод газового анализа. В 1859—1860 гг. он совместно с Г. Р. Кирхгофом предложил метод спектрального анализа для качественного и количественного исследования веществ. Большое значение в развитии всей химической науки и в том числе аналитической химии имело открытие во второй половине XIX в. Д. И. Менделеевым (1834—1907) периодического закона и создание А. М. Бутлеровым (1828—1886) теории строения в органической химии.

В 1855 г. М. А. Ильинский впервые применил в химическом анализе органическое вещество — α -нитрозо- β -нафтол. Особенно широко органические соединения в аналитической химии стали использоваться после открытия в 1905 г. Л. А. Чугаевым реакции диметилглиоксима с ионами никеля. Эта чувствительная и характерная реакция была началом нового периода в аналитической химии — периода применения комплексных соединений металлов с органическими веществами. Русский ботаник М. С. Цвет использовал для химического анализа явление адсорбции различных веществ на поверхности твердых тел, открытое в конце XVIII в. Т. Е. Ловицем. Цвет предложил в 1903 г. разделять красящие органические вещества путем избирательной адсорбции. Этот метод анализа назван хроматографией.

Развитию аналитической химии также способствовало открытие закона действия масс К. М. Гульбергом и П. Вааге в 60-х годах XIX в. и развитие теории электролитической диссоциации, предложенной С. Аррениусом (1887). В 1894 г. В. Оствальд впервые применил ионную теорию к химическому анализу. В 1910—1914 гг. Л. В. Писаржевский создал электронную теорию окислительно-восстановительных реакций.

В 1871 г. Н. А. Меншуткин выпустил первый учебник по аналитической химии, в котором он систематизировал и обобщил все достижения аналитической химии. Этим учебником пользовались многие поколения учащихся.

В первые годы Советской власти были организованы специальные аналитические лаборатории в Научно-исследовательском Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, в Институте прикладной минералогии (Институт химических реактивов), в системе Академии наук СССР были открыты Институт геохимии и Институт неорганической химии, аналитическое отделение, которое возглавлял акад. А. П. Виноградов. В 1920—1922 гг. Н. А. Тананаявым был разработан метод капельного качественного анализа, по-

лучивший распространение не только в нашей стране, но и за рубежом. И. П. Алимарин создал ряд новых методов анализа минерального сырья. Он первый в СССР ввел преподавание качественного химического анализа по полумикрометоду. Для развития микро- и полумикрохимического анализа много сделали также И. М. Коренман, А. С. Комаровский и др.

Советские ученые А. К. Бабко и И. В. Тананаев, пользуясь физико-химическим анализом, разработанным акад. Н. С. Курнаковым, изучили целый ряд аналитических реакций.

К. Б. Яцимирский, В. П. Кузнецов, А. К. Бабко, Л. М. Кульберг, Н. С. Полуэктов и другие синтезировали новые органические реагенты и изучили возможности их аналитического применения.

Успешно совершенствуются методы технического анализа. Так, А. М. Дымовым разработаны новые методы анализа черных металлов, Ю. А. Черниковым — редких металлов. Много сделано советскими учеными в области изучения методов разделения, открытия и определения редких и рассеянных элементов и их соединений. Многие из этих элементов приобрели большое значение в промышленности. Введены унифицированные методы анализа в различные области химической промышленности, которые вошли в ГОСТ.

Для изучения теоретических и практических вопросов аналитической химии в СССР созданы специальные научно-исследовательские учреждения, широкая сеть промышленных контрольно-аналитических и исследовательских лабораторий. Издаются специальные журналы. Труды советских ученых по аналитической химии представляют собой крупный вклад в мировую химическую науку.

Глава I. СТРОЕНИЕ АТОМА И МОЛЕКУЛ

§ 3. Введение

В конце XIX и в начале XX в. было доказано, что атом представляет собой сложную систему. Главные элементарные частицы атома: электрон, протон и нейтрон.

Электрон(e) — мельчайшая отрицательно заряженная частица с ничтожно малой массой. Масса электрона почти в 2000 раз меньше массы атома водорода.

Протон(p) — положительно заряженная частица, по абсолютной величине равная заряду электрона. Масса протона приблизительно равна массе углеродной единицы.

Нейтрон(n) — нейтральная элементарная частица. Масса нейтрона приблизительно равна массе протона. Атомы всех элементов состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, образующих электронные оболочки. Диаметр атома равен 10^{-10} м, а диаметр ядра 10^{-14} м, т. е. в 10 000 раз меньше диаметра атома.

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов. Сумма чисел протонов и нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется массовым числом атома. Поскольку протон и нейтрон имеют массу, очень близкую к углеродной единице, то массовое число атома приблизительно равно его атомной массе. Число протонов в ядре равно числу электронов, и поэтому атом электронейтрален. Каждое из них равно порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Ядра всех атомов данного элемента имеют одинаковый заряд, т. е. содержат одинаковое число протонов, число же нейтронов в ядрах этих атомов может быть различно. *Разновидности атомов одного и того же элемента, имеющих различное количество нейтронов в ядре, а значит и различную массу, называются изотопами.* Например, изотопы хлора ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ и ${}_{17}^{37}\text{Cl}$. Число, стоящее у символа элемента слева вверху, обозначает его массовое число, а снизу указывает на число протонов в ядре или его порядковый номер. Зависимость между атомной массой (массовым числом), порядковым номером (числом протонов) и числом нейтронов выражается формулой

$$A = Z + N,$$

где A — атомная масса; Z — порядковый номер элемента; N — число нейтронов.

Отсюда число нейтронов равно разности между атомной массой элемента и его порядковым номером в периодической системе Д. И. Менделеева.

§ 4. Строение атома и периодическая система элементов

Согласно теории Бора электроны движутся вокруг ядра по определенным орбитам без потери энергии. Переход электрона с одной орбиты на более дальнюю сопровождается поглощением квантов энергии, которая при возвращении электрона на прежнюю орбиталь выделяется в таком же количестве. Номер периода периодической системы Д. И. Менделеева соответствует количеству электронных слоев у атома данного элемента. Следовательно, атомы элементов первого периода имеют один электронный слой, второго — два и т. д.

В табл. 1 представлена схема строения атомов первых трех периодов системы Д. И. Менделеева.

Схема строения атомов первых трех периодов системы Д. И. Менделеева *

Периоды	Группы элементов							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	 H							 He
2	 Li	 Be	 B	 C	 N	 O	 F	 Ne
3	 Na	 Mg	 Al	 Si	 P	 S	 Cl	 Ar

Электронные слои изображены в виде окружностей, в центре которых находится ядро. На окружности цифрой указано количество электронов данного слоя. Из схемы видно, что во внешнем электронном слое первой группы вращается один электрон, второй группы — два электрона и т. д. Химические свойства элементов в большей мере определяются электронами внешнего слоя. Число электронов внешнего слоя для элементов главных подгрупп определяет их максимальную положительную степень окисления в соединениях. Абсолютная величина степени окисления совпадает с номером группы периодической системы, в которой находится данный элемент.

Движение электронов вокруг ядра нельзя рассматривать как механическое перемещение. Оно не укладывается в рамки классической механики и описывается квантовой механикой.

В свете квантовомеханических представлений движение электронов аналогично распространению волны и одновременно имеет сходство с движением частиц. В квантовой механике электронная орбита представляется не как определенная траектория, по которой перемещается электрон, а как электронное облако (рис. 1).

Уровень энергии, которому соответствует данная орбита, ее удаленность от ядра, форму электронного облака выражают четырьмя квантовыми числами: главным, побочным (орбитальным), магнитным и спиновым. Состояние электрона, характеризующегося этими числами, получило название атомной электронной орбитали.

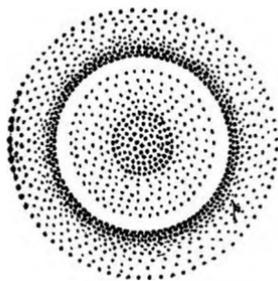


Рис. 1. Электронное облако 2 s-электрона

Главное квантовое число n характеризует общий запас энергии электрона или его энергетический уровень и может принимать значение от 1 до 7. Оно указывает на число электронных слоев (уровней) и равно номеру периода в периодической системе, в котором находится данный элемент.

Энергетические уровни обозначают цифрами 1, 2, 3, 4, ..., n или буквами K, L, M, N, O, P, Q .

Если, например, $n=3$, то электрон находится на третьем, считая от ядра, энергетическом уровне, т.е. на M -уровне.

Орбитальное квантовое число, или побочное, l определяет форму орбитали или момент количества движения электрона и принимает значения от 0 до $(n-1)$, где n — главное квантовое число; например, если $n=5$, то $l=0, 1, 2, 3$ и 4. Так, если $l=0$, то электронное облако имеет сферическую форму. При большем значении l форма электронного облака более сложная.

Для характеристики поведения атома в электрическом и магнитном поле вводится третье квантовое число — магнитное m_l . Оно принимает значение от $-l$ до $+l$, включая 0, т.е. всего $2l+1$. Например, при $l=3$ $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Каждый электрон кроме движения в поле ядра обладает еще и внутренним движением. Момент количества движения, связанный с внутренним движением электрона, называют спином m_s . Он характеризует четвертое квантовое число. Спиновое квантовое число m_s показывает вращение электрона вокруг своей оси, которое может иметь два противоположных направления: движение по часовой стрелке \uparrow и движение против часовой стрелки \downarrow . Значение спина $+1/2$ и $-1/2$ соответственно. Два электрона с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$ называются спаренными электронами, а с одинаковыми спинами $\uparrow\uparrow$ или $\downarrow\downarrow$ — неспаренными.

§ 5. Размещение электронов по энергетическим уровням и подуровням

Максимальное число электронов, которое может находиться на данном энергетическом уровне, выражается формулой

$$N = 2n^2,$$

где N — максимальное число электронов; n — номер периода или главное квантовое число.

Эта формула позволяет определить максимальное число электронов каждого уровня (слоя). Например:

Номер слоя	первый	второй	третий	четвертый
Максимальное число элект-				
тронов	$2 \cdot 1^2 = 2$	$2 \cdot 2^2 = 8$	$2 \cdot 3^2 = 18$	$2 \cdot 4^2 = 32$

Ни один из энергетических уровней не может содержать более 32 электронов. Если данный энергетический слой является внешним, то в нем может находиться максимально 8 электронов. У атома гелия на внешнем энергетическом уровне находится 2 электрона. Наличие во внешнем электронном слое восьми электронов придает атому особую устойчивость. Атомы инертных газов, имеющие во внешнем слое восемь электронов, лишь с большим трудом вступают в химические реакции. Максимальное число электронов на 2-м от края уровне равно 18 электронам, а на 3-м от края уровне — 32 электронам.

Элементы *главных* подгрупп всех групп имеют во внешнем электронном слое такое число электронов, которое равно номеру группы, к которой принадлежит этот элемент. Таким образом, у элементов главной подгруппы всех групп во внешнем электронном уровне находятся валентные электроны, т. е. электроны, которые он может отдать. Например, кальций находится в главной подгруппе второй группы периодической системы, следовательно, у атома кальция во внешнем электронном слое два электрона, т. е. кальций двухвалентен.

У атомов элементов *побочных* подгрупп во внешнем электронном слое 2 электрона, исключение составляют атомы меди, серебра, золота, хрома и некоторых других элементов, которые во внешнем электронном слое имеют один электрон, а остальные валентные электроны исходятся на предыдущем уровне.

Как показали исследования, электроны каждого энергетического уровня группируются в подуровни, отличающиеся различным моментом количества движения, т. е. различным орбитальным числом l . Число подуровней равно номеру уровня. Подуровни обозначаются латинскими буквами s , p , d и f : s — первый, т. е. ближайший к ядру подуровень; p — второй; d — третий; f — четвертый. Больше четырех подуровней не бывает. Первому энергетическому уровню соответствует один подуровень s . На втором энергетическом уровне имеется два подуровня: s и p , на третьем уровне — три подуровня: s , p , d и на четвертом — четыре подуров-

ня: s , p , d и f . Максимальное количество электронов, размещающихся на каждом подуровне, равно: на подуровне s — 2 электрона (s^2), на p — 6 электронов (p^6), на d — 10 электронов (d^{10}), на f — 14 электронов (f^{14}).

В табл. 2 приведено максимальное число электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях.

Таблица 2

Максимальное число электронов на атомных энергетических уровнях и подуровнях

Уровень	Подуровень	Максимальное число электронов на подуровне	Максимальное число электронов на уровне
Первый	1 s	$s = 2$	2
Второй	2 s	$s = 2$	8
	2 p	$p = 6$	
Третий	3 s	$s = 2$	18
	3 p	$p = 6$	
	3 d	$d = 10$	
Четвертый	4 s	$s = 2$	32
	4 p	$p = 6$	
	4 d	$d = 10$	
	4 f	$f = 14$	

§ 6. Электронные формулы атомов и схемы

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням записывается в виде так называемых электронных формул. В электронных формулах буквами s , p , d , f обозначают энергетические подуровни электронов, цифры впереди букв указывают энергетический уровень, в котором находится данный электрон, а индекс вверху справа — число электронов на данном подуровне. Например, $3p^6$ означает, что 6 электронов располагаются на p -подуровне третьего уровня.

Чтобы составить электронную формулу атома любого элемента, достаточно знать порядковый номер данного элемента в периодической системе элементов и выполнить требования основных положений, определяющих распределение электронов в атоме. Например, нужно составить электронную формулу атома железа ${}_{26}\text{Fe}$. Из периодической системы определяем порядковый номер (число электронов) и номер периода, в котором находится этот элемент. Порядковый номер атома железа 26 и находится он в четвертом периоде. Следовательно, электронная формула железа $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

В сокращенных формулах, выражающих распределение электронов в атоме, указывают лишь число электронов в каждом электронном слое. Так, для железа сокращенная формула ${}_{26}\text{Fe}$ —2.8.14.2.

§ 7. Химическая связь и строение молекул

При взаимодействии атомов между ними возникает химическая связь, в результате которой могут образовываться молекулы, ионы или кристаллы. Теория строения атомов объясняет механизм образования молекул и природу химической связи. Важнейшими видами химической связи являются: ионная (электровалентная), ковалентная (атомная), донорно-акцепторная, водородная и металлическая. В данном учебном пособии рассматриваются ионная и ковалентная связи.

Ионная связь. Для объяснения химической связи между атомами в молекулах солей, оксидов и гидроксидов наиболее пригодной является теория, в основу которой положено представление об ионной связи. Согласно этой теории самой устойчивой электронной конфигурацией атома является такая, при которой во внешнем электронном слое находится восемь или два электрона. Эту устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию имеют атомы инертных газов (у гелия два электрона). Из-за особой устойчивости внешних электронных слоев инертные газы и получили свое название. Они лишь в исключительных условиях могут образовывать соединения, да и то неустойчивые.

Разные атомы имеют неодинаковое число электронов во внешнем электронном слое, число их изменяется от 1 до 8. При химической реакции атомы стремятся приобрести восьмиэлектронную конфигурацию. Это достигается или путем отдачи электронов внешнего слоя другим атомам, или присоединением электронов за счет атомов других элементов. Атомы, отдавшие электроны, приобретают положительный заряд и становятся положительными ионами (катионами), а атомы, присоединившие электроны, — отрицательными (анионами). Разноименно заряженные ионы удерживаются друг около друга силами электростатического притяжения, образуя молекулы химического соединения.

Рассмотрим образование молекул хлорида натрия. Так как атом натрия во внешнем электронном слое имеет только один электрон, то он, встретившись с атомом хлора, у которого во внешнем слое семь электронов, отдает «лишний» электрон атому хлора и становится положительно заряженным ионом (катионом). Во внешнем слое у иона натрия 8 электронов, и он приобретает устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию ближайшего инертного газа неона. Атом хлора, получив электрон, становится отрицательным ионом (анионом) и приобретает устойчивую конфигурацию инертного газа аргона. Разноименные ионы натрия и хлора, возникшие в результате перехода электрона от атома натрия к атому хлора, взаимно притягиваются друг к другу и образуют молекулу поваренной соли NaCl . Происходящие процессы можно выразить уравнением

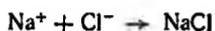
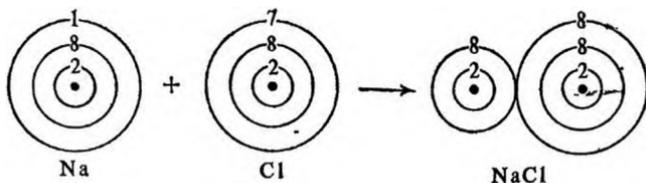


Схема образования молекулы NaCl имеет следующий вид:

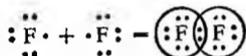


Такая связь, которая осуществляется за счет отдачи электронов одними атомами и присоединения их другими, называется ионной связью, а полученные соединения — соединения с ионной связью (электролиты). Ионные соединения образуются, когда реакция происходит между элементами, резко отличающимися по своим химическим свойствам, например типичный металл с типичным неметаллом. Чем более удалены один от другого элементы в периодической системе, тем в большей степени проявляется в их соединениях ионная связь.

Степень окисления элемента, отдающего электрон внешнего слоя, является положительной и определяется числом отданных электронов. Степень окисления элемента, присоединяющего электроны, является отрицательной и определяется числом присоединенных электронов.

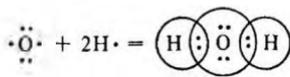
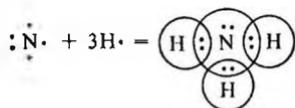
Ковалентная связь. В основе теории ковалентной связи, как и в теории ионной связи, лежит представление об особой устойчивости атома, имеющего во внешнем электронном слое конфигурацию из восьми электронов. Отличие ковалентной связи от ионной состоит в том, что при образовании ковалентной связи атомы приобретают устойчивую конфигурацию не путем отдачи или приобретения электронов, а посредством образования одной или нескольких *общих электронных пар*. В создании электронной пары принимают участие оба атома, отдавая на ее образование по одному электрону. Эти электроны принадлежат к внешним электронным слоям обоих атомов одновременно, дополняя число их электронов до восьми (для водорода до двух).

Если число электронов во внешнем электронном слое атома обозначать точками вокруг символа элемента, то образование ковалентной связи в молекуле водорода, азота и фтора схематически можно представить следующим образом:



В атоме фтора во внешнем слое находится семь электронов. Для образования молекулы фтора F_2 каждый из атомов фтора отдает по одному электрону на образование общей электронной пары, вследствие чего оба атома в молекуле фтора приобретают электронную конфигурацию ближайшего инертного газа — неона. Атомы азота, имеющие во внешнем слое по пять электронов, при соединении в молекулу образуют три общие электронные пары. И в этом случае атомы в молекуле приобретают устойчивую восьмизлектронную оболочку.

Примерами более сложных соединений с ковалентной связью между атомами могут служить вода и аммиак:



В молекуле воды каждый из атомов водорода связан с атомом кислорода парой общих электронов. При этом у кислорода получается во внешнем слое восьмизлектронная конфигурация, а у обоих атомов водорода появляется устойчивый двухэлектронный слой. Подобное электронное строение имеют атомы водорода в аммиаке, а связанный с ними атом азота во внешнем слое имеет восемь электронов.

Степень окисления элемента в молекуле с ковалентной связью равна числу общих электронных пар. Так, в молекуле аммиака атом азота образует с атомами водорода три общие электронные пары, следовательно, валентность азота равна трем.

Различают два типа ковалентной связи: полярную и неполярную. Если двухатомная молекула состоит из двух одинаковых элементов, например H_2 , O_2 , N_2 и др., то каждая общая пара электронов распределяется симметрично относительно ядер общих атомов. Такая связь называется *неполярной* (атомной). Если же двухатомная молекула состоит из атомов различных элементов, то общая электронная пара смещена в сторону одного из атомов. В таких случаях ковалентная связь называется *полярной*. Примером полярной связи может служить молекула хлористого водорода HCl . При образовании этой молекулы электронная пара смещается в сторону хлора, так как хлор более электроотрицателен, чем водород. Полярную связь можно рассматривать как промежуточную между ионной и ковалентной. В определенных условиях полярная связь может перейти в ионную, т. е. пара электронов настолько будет смещена к одному из атомов, что в итоге перейдет к нему полностью. В самом деле, хлористый водород, будучи растворимым в воде, диссоциирует на ионы H^+ и Cl^- . Электронные пары полностью переходят к атому хлора.

Вопросы

1. Дайте характеристику электрона, протона и нейтрона (заряд, масса).
2. Что называется изотопом? Как его обозначают? Дайте пример.
3. Какими четырьмя квантовыми числами характеризуется состояние электрона в атоме?
4. Укажите число подуровней в каждом энергетическом уровне. Как обозначают различные подуровни?
5. Укажите максимальное число электронов на каждом подуровне и на каждом из четырех первых энергетических уровней.
6. Сформулируйте принцип Паули.
7. Составьте электронные формулы для атомов следующих элементов: хлора, рубидия, серебра и олова.
8. Нарисуйте схемы распределения электронов по энергетическим (квантовым) ячейкам в атомах: а) кислорода; б) азота; в) хлора; г) марганца; д) железа.

Часть первая

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Глава II. ПОНЯТИЕ О КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

§ 8. Общие понятия о растворах и растворимости

Совокупность веществ, принимающих участие в данном физико-химическом процессе, называется системой. Система называется *гомогенной* (однородной), если составляющие ее части с различными свойствами не отделены поверхностью раздела. Примером гомогенной системы является смесь газов (воздуха) и ненасыщенный раствор (раствор сахара).

Гетерогенная (неоднородная) система состоит из одного, двух или нескольких веществ с различными свойствами, отделенных друг от друга поверхностью раздела. Примером гетерогенной системы является насыщенный раствор и выпавший из него осадок. Две несмешивающиеся жидкости (вода — керосин) также образуют гетерогенную систему.

Гомогенная часть системы называется *фазой*. Фаза — агрегатное состояние вещества; она может быть газообразной, жидкой и твердой. Так, лед, вода и пар представляют собой трехфазную гетерогенную систему.

Ненасыщенный раствор — гомогенная смесь двух или нескольких химических соединений. Составные части раствора называются компонентами. Следовательно, раствор — однофазная (гомогенная) система, состоящая из нескольких компонентов. Компонентами раствора являются растворитель (среда) и растворенное вещество, которое равномерно распределено в растворителе в виде молекул или ионов. *Растворителем* обычно считают вещество, которое находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор. Например, растворитель — вода, растворенное вещество — сахар. Если вещества, составляющие раствор, имеют одинаковое агрегатное состояние (спирт — вода), то растворителем называют вещество, которое присутствует в большем количестве.

Растворение. При растворении в жидкости твердого вещества, например сахара, отдельные молекулы этого вещества отрываются от поверхности кристалла и вследствие диффузии распределяются по всему объему растворителя.

Некоторые явления, наблюдаемые при растворении, свидетельствуют о химическом взаимодействии растворенного вещества с растворителем: при растворении всегда выделяется или поглощается теплота и происходит изменение объема. Так, при растворении в воде едкого натра выделяется большое количество теплоты. При растворении одного объема спирта в одном объеме воды получаемый раствор занимает не два объема, а меньше. Следовательно, растворение надо рассматривать не как физический, а как физико-химический процесс, состоящий в образовании более или менее прочных соединений частиц растворителя и растворенного вещества *. Эти соединения называются сольватами, а в частном случае, когда растворитель вода,— гидратами.

Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и смесями. С одной стороны, растворы, как и химические соединения, однородны; образование растворов сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, что свидетельствует о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. С другой стороны, в растворах нет стехиометрического соотношения между растворенным веществом и растворителем, т. е. растворы не подчиняются закону постоянства состава; они, как и смеси, могут быть разделены физическими способами на составные части.

Большинство гидратов и сольватов — непрочные соединения, легко разлагающиеся при выделении. Однако сольваты (гидраты) могут быть и прочными соединениями, которые легко выделить из раствора при кристаллизации. Кристаллы вещества, содержащие молекулы воды, называются *кристаллогидратами*, а вода, входящая в состав кристаллогидрата, — *кристаллизационной*. Кристаллогидратами являются, например, следующие соединения: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т. п.

Растворимость. Каждое вещество при данной температуре характеризуется определенной растворимостью в воде и других растворителях (спирт, бензол, сероуглерод и др.). В воде могут растворяться твердые вещества (сахар, поваренная соль), жидкости (спирт) и газообразные вещества (аммиак, хлористый водород). По способности растворяться в воде вещества делят на: 1) хорошо растворимые (едкий натр, сахар), 2) малорастворимые (гипс, бертолетова соль) и 3) практически нерастворимые (сульфид меди). Практически нерастворимые вещества часто называют нерастворимыми, хотя абсолютно нерастворимых веществ нет. «Нерастворимыми» обычно называют такие вещества, растворимость которых чрезвычайно мала (1 вес. ч. вещества растворяется в 10 000 частей растворителя).

Мерой растворимости вещества служит концентрация его насыщенного раствора при данной температуре. Количественно

* Основы химической теории растворов впервые в 1887 г. были высказаны великим русским ученым Д. И. Менделеевым.

растворимость принято выражать числом граммов вещества, которое при данной температуре можно растворить в 100 г растворителя. Это число называется *коэффициентом растворимости* или *растворимостью вещества*. Например, растворимость NaCl в воде при 20°C равна 36,0 г. Если при этой температуре в указанный раствор добавить еще некоторое количество NaCl, то добавленный избыток не растворится и останется в виде осадка. Такой раствор называется *насыщенным*.

Иногда растворимость выражают числом молей вещества в 1 л раствора (молярная растворимость). Чтобы растворимость, указанную в граммах, выразить в молях, нужно число граммов вещества, находящегося в 1 л раствора при данной температуре, разделить на величину одного моля этого вещества. Например, в 1 л насыщенного раствора содержится 360 г NaCl, 1 моль NaCl равен 58,4 г. Поэтому растворимость, выраженная в молях, равна $360 : 58,4 = 6,17$ моль/л.

По растворимости, выраженной в молях, можно вычислить растворимость в граммах. Для этого значение одного моля данного вещества следует умножить на число молей, находящихся в 1 л раствора. Например, растворимость PbCl₂ при 20°C равна 0,035 моль/л; 1 моль PbCl₂ равен 278,1 г. Следовательно, растворимость PbCl₂, выраженная в граммах на 1 л раствора, равна $278,1 \cdot 0,035 = 9,73$ г/л.

Раствор, содержащий растворимое вещество в меньшем количестве, чем его содержится в насыщенном растворе (меньше, чем его растворимость), называется *ненасыщенным*.

Пересыщенный раствор — раствор, в котором растворено количество вещества большее, чем его растворимость. Пересыщенные растворы весьма неустойчивы. Они способны существовать только в отсутствие твердой фазы растворенного вещества. Если в пересыщенный раствор бросить кристаллик того же вещества, которое в нем растворено, то тотчас же вокруг него начнут расти новые кристаллы, и выпадение кристаллов будет продолжаться до тех пор, пока раствор не станет насыщенным. Вызвать кристаллизацию пересыщенного раствора можно также встряхиванием его или трением стеклянной палочкой о внутренние стенки стеклянного сосуда с раствором.

Говоря о растворимости вещества, всегда нужно указывать температуру. Растворимость твердых веществ с повышением температуры большей частью увеличивается. Если получить насыщенный раствор при высокой температуре, а потом этот раствор охладить, то из него начнут выделяться кристаллы вещества.

Выпадение вещества из раствора при понижении температуры называется *кристаллизацией*. В результате кристаллизации получается более чистое вещество, даже если в растворе и содержатся примеси. Это связано с тем, что примеси не выпадают в осадок, так как раствор по отношению к ним не является насыщенным. На этом основан метод очистки твердого вещества, называемый *перекристаллизацией*.

7. Что такое растворитель? Растворенное вещество?
8. Чем отличается раствор от химических соединений?
9. Что такое сольваты? Гидраты?
10. Что такое кристаллогидрат? Кристаллизационная вода?
11. Какие растворы называются насыщенными, ненасыщенными и пересыщенными?
12. Что наблюдается при внесении твердого вещества в его насыщенный, ненасыщенный и пересыщенный растворы?
13. Как изменяется растворимость большинства твердых веществ с повышением температуры?
14. Какой процесс называется перекристаллизацией?
15. Определить растворимость вещества, если в 42,34 г насыщенного раствора содержится 7,28 г растворенного вещества.

Ответ: 20,72 г.

16. Сколько выделится хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из его раствора, насыщенного при 100°C и охлажденного до 0°C , если было взято 200 мл воды? Растворимость $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 100°C равна 58,8 г, а при 0°C 31,6.

Ответ: 54,4 г.

17. Растворимость KI при 40°C равна 160 г, а при 0°C — 127,5 г. Какое количество перекристаллизованной соли было получено, если 780 г насыщенного раствора KI при 40°C охладить до 0°C ?

Ответ: 97,5 г.

18. При охлаждении насыщенного при 100°C раствора до 20°C выкристаллизовалось 112 г соли. Сколько было взято воды и соли для перекристаллизации, если растворимость соли при 100°C равна 52,7 г и при 20°C составляет 7,8 г.

Ответ: 250 г воды и 131,75 г соли.

§ 9. Способы выражения концентрации растворов

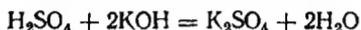
Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащегося в единице объема, или массы раствора или растворителя.

Концентрацию растворов выражают количеством граммов вещества в 100 г растворителя или в 100 г раствора числом молей или грамм-атомов вещества в 1000 мл раствора или 1000 мл растворителя. Грамм-молекулой (моль) вещества называют количество его в граммах, численно равное молекулярной массе этого вещества. Грамм-атом — количество граммов вещества, численно равное его атомной массе. Например, грамм-молекула (моль) H_2SO_4 равна 98 г, грамм-атом (г-атом) Fe равен 55,85 г.

Широко распространена в аналитической химии и другая единица: грамм-эквивалент (г-эquiv). Грамм-эквивалентом называется количество граммов вещества, химически эквивалентное (соответствующее) 1 грамм-атому (или грамм-иону) водорода в данной реакции*. Значение 1 моля данного соединения — величина постоянная, а грамм-эквивалент одного и того же вещества не является величиной постоянной, так как определяется той реакцией, в которой участвует это вещество. Например, взаимодействие серной кислоты со щелочью может идти так:



или



* Грамм-эквивалент окислителя и восстановителя см. на с. 299.

В первой реакции 1 молекула кислоты реагирует с 1 молекулой NaOH, т. е. 1 молекула кислоты эквивалентна 1 эквиваленту водорода или 1 эквиваленту щелочи. Поэтому эквивалент H_2SO_4 равен ее молекулярной массе:

$$Э_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{1} = M_{H_2SO_4} = 98.$$

Грамм-эквивалент H_2SO_4 в этой реакции равен 98 г.

Во второй реакции 1 молекула кислоты соответствует 2 эквивалентам водорода (или 2 эквивалентам щелочи). Поэтому

$$Э_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49.$$

Грамм-эквивалент H_2SO_4 в этой реакции равен 49 г.

Очевидно, для нахождения грамм-эквивалента того или иного вещества в данной реакции нужно составить уравнение реакции и затем рассчитать значение грамм-эквивалента.

Точные концентрации растворов могут быть процентными (весовыми или объемными), молярными, нормальными и моляльными.

Весовая процентная концентрация — количество граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 г раствора. Например, 8%-ный раствор NaOH — это значит, что в 100 г раствора содержится 8 г NaOH и 92 г H_2O .

Объемная процентная концентрация — количество объемов растворенного вещества в 100 объемах раствора. Например, указано, что растворимость водорода равна 0,0215 об.%; это означает, что в 100 л раствора содержится 0,0215 л, или 21,5 мл, водорода.

Молярная концентрация, или молярность, раствора выражается числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется одномолярным раствором и обозначается 1 М, двумолярным — 2 М, децимолярный — 0,1 М, сантимольярный — 0,01 М и т. д. Размерность молярных растворов — моль/л.

Нормальная концентрация, или нормальность, раствора выражается числом грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Раствор, в 1 л которого содержится 1 г-эquiv растворенного вещества, называется однонормальным (1 н.), 2 г-эquiv — дунормальным (2 н.), 0,1 г-эquiv — децинормальным (0,1 н.), 0,01 г-эquiv — санинормальным (0,01 н.) и т. д. Например, в 1 л однонормального раствора H_2SO_4 содержится 49 г/л. Размерность нормальных растворов — г-эquiv/л.

Моляльная концентрация, или моляльность, раствора выражается числом молей растворенного вещества в 1000 г (или в 1 кг) растворителя. Например, одномоляльный водный раствор NaOH содержит 40 г NaOH в 1000 г (1 кг) воды. Если в 1000 г воды содержится 20 г NaOH, то такой раствор называется полумоляльным. Размерность моляльных растворов — моль/1000 г или моль/кг.

Иногда концентрацию раствора выражают через его плотность. Определенной плотности раствора чистого вещества при данной температуре соответствует определенное (известное) содержание вещества в нем. Например, раствор серной кислоты пл. $1,170 \text{ г/см}^3$ при 20°C содержит 24% H_2SO_4 . Для определения концентрации раствора по его плотности пользуются справочными таблицами (см. приложение 13). Зная плотность раствора, по справочнику находят процентное содержание растворенного вещества в нем и вычисляют концентрацию раствора в удобных для данного случая единицах.

Пример 1. Вычислить молярность, нормальность и моляльность водного раствора H_2SO_4 , плотность которого при 20°C равна $1,303 \text{ г/см}^3$.

Решение. По справочной таблице находим, что такой раствор содержит 40% H_2SO_4 ; 1 л этого раствора весит 1303 г ($1,303 \cdot 1000$). Для вычисления содержания H_2SO_4 составляем пропорцию и находим значение x :

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г раствора содержат } 40 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 1303 \text{ » } \text{ » } \text{ » } \text{ » } x \text{ » } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = \frac{1303 \cdot 40}{100} = 521,20 \text{ г/л.}$$

Одномолярный раствор содержит 98,04 г/л H_2SO_4 , однонормальный раствор содержит 49 г/л H_2SO_4 . Для определения молярности составляем пропорцию и находим значение x :

$$\begin{array}{l} 1 \text{ М раствор содержит } 98,04 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ x \text{ » } \text{ » } \text{ » } 521,2 \text{ » } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = \frac{521,2}{98,04} = 5,32 \text{ М.}$$

Для определения нормальности составляем пропорцию и находим значение x :

$$\begin{array}{l} 1 \text{ н. раствор содержит } 40 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ x \text{ » } \text{ » } \text{ » } 521,04 \text{ » } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = \frac{521,04}{49} = 10,64 \text{ н.}$$

Для вычисления моляльности раствора нужно вычислить число граммов H_2SO_4 в 1000 г воды (растворителя). Поскольку дан 40%-ный раствор, 40 г H_2SO_4 содержится в 60 г воды. Отсюда составляем пропорцию и находим значение x :

$$\begin{array}{l} 60 \text{ г воды содержат } 40 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 1000 \text{ » } \text{ » } \text{ » } x \text{ » } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = \frac{40 \cdot 1000}{60} = 666,7 \text{ г/кг.}$$

Так как 1 моль H_2SO_4 равен 98 г и в 1000 г (1 кг) раствора содержится 666,7 г H_2SO_4 , то моляльность раствора равна: $666,7/98 = 6,8$ моль/кг.

На практике часто указывают приблизительную концентрацию раствора, пользуясь терминами «концентрированный раствор» и «разбавленный раствор».

Концентрированный раствор — раствор с высоким содержанием растворенного вещества (например, 120 г KNO_3 в 100 г растворителя). Понятие «насыщенный раствор» следует отличать от понятия «концентрированный раствор».

Разбавленный раствор — раствор, в котором содержание растворенного вещества мало по сравнению с количеством растворителя (например, раствор 1 г/л NaCl).

Пример 2. Рассчитать нормальность соляной кислоты, плотность которой равна 1,10.

Решение. По плотности раствора определяем его процентную концентрацию (см. приложение 13). Раствор 20%-ный. Нормальность раствора определя-

ется числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в литре раствора. Литр раствора весит 1100 г (1000·1,1).

Вычислим количество граммов хлористого водорода, содержащееся в литре раствора:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г раствора содержится } 20 \text{ г HCl} \\ \text{» } 1100 \text{ » » » } x \text{ » HCl} \end{array} \quad x = \frac{1100 \cdot 20}{100} = 220 \text{ г.}$$

1 г-экв HCl равен 36,5 г. Рассчитаем число грамм-эквивалентов HCl в 220 г.:
 $220:36,5 = 6,0$ г-экв.

Раствор 6,0 н.

Пример 3. Определить молярность 2,37%-ного раствора перманганата калия (плотность принять равной единице).

Решение. Молярность раствора выражается числом молей растворенного вещества в литре раствора. 1 л раствора весит 1000 г (пл. 1,0). Вычислим массу перманганата калия в литре раствора:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г раствора содержится } 2,37 \text{ г KMnO}_4 \\ \text{» } 1000 \text{ » » » } x \text{ » KMnO}_4 \end{array} \quad x = \frac{1000 \cdot 2,37}{100} = 23,7 \text{ г.}$$

Рассчитаем, сколько грамм-молей составляет 23,7 г, зная, что грамм-моль $\text{KMnO}_4 = 158$ г:

$$23,7:158 = 0,15 \text{ г-моля.}$$

Следовательно, раствор 0,15 М.

Пример 4. Сколько миллилитров 74%-ной серной кислоты (пл. 1,664 г/см³) потребуется для приготовления 250 г 20%-ного раствора H_2SO_4 ?

Решение. Определяем количество граммов H_2SO_4 , содержащееся в 250 г 20%-ного раствора:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г } 20\% \text{-ного раствора содержится } 20 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \\ \text{» } 250 \text{ » » » } x \text{ » H}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = \frac{250 \cdot 20}{100} = 50 \text{ г.}$$

Рассчитаем, сколько граммов 74%-ного раствора серной кислоты необходимо взять для приготовления 250 г 20%-ного раствора:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г } 74\% \text{-ного раствора содержится } 74 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \\ \text{» } x \text{ » » » } 50 \text{ » H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

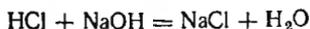
$$x = \frac{100 \cdot 50}{74} = 67,6 \text{ г раствора.}$$

Для перехода от массы к объему можно пользоваться формулой $v = P/d$, где v , P и d — соответственно объем, масса и плотность раствора. Следовательно, 67,6 г раствора составляет

$$\frac{67,6}{1,664} = 40 \text{ мл.}$$

Пример 5. К 50 мл 10%-ной соляной кислоты (пл. 1,047) прибавили 60 мл 8%-ного раствора едкого натра (пл. 1,109). Установить, какова будет реакция полученного раствора, какое вещество и в каком количестве будет в избытке.

Решение. Напишем уравнение реакции нейтрализации:



Грамм-моль HCl = 36,5 г; грамм-моль NaOH = 40 г. Вычислим количество HCl и NaOH, взятые для реакции. 50 мл раствора соляной кислоты весят 52,35 г (50·1,047):

в 100 г раствора содержится 10 г HCl
 » 52,35 » » » x » HCl

$$x = \frac{52,35 \cdot 10}{100} = 5,235.$$

60 г раствора NaOH весят 66,54 г (60 · 1,109):

в 100 г раствора содержится 8 г NaOH
 » 66,54 » » » x » NaOH

$$x = \frac{66,54 \cdot 8}{100} = 5,323 \text{ г.}$$

Следовательно, в растворе имеется 5,235 г HCl и 5,323 г NaOH. Среда будет кислой или щелочной в зависимости от того, NaOH или HCl останется непрореагировавшим.

По уравнению реакции нейтрализации

36,5 г HCl реагируют с 40 г NaOH
 5,235 » HCl » » x » NaOH

$$x = \frac{5,235 \cdot 40}{36,5} = 5,737 \text{ г.}$$

Таким образом, для полной нейтрализации кислоты необходимо 5,737 г NaOH, а в растворе имеется 5,323 г. Следовательно, щелочи NaOH недостаток, а HCl избыток, т. е. среда кислая.

Вычислим, какое количество HCl останется непрореагировавшим:

40 г NaOH реагирует с 36,5 г HCl
 5,323 » NaOH » » x » HCl

$$x = \frac{5,323 \cdot 36,5}{40} = 4,857 \text{ HCl.}$$

В растворе имеется 5,235 г HCl. Следовательно, останется непрореагировавшим 5,235 г—4,857 г=0,378 г HCl.

Пример 6. В 80 г воды растворено 4 г соли. Определить процентную концентрацию раствора и растворимость этой соли.

Решение. Находим массу раствора: $80 + 4 = 84$ г.

1. Определение процентной концентрации:

в 84 г раствора содержится 4 г растворенного вещества
 » 100 » » » x » » »

$$x = \frac{4 \cdot 100}{84} = 4,75\%.$$

2. Определение растворимости соли:

80 г воды растворяют 4 г соли
 100 » » » x » »

$$x = \frac{4 \cdot 100}{80} = 5 \text{ г.}$$

Вопросы и задачи

1. Что такое концентрация раствора?
2. Как можно выразить концентрацию раствора?
3. Какие растворы называются молярными и моляльными?
4. Что значит выразить концентрацию раствора в весовых и объемных процентах?
5. Однакова ли плотность растворов соляной кислоты различных концентраций?
6. Какие растворы называются концентрированными, какие — разбавленными?
7. Всякий ли насыщенный раствор является концентрированным раствором?
8. Может ли насыщенный раствор быть разбавленным раствором?
9. Вычислить молярность и нормальность серной кислоты, процентная концентрация которой равна 62%, а пл. 1,520 г/см³.

Ответ: 9,6 М; 19,2 н.

10. Вычислить процентную концентрацию 2 н. раствора едкого натра, плотность которого равна 1,087 г/см³.

Ответ: 7,36%.

11. К 50 мл раствора, содержащего 10 г едкого натра, прибавили 50 мл раствора, содержащего 10 г едкого кали, затем смесь разбавили водой до объема 0,5 л. Вычислить нормальность раствора смеси: а) до разбавления и б) после разбавления.

Ответ: а) 4,285 н.; б) 0,857 н.

12. Какова будет процентная и молярная концентрация кислоты, если к 40 мл 96%-ной азотной кислоты (пл. 1,475 г/см³) прилили 30 мл 48%-ной азотной кислоты (пл. 1,298 г/см³)?

Ответ: 77,08%.

13. Вычислить концентрацию 49%-ного раствора H₂SO₄ (пл. 1,386 г/см³) в г/л раствора, молярность, нормальность и моляльность.

Ответ: 679,1 г/л; 6,93 М;
13,86 н.; 9,8 моль/кг.

14. Какое количество CuSO₄·5H₂O нужно добавить к 150 мл воды, чтобы получить 5%-ный раствор в пересчете на безводную соль?

Ответ: 12,72 г CuSO₄.

15. К 100 мл 10%-ного раствора едкого натра прибавили столько же соляной кислоты той же концентрации. Какую реакцию на индикатор будет иметь раствор, полученный после реакции?

16. Насыщенный раствор медного купороса содержит при 0°C 12,9% CuSO₄. Сколько граммов кристаллогидрата CuSO₄·5H₂O можно получить из 500 г такого раствора?

Ответ: 100,00 г.

17. Растворимость PbCl₂ при 20°C равна 9,73 г. Вычислить растворимость в моль/л.

Ответ: 0,035 моль/л.

18. При выпаривании 16%-ного раствора едкого натра из каждого килограмма раствора удалено 200 г воды. Каково процентное содержание едкого натра в растворе после выпаривания?

Ответ: 20%.

Глава III. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 10. Общие понятия о скорости химической реакции

Каждая химическая реакция протекает в течение некоторого большого или малого промежутка времени и имеет большую или меньшую скорость. *Скорость реакции характеризуется количеством вещества, вступившего в реакцию в единицу времени, или изменением концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени.* При этом безразлично, о каком из участвующих в реакции веществ идет речь, все они связаны между собой уравнением реакции, а потому по изменению концентрации одного из реагирующих веществ можно судить о соответствующих изменениях концентраций всех остальных веществ. При указании скорости реакции концентрацию принято выражать числом грамм-молекул вещества в 1 л, а время — в секундах или минутах. Следовательно, размерность скорости — моль/л или моль/мин·л. Например, если скорость реакции 0,3 моль/мин·л, это значит, что за данную единицу времени концентрация реагирующего вещества в 1 л уменьшилась на 0,3 моль.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, от их концентрации, температуры и катализатора.

§ 11. Закон действия масс

Химическая реакция протекает только при столкновении молекул реагирующих веществ. Чем больше концентрация участвующих в реакции веществ, т. е. чем большее число молекул или частиц реагирующих веществ находится в единице объема, тем чаще будут происходить столкновения между молекулами или частицами этих веществ и тем больше веществ успеет вступить в реакцию в единицу времени. Следовательно, больше будет скорость реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: *скорость химической реакции при данной температуре прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ*. Например, для реакции $A + B = C + D$ скорость реакции пропорциональна произведению концентрации веществ A и B . Обозначив скорость данной реакции через v , молярные концентрации реагирующих веществ через $[A]$ и $[B]$, коэффициент пропорциональности через K , можно выразить закон действия масс уравнением

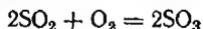
$$v = K [A] [B]. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности K называется *константой скорости* данной реакции. Значение константы скорости зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от концентрации. Для каждой реакции при данной температуре константа скорости есть величина постоянная, и, следовательно, с ее помощью можно сравнивать скорости различных реакций. Из уравнения (1) следует, что численно константа скорости реакции равна скорости данной реакции, когда концентрация каждого из реагирующих веществ равна 1 моль/л. Например, для возникновения реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ должны одновременно столкнуться две молекулы NO и одна молекула кислорода. Поэтому скорость реакции можно выразить уравнением

$$v = K [NO] [NO] [O_2] = K [NO]^2 [O_2].$$

Пример 1. Вычислить, как изменится скорость реакции между сернистым ангидридом и кислородом, если концентрацию SO_2 увеличить в 3 раза.

Решение. Реакция протекает по уравнению



Скорость этой реакции равна $v_1 = K [SO_2]^2 [O_2]$. После увеличения концентрации SO_2 в 3 раза концентрация SO_2 будет $[3SO_2]$, а скорость реакции $v_2 = K [3SO_2]^2 [O_2] = 9K [SO_2]^2 [O_2]$. Следовательно, скорость реакции увеличивается в 9 раз, так как

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{9K [SO_2]^2 [O_2]}{K [SO_2]^2 [O_2]} = 9.$$

Для реакции



скорость равна

$$v = K [A]^m [B]^n.$$

С повышением температуры скорость реакции значительно увеличивается. Существует правило, согласно которому повышение температуры на 10° вызывает увеличение скорости реакции примерно в 2—4 раза. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10° , называется температурным коэффициентом скорости (γ). Математическая зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где v_2 и v_1 — скорости реакции соответственно при температуре t_2 и t_1 .

Вопросы

1. В каких единицах измеряется скорость химической реакции?
2. От каких факторов зависит скорость реакции?
3. Указать зависимость скорости реакции от концентрации.
4. Сформулировать закон действия масс.
5. Указать зависимость скорости реакции от температуры.

§ 12. Химическое равновесие. Константа химического равновесия

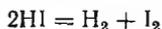
Некоторые химические реакции протекают таким образом, что взятые вещества полностью превращаются в продукты реакции — как говорят, реакция идет до конца. Такие реакции называются *необратимыми*. Примером необратимой реакции может служить реакция разложения перекиси водорода:



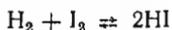
Большинство же химических реакций не заканчивается полностью, так как полученные в результате реакции продукты взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ. Такие реакции называются *обратимыми*. Например, при взаимодействии паров иода с водородом при 300°C образуется иодистый водород:



Однако при 300°C иодистый водород разлагается:



Обе реакции можно выразить одним общим уравнением, заменив знак равенства знаком обратимости:

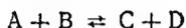


Реакция между исходными веществами называется *прямой* реакцией, и скорость ее зависит от концентрации исходных веществ. Химическая реакция между продуктами называется *обратной* реакцией, и скорость ее зависит от концентрации полученных ве-

ществ. В начале обратимого процесса скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной равна нулю. По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, так как концентрация взятых веществ уменьшается, а скорость обратной реакции увеличивается, поскольку увеличивается концентрация полученных веществ. Когда скорости обеих реакций станут равными, наступает состояние, называемое *химическим равновесием*.

При химическом равновесии ни прямая, ни обратная реакции не прекращаются; обе они идут с одинаковой скоростью. Следовательно, химическое равновесие является подвижным, динамическим равновесием.

Рассмотрим уравнение реакции

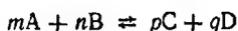


Скорость прямой реакции $v_1 = K_1[A][B]$, скорость обратной реакции $v_2 = K_2[C][D]$ (K_1 и K_2 — соответственно константы скорости прямой и обратной реакций; $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — соответственно концентрации взятых и полученных веществ в состоянии равновесия). При достижении химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, т. е. $v_1 = v_2$ и $K_1[A][B] = K_2[C][D]$. Отсюда

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{K_1}{K_2} = K.$$

Так как K_1 и K_2 — величины постоянные при неизменной температуре, то и их отношение также постоянно; оно обозначается через K и называется *константой равновесия*. Константа равновесия выражается дробью, в которой числителем является произведение концентраций конечных продуктов реакции в состоянии равновесия, знаменателем — произведение концентраций исходных веществ реакций в состоянии равновесия,

Для реакции



константа равновесия выражается уравнением

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}.$$

Например, константа равновесия реакции образования аммиака из элементов



выражается уравнением

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}.$$

Выведенное соотношение выражает закон действия масс для химического равновесия.

Константа химического равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций полученных веществ реакции к

произведению равновесных концентраций исходных веществ этой реакции, причем значение каждой концентрации возводится в степень, равную стехиометрическому коэффициенту перед формулой соответствующего вещества в уравнении реакции.

При изменении концентрации одного из компонентов системы, а для газообразных веществ при изменении давления одного из компонентов системы равновесие нарушается и происходит изменение концентрации других компонентов данной равновесной системы. При этом константа равновесия реакции остается неизменной, поскольку значение ее не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Изменение равновесных концентраций реагирующих веществ, вызванное изменением какого-либо условия, называется смещением или сдвигом равновесия.

Введение в равновесную систему дополнительных количеств любого из реагирующих веществ ускоряет ту реакцию, при которой оно расходуется. Увеличение концентрации одного из реагирующих веществ вызывает сдвиг равновесия в сторону реакции, ведущей к уменьшению концентрации этого вещества.

Таким образом, увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции. Увеличение концентрации продуктов реакции смещает равновесие в сторону образования исходных веществ.

Константа равновесия, как и константа скорости, не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры. Каждой температуре соответствует определенное значение константы равновесия данной реакции. При изменении внешних условий реакции химическое равновесие нарушается, и в системе происходят изменения, пока реакция не достигнет состояния равновесия в новых условиях. При этом равновесие смещается в том или ином направлении.

Пример 1. Как изменится скорость реакции между оксидом углерода (II) и кислородом, если концентрацию CO увеличить в 5 раз?

Решение. Реакция между CO и кислородом



Скорость реакции до увеличения концентрации CO равна

$$v_1 = K [\text{CO}]^2 [\text{O}_2],$$

а после увеличения CO в пять раз скорость v_2 равна

$$v_2 = K [5\text{CO}]^2 [\text{O}_2] = 25K [\text{CO}]^2 [\text{O}_2].$$

Следовательно, скорость реакции увеличивается:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{25K [\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{K [\text{CO}]^2 [\text{O}_2]} = 25 \text{ раз.}$$

Пример 2. Реакция протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$. Исходная концентрация $\text{A} = 1,6$ моль/л, а концентрация $\text{B} = 0,8$ моль/л. Константа скорости реакции равна 0,9.

Вычислить скорость реакции в начальный момент, а также в момент, когда концентрация вещества А уменьшается на 0,2 моль/л.

Решение. Скорость реакции $2A + B = C$ в начальный момент равна: $v_1 = -K[A]^2[B] = 0,9 \cdot (1,6)^2 \cdot 0,8 = 1,84$ моль/л. Через некоторое время концентрация вещества А уменьшилась на 0,2 моль/л и стала равна 1,4 моль/л. Концентрация вещества В в то же время уменьшится на 0,1 моль/л (см. уравнение реакции: две молекулы вещества А реагируют с одной молекулой вещества В) и будет равна 0,7 моль/л. Тогда скорость реакции станет равной

$$v_2 = 0,9 \cdot (1,4)^2 \cdot 0,7 = 1,24 \text{ моль/л.}$$

Пример 3. Константа равновесия реакции



при некоторой температуре равна 36, а начальные концентрации водорода и иода составляют по 0,02 моль/л. Вычислить равновесие концентрации иода, водорода и иодистого водорода этой реакции.

Решение.

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad (2)$$

Обозначим число молей водорода и иода, вступивших в реакцию, по x моль/л, тогда концентрация образовавшегося иодистого водорода равна $2x$ моль/л.

Равновесные концентрации иода и водорода равны по $(0,02 - x)$ моль/л, а иодистого водорода $2x$ моль/л. Подставив равновесные концентрации в уравнение (2), имеем

$$K = \frac{[2x]^2}{(0,02 - x)(0,02 - x)}$$

Так как по условию $K = 36$, имеем

$$36 = \frac{[2x]^2}{(0,02 - x)^2}$$

Решая это уравнение, получим что $x = 0,015$ моль/л. Тогда равновесная концентрация иода и водорода равна

$$0,02 - 0,015 = 0,005 \text{ моль/л,}$$

а равновесная концентрация иодистого водорода

$$2 \cdot 0,015 = 0,030 \text{ моль/л.}$$

Вопросы и задачи

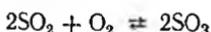
1. Какие реакции называются обратимыми?
2. Какое состояние системы реагирующих веществ называется химическим равновесием?
3. Что такое константа химического равновесия? Как ее выражают?
4. От каких факторов зависит значение константы химического равновесия?
5. Что такое смещение, или сдвиг, равновесия?
6. Какое влияние оказывает изменение концентрации на сдвиг равновесия?
7. Как повлияет повышение концентрации CO_2 на равновесие следующих систем:



8. Вычислить, как изменится скорость реакции образования аммиака из водорода и азота, если давление газовой смеси увеличить вдвое.

Ответ: увеличится в 16 раз.

9. При некоторой температуре равновесная концентрация серного ангидрида, образующегося в результате реакции



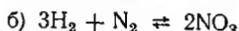
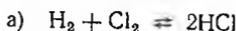
равна 0,02 моль/л. Исходные концентрации сернистого ангидрида и кислорода соответственно равны 0,06 и 0,07 моль/л. Рассчитать константу равновесия.

Ответ: 4,17.

10. Исходная концентрация хлора равна 0,04 моль/л. 5% молекул хлора разложились на атомы. Вычислить константу равновесия.

Ответ: $4,2 \cdot 10^{-4}$.

11. Как будет влиять повышение давления на смещение равновесия в системах:



Ответ: а) не влияет; б) сместится вправо.

12. При 200°C реакция заканчивается через 20 мин. Через сколько минут закончится эта реакция при 150°C, если температурный коэффициент равен 2.

Ответ: 640 мин.

§ 13. Применение закона действия масс в аналитической химии

В химическом анализе большое значение имеет изменение концентраций реагирующих веществ. Как указывалось выше, повышение (или уменьшение) концентрации одного из взятых веществ вызывает увеличение (или уменьшение) концентраций продуктов реакции. Изменение концентрации одного из образующихся при реакции веществ оказывает обратное действие.

Рассмотрим обратимую гетерогенную реакцию

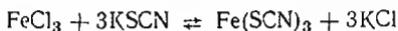


Константа равновесия гетерогенной реакции не зависит от концентраций твердых веществ. Константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{S}] [\text{ZnSO}_4]}$$

Если после установления равновесия добавить одно из исходных веществ, например H_2S , то равновесие сместится вправо. Прибавление одного из образующихся веществ, например H_2SO_4 , вызывает обратное действие.

Рассмотрим другой пример — реакцию между хлоридом железа и роданидом калия, имеющую практическое значение:



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3] [\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3] [\text{KSCN}]^3}$$

Если после установления равновесия добавить одно из исходных веществ, FeCl_3 или KSCN , то равновесие сместится вправо,

что легко обнаружить по увеличению интенсивности окраски раствора. Наоборот, введение в раствор продуктов реакции, например KCl , сдвигает равновесие влево — окраска раствора становится менее интенсивной. Изменение интенсивности окраски раствора продукта этой реакции, связанное с концентрацией реагирующих ионов, используется в анализе.

Глава IV. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

§ 14. Электролитическая диссоциация

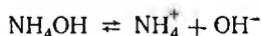
Все вещества делятся на электролиты и неэлектролиты. Электролиты характеризуются тем, что их расплавы и водные растворы проводят электрический ток, тогда как растворы и расплавы неэлектролита электрический ток не проводят. К электролитам относятся соли, кислоты и основания. К неэлектролитам — большинство органических соединений, например сахар, глюкоза и др.

Шведский ученый С. Аррениус в конце XIX в. предложил теорию электролитической диссоциации. Сущность этой теории состоит в следующем:

1. При растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительные и отрицательные частицы, которые называются ионами. Ион — это атом или группа атомов, несущие электрический заряд. Каждый электролит распадается на два вида ионов: *катионы* — ионы с положительным зарядом и *анионы* — ионы с отрицательным зарядом.

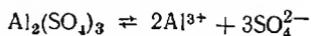
2. При прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита положительные ионы (катионы) движутся к катоду, а отрицательные (анионы) — к аноду. У электродов ионы разряжаются и превращаются в атомы или молекулы.

3. Не все электролиты в одинаковой степени распадаются на ионы. Степень распада зависит от природы электролита, его концентрации, температуры и от характера растворителя. Процесс электролитической диссоциации является обратимым. Поэтому при написании реакции диссоциации надо применять знак обратимости (\rightleftharpoons), например



Ионы обладают иными свойствами, чем атомы соответствующих элементов. Так, ионы натрия не разлагают воду, в то время как атом образует едкий натр и водород. Вещества, содержащие ионы хлора, не имеют ни запаха, ни цвета, т. е. у них нет тех свойств, которыми обладают молекулы хлора. Каждому иону присущи свои индивидуальные свойства. Заряд иона равен его степени окисления. Ионы обозначаются теми же химическими знаками, что и атомы, но справа от химического знака атома сверху для положительных однозарядных ионов ставят знак плюс, а для отрицательных — знак минус. Например, ионы натрия и хлора

обозначают: Na^+ ; Cl^- ; если заряд иона больше единицы, то величину его указывают цифрой перед знаком заряда. Например, Al^{3+} , SO_4^{2-} . Процесс диссоциации записывают так:



Теория Аррениуса не учитывала всей сложности явления растворения. Она рассматривала ионы как свободные частицы, независимые от молекул растворителя.

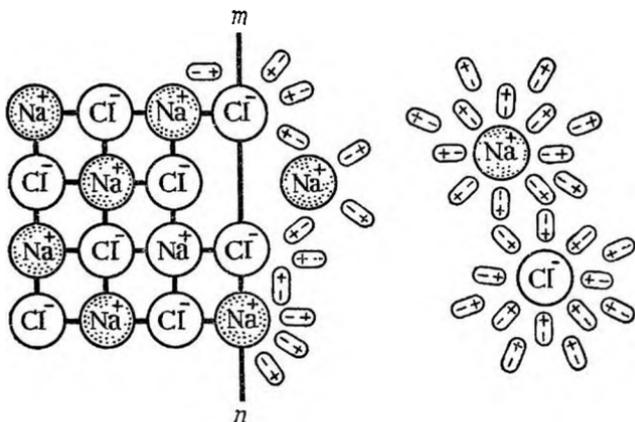


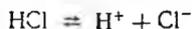
Рис. 2. Схема растворения хлорида натрия в воде

Работы Д. И. Менделеева в области растворов и исследования акад. И. А. Каблукова доказали, что основной причиной диссоциации электролита на ионы является его взаимодействие с полярными молекулами воды. На рис. 2 изображен процесс распада кристалла хлорида натрия на ионы. Полярные молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами к ионам натрия, а положительными полюсами к ионам хлора. Непрерывное движение молекул воды приводит к отрыву ионов натрия и хлора от поверхности кристалла.

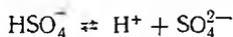
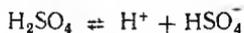
Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют гидраты, или гидратированные ионы. Иначе говоря, в результате диссоциации получаются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. Например, в растворе хлорида железа (III) нет ионов Fe^{3+} и Cl^- , а есть ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ и $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$. Ион водорода в водных растворах также гидратирован главным образом одной молекулой воды $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$; гидратированный ион водорода называется ионом гидроксония и обозначается H_3O^+ . Для упрощения символы ионов записывают без указания молекулы воды, т. е. просто в форме Al^{3+} , Na^+ , Cl^- , H^+ .

§ 15. Диссоциация кислот, оснований и солей

Диссоциация кислот. Согласно теории электролитической диссоциации *кислотами называют вещества, которые в водных растворах образуют в качестве катионов ионы водорода H^+* . Одноосновная кислота диссоциирует на ионы в одну ступень. Например:

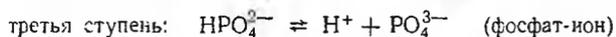
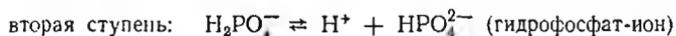
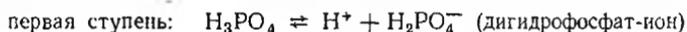


Двухосновные кислоты распадаются на ионы в две ступени:



Первая ступень диссоциации, как правило, осуществляется в большей степени, чем вторая. Из уравнений диссоциации видно, что в растворе серной кислоты имеются три вида ионов: H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} .

Трехосновные кислоты диссоциируют по трем ступеням: по первой ступени в большей степени, чем по второй, а по второй — в большей, чем по третьей. Например, диссоциация фосфорной кислоты протекает по схемам:

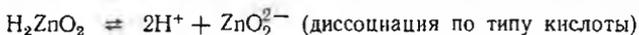
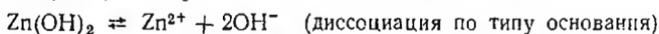


Водный раствор фосфорной кислоты содержит ионы водорода H^+ , дигидрофосфата $H_2PO_4^-$, гидрофосфата HPO_4^{2-} и фосфата PO_4^{3-} , причем ионов $H_2PO_4^-$ больше, чем HPO_4^{2-} , а последних больше, чем PO_4^{3-} . Количество ионов PO_4^{3-} ничтожно мало.

Диссоциация оснований. По теории электролитической диссоциации *основаниями называют вещества, которые в водных растворах в качестве анионов содержат только ионы гидроксила OH^-* . Диссоциацию оснований можно выразить, например, следующими уравнениями:

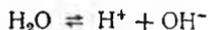


Вещества, которые диссоциируют и как кислоты и как основания, называются *амфотерными соединениями* или *амфолитами*. К ним относятся гидроксиды некоторых металлов. Например, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ и др.



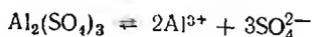
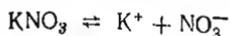
Следовательно, в растворе амфотерного соединения содержатся ионы металла, гидроксил-ионы, ионы водорода и кислотного остатка.

Вода диссоциирует по уравнению



Следовательно, вода также проявляет свойства кислоты, образуя ионы H^+ , и свойства основания, образуя ионы OH^- .

Диссоциация солей. *Диссоциация нормальной соли.* Нормальная соль диссоциирует на ион металла и ион кислотного остатка:

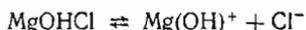


Диссоциация кислой соли. В данном случае диссоциация протекает по нескольким ступеням. Например, KHSO_4 диссоциирует по двум ступеням:

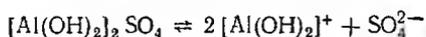
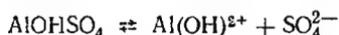


Как видно, раствор кислой соли содержит катионы водорода (как результат диссоциации по второй ступени) и металла (в отличие от кислоты, содержащей только ионы водорода).

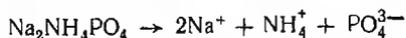
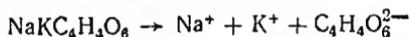
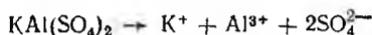
Диссоциация основной соли. Основные соли — это соли, молекулы которых кроме ионов металла и кислотного остатка содержат ионы гидроксогруппы. Например, хлорид гидроксомагния MgOHCl . Диссоциация этой соли протекает согласно уравнению



Основные соли алюминия: сульфат гидроксиалюминия AlOHSO_4 и сульфат дигидроксиалюминия $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$, диссоциируют, как показано ниже:

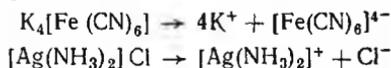


Если атомы водорода в многоосновной кислоте замещены атомами двух различных металлов, соль называют двойной. Примеры: алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; сегнетова соль (тарترات калия-натрия) $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, фосфат аммония-натрия $\text{NH}_4\text{Na}_2\text{PO}_4$. Диссоциация их протекает по схеме



Как видно, в водном растворе двойной соли содержатся катионы двух металлов или металла и аммония.

Диссоциация комплексных солей. При диссоциации комплексных солей образуются простой и комплексный ионы. Например:



В растворе комплексной соли практически нет отдельных ионов элементов, входящих в комплексный ион. Так, в растворе соли $K_4[Fe(CN)_6]$ нет ионов Fe^{2+} и CN^- , а есть сложный комплексный ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

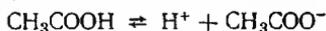
Вопросы

1. Какие вещества называются электролитами?
2. Чем подтверждается, что соли, основания и кислоты при растворении в воде диссоциируют?
3. Что такое ион?
4. Отличаются ли ионы по физическим и химическим свойствам от атомов соответствующих элементов? Сравните свойства ионов и атомов меди.
5. Какие ионы находятся в растворе серпистой кислоты?
6. Составьте уравнение диссоциации следующих веществ: Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , $Fe_2(SO_4)_3$.
7. Какие основания называются амфотерными?
8. Напишите уравнение диссоциации гидроксида алюминия $Al(OH)_3$.
9. Приведите пример основных солей сульфата хрома. Как они называются? Как протекает их диссоциация?
10. Напишите формулы кислых солей фосфата кальция и назовите эти соли.

§ 16. Степень диссоциации

Электролиты обладают различной способностью к диссоциации, поэтому различают *сильные* и *слабые электролиты*. Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют практически полностью. В растворе слабого электролита идут одновременно два процесса: процесс диссоциации (распад) молекул на ионы и противоположный ему процесс ассоциации (соединение ионов в молекулы).

Следовательно, электролитическая диссоциация электролита представляет собой процесс обратимый, поэтому в уравнении диссоциации слабого электролита знак равенства заменяют двумя противоположными стрелками. Например, уравнение диссоциации слабой электролита уксусной кислоты изображается так:



Таким образом, в растворе слабого электролита одновременно содержатся недиссоциированные молекулы и отдельные ионы, образовавшиеся в результате диссоциации молекул этого электролита.

Степенью диссоциации называется число, показывающее, какая часть молекул растворенного электролита распадается на ионы. Степень диссоциации обозначают греческой буквой α (альфа); она равна отношению числа диссоциированных молекул к общему числу молекул растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число молекул}}$$

или

$$\alpha = \frac{\text{число молей электролита, распавшегося на ионы}}{\text{число молей растворенного электролита}}$$

Например, в 0,05 М растворе H_2SO_3 распадается на ионы только 0,01 моль. Степень диссоциации равна

$$\alpha = \frac{0,01}{0,05} = 0,2.$$

Степень диссоциации часто выражают в процентах, т. е. указывают число молей, распадающихся на ионы из 100 растворенных молей. Так, в приведенном примере $\alpha = 20\%$. Если степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 н. растворе равна 0,13%, то $\alpha = 0,0013$.

§ 17. Классификация электролитов по степени диссоциации

Сила кислот и оснований, как вообще сила электролита, определяется степенью диссоциации молекул этих веществ. Различают сильные и слабые кислоты и основания. К сильным кислотам, т. е. к кислотам, водные растворы которых содержат много ионов H^+ , относятся HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HI , HBr , HClO_4 . Слабые кислоты — кислоты, в водных растворах которых содержится мало ионов H^+ : H_2S , HNO_2 , H_2CO_3 , CH_3COOH , HCN и др. Кислоты средней силы: H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_2SO_3 .

Сильные основания почти полностью диссоциированы в водных растворах, т. е. растворы их содержат много гидроксильных ионов; слабые основания менее диссоциированы в водных растворах, т. е. растворы их содержат мало гидроксильных ионов. К сильным основаниям относят щелочи NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Слабые основания: NH_4OH , гидроксиды металлов со степенью окисления (+3) и более и все органические основания.

К слабым электролитам относится вода.

Все соли являются сильными электролитами. Это относится и к тем солям, которые образованы слабой кислотой или слабым основанием. Например, соли NH_4Cl , CH_3COONa , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ распадаются в водном растворе полностью на ионы, так же как соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например NaCl . Соли, считающиеся практически нерастворимыми в воде, в действительности растворяются, но в очень малой степени. Растворы их всегда сильно разбавлены, в них нет недиссоциированных молекул, а есть только свободные ионы, абсолютное число которых незначительно.

§ 18. Факторы, влияющие на степень диссоциации слабых электролитов

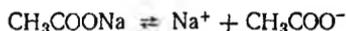
Степень диссоциации одного и того же электролита зависит от ряда факторов.

1. Изменение температуры хотя и в незначительной степени, но влияет на степень диссоциации: с повышением температуры она увеличивается.

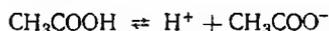
2. Степень диссоциации электролита в значительной мере определяется его концентрацией в растворе. Чем ближе друг к другу в растворе находятся катионы и анионы растворенного электролита, тем больше сила их притяжения друг к другу. Расстояние же между ионами зависит от концентрации раствора. Следовательно, с повышением концентрации степень диссоциации уменьшается, и наоборот. В более концентрированных растворах степень диссоциации меньше, чем в разбавленных, т. е. степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора водой. При большом разбавлении раствора электролита диссоциация становится практически полной.

3. Если в растворе присутствуют два электролита, имеющие один общий ион, то говорят, что они имеют одноименный ион. Например, в растворе, содержащем HCl и KCl , ион Cl^- — общий или в растворе CH_3COOH и CH_3COONa общий ион CH_3COO^- . Если в растворах двух электролитов с одноименным ионом степень диссоциации и нормальность их одинаковы, то при смешивании этих растворов степень диссоциации каждого электролита почти не изменится.

4. Если к раствору слабой кислоты прибавить ее соль, происходит значительное уменьшение степени диссоциации кислоты. Например, в 0,1 М раствор уксусной кислоты CH_3COOH ($\alpha = 1,3\%$) внесен 0,1 М раствор ацетата натрия, в котором эта соль полностью диссоциирована:



Рассмотрим, как изменится степень диссоциации уксусной кислоты:



Внеся в раствор кислоты ацетат натрия, тем самым увеличиваем концентрацию ацетат-ионов CH_3COO^- . Вследствие этого равновесие диссоциации кислоты сместится влево, т. е. в сторону образования недиссоциированных молекул CH_3COOH . Можно увеличить концентрацию CH_3COO^- настолько, что почти полностью будет подавлена диссоциация CH_3COOH .

Итак, степень диссоциации слабого электролита уменьшается, если внести в его раствор сильный электролит с одноименным ионом, даже если сильный электролит взят в малом количестве. Если же добавить большое количество сильного электролита, то слабый электролит становится практически недиссоциированным. Отсюда следует, что слабая кислота в присутствии ее соли или сильной кислоты почти не распадается на ионы. То же можно сказать о слабом основании, диссоциация которого подавляется в сильнощелочной среде или в присутствии соли одноименного катиона.

Вопросы

1. Что такое сильные и слабые электролиты?
2. Укажите сильные и слабые кислоты и основания.
3. Чем определяется сила кислот и оснований?
4. Что такое степень диссоциации?
5. Укажите, какие факторы влияют на величину степени диссоциации.
6. Каково влияние одноименного иона на диссоциацию слабого электролита?
7. Как изменяется концентрация ионов водорода в растворе слабой кислоты при ее разбавлении?
8. Почему при добавлении K_2S к раствору сероводорода уменьшается концентрация ионов водорода?
9. Какой из растворов при одинаковой молярной концентрации содержит больше ионов — HNO_2 или KNO_2 ?

§ 19. Константа диссоциации

Диссоциация электролита — процесс обратимый. В растворе между концентрацией недиссоциированных молекул и концентрацией ионов существует определенная зависимость. Например, в растворе уксусной кислоты, диссоциирующей согласно уравнению



находятся недиссоциированные молекулы CH_3COOH , ионы H^+ и CH_3COO^- . Обозначив концентрацию ионов водорода и ацетат-ионов в г-ион/л через $[H^+]$ и $[CH_3COO^-]$, концентрацию недиссоциированных молекул в моль/л через $[CH_3COOH]$ и применив закон действия масс к процессу диссоциации, получим следующее выражение константы равновесия, которая называется *константой диссоциации*:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (1)$$

Константа диссоциации данного электролита равна отношению произведения концентрации ионов в растворе к концентрации недиссоциированных молекул этого электролита.

Если в растворе CH_3COOH изменить концентрацию ионов H^+ или CH_3COO^- , соответственно изменится и концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH , но отношение $\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ при данной температуре останется неизменным.

При данной температуре для одного и того же электролита константа диссоциации остается постоянной. Это правило применимо только к разбавленным растворам слабых электролитов.

Уксусная кислота — бинарный электролит, т. е. электролит, диссоциирующий на два иона с одинаковым зарядом. Обозначим концентрацию растворенного вещества через C , степень диссоциации через α . Тогда число диссоциированных молекул $C\alpha$, а число недиссоциированных составит $C - C\alpha$. Каждая распавшаяся молекула бинарного электролита образует по одному катиону (H^+) и по одному аниону (CH_3COO^-), т. е. $[H^+]$ и $[CH_3COO^-]$ равны числу

диссоциированных молей: $[H^+] = [CH_3COO^-] = C\alpha$. Подставляя эти значения в уравнение (1), получим

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha}, \text{ или } K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Уравнение (2) выражает закон разбавления. Он устанавливает зависимость между степенью диссоциации и концентрацией слабого электролита. С увеличением концентрации слабого электролита степень диссоциации его уменьшается, с уменьшением концентрации степень диссоциации возрастает. Для весьма слабых электролитов, степень диссоциации которых очень мала, знаменатель в уравнении (2) может быть принят равным единице. Тогда

$$K = C\alpha^2 \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Отсюда следует, что степень диссоциации слабого электролита увеличивается с уменьшением концентрации его раствора, т. е. по мере разбавления его раствора. Значения константы диссоциации некоторых электролитов приведены в приложении 9.

Пример. Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов OH^- и NH_4^+ в 0,001 н. растворе NH_4OH (при $25^\circ C$).

Решение. Из приложения 9 находим, что константа диссоциации NH_4OH при указанной температуре равна $1,79 \cdot 10^{-5}$. Так как грамм-эквивалент NH_4OH равен грамм-молекуле, то раствор NH_4OH — 0,001 М.

Степень диссоциации вычисляем по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{0,001}} = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-2}} = 1,34 \cdot 10^{-1} = 0,134.$$

Степень диссоциации равна 0,134, или 13,4%.

Концентрация ионов OH^- равняется концентрации ионов NH_4^+ и вычисляется по формуле

$$[OH^-] = C\alpha = 0,001 \cdot 1,34 \cdot 10^{-1} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л.}$$

Вопросы

1. Что такое константа диссоциации?
2. От каких факторов зависит константа диссоциации?
3. Для каких электролитов можно вычислить константу диссоциации?
4. Каким уравнением выражается закон разбавления? Между какими величинами он устанавливает зависимость?

§ 20. Сильные электролиты и их активность

Теория сильных электролитов была предложена Дебаем и Гюккелем в 1923 г., ее успешно развивали советские химики В. К. Семенченко, А. И. Бродский и др. Согласно этой теории сильные электролиты, к которым относятся большинство солей, сильные кислоты, сильные щелочи, диссоциируют в водном растворе полностью,

Пространственные решетки кристаллов большинства солей состоят не из молекул, а из ионов. Очевидно, что в этих растворах должны отсутствовать молекулы. При растворении кристаллов в воде ионы разъединяются. Однако их свободному движению в растворе препятствуют электростатические силы, действующие между противоположно заряженными ионами. Ионы имеют сильное электрическое поле. Поле действует на соседние ионы: каждый положительный ион отталкивается от одноименного иона и притягивается отрицательным. В свою очередь каждый отрицательный ион окружается положительными ионами. Таким образом, около каждого иона создается «ионная атмосфера», замедляющая его движение в растворе. Чем выше концентрация электролита, тем сильнее проявляют себя электрические заряды ионов. Даже в разбавленных растворах сильных электролитов образуются ионные пары, «тройки» и другие группы ионов. Это приводит к уменьшению концентрации свободных ионов, переносящих ток через раствор.

Так как в результате межионного взаимодействия концентрация свободных ионов становится меньше стехиометрической, то действительная (или эффективная) концентрация свободных ионов равна стехиометрической, умноженной на некоторый коэффициент f — коэффициент активности. Эффективная концентрация свободных ионов называется активностью (a) и измеряется в тех же единицах, что и концентрация:

$$a = fC.$$

Закон действия масс, справедливый для растворов слабых электролитов, не применим к растворам сильных электролитов.

В растворах, содержащих сильные электролиты, например несколько солей, активность (и коэффициент активности) каждого иона зависит от природы электролита, от заряда ионов и концентрации всех ионов, так как они вступают в электростатическое взаимодействие друг с другом. Мерой электростатического взаимодействия ионов служит так называемая ионная сила раствора μ , которая равна

$$\mu = 0,5 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots),$$

где C_1, C_2, \dots — концентрации каждого из присутствующих ионов, z_1 и z_2 — заряды ионов.

Коэффициент активности данного иона одинаков во всех растворах с равной ионной силой и приблизительно одинаков у всех ионов, имеющих один и тот же заряд. В очень разбавленных растворах электролитов $f \approx 1$.

В разбавленных растворах, ионная сила которых равна или меньше 0,01, коэффициент активности данного иона определяется из уравнения

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}.$$

В растворах со средним разбавлением, когда μ меньше 0,5 и больше 0,01, коэффициент активности определяется из уравнения

$$\lg f = \frac{-0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

В еще более концентрированных растворах коэффициент активности рассчитывают по более сложным формулам.

Таким образом, коэффициент активности, а значит активность данного иона, определяется его зарядом и зависит от ионной силы раствора в целом.

В табл. 3 приведены коэффициенты активности ионов с разными зарядами и разными ионными силами в растворе.

Т а б л и ц а 3

Коэффициент активности одно-, двух- и трехзарядных ионов
в растворах с различной ионной силой

Ионная сила раствора	Коэффициент активности ионов		
	однозарядные ионы	двухзарядные ионы	трехзарядные ионы
0,01	0,96	0,87	0,72
0,02	0,95	0,81	0,63
0,05	0,92	0,72	0,48
0,01	0,89	0,63	0,35
0,02	0,87	0,57	0,28
0,05	0,81	0,43	0,15
0,1	0,76	0,34	0,084
0,2	0,70	0,24	0,041
0,5	0,62	0,15	0,014

Пример. Вычислить активность ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,005 М водном растворе $Al_2(SO_4)_3$.

Решение. Эта соль — сильный электролит, и концентрация иона алюминия $C_{Al^{3+}} = 2 \cdot 0,005 = 0,01$ г-ион/л, а сульфат-иона $C_{SO_4^{2-}} = 3 \cdot 0,005 = 0,015$ г-ион/л. Ионная сила этого раствора $\mu = 0,5 (0,01 \cdot 3^2 + 0,015 \cdot 2^2) = 0,075$.

Коэффициент активности

$$\lg f_{Al^{3+}} = \frac{-0,5 \cdot 9 \sqrt{0,075}}{1 + \sqrt{0,075}} = -0,967 = \bar{1},033;$$

отсюда

$$f_{Al^{3+}} = 0,11;$$

$$a_{Al^{3+}} = 0,01 \cdot 0,11 = 0,0011 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л};$$

$$\lg f_{SO_4^{2-}} = \frac{-0,5 \cdot 4 \sqrt{0,075}}{1 + \sqrt{0,075}} = -0,430 = \bar{1},570;$$

отсюда

$$f_{SO_4^{2-}} = 0,37;$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0,015 \cdot 0,37 = 0,00555 = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}.$$

Присутствие в растворе другого сильного электролита даже в сравнительно небольшой концентрации заметно изменяет (как правило, уменьшает) его эффективную концентрацию.

Рассмотрим, как изменится активность иона алюминия в нашем примере, если одновременно в растворе находится 0,006 моль/л Na_2SO_4 . В этом случае общая ионная сила раствора будет:

$$\mu = 0,5 (0,01 \cdot 3^2 + 0,015 \cdot 2^2 + 0,012 + 0,006 \cdot 2^2) = 0,093.$$

Следовательно,

$$\lg f_{\text{Al}^{3+}} = \frac{-0,5 \cdot 3^2 \sqrt{0,093}}{1 + \sqrt{0,093}} = -1,05 = 2,95,$$

откуда

$$f_{\text{Al}^{3+}} = 0,089; \quad a_{\text{Al}^{3+}} = 0,01 \cdot 0,089 = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л.}$$

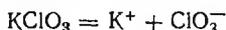
Как видим, активность иона алюминия в присутствии Na_2SO_4 понижается.

Глава V. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

§ 21. Ионные реакции

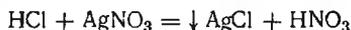
В водных растворах электролитов все реакции протекают между ионами. Так, хлорид-ионы Cl^- , входящие в состав всех хлоридов, образуют с ионами Ag^+ осадок хлорида серебра, а хлор, входящий в состав органического соединения (например, хлороформа CHCl_3), в котором он не является ионом, этой реакции не дает.

Хлорат калия KClO_3 тоже не выделяет осадка хлорида серебра, так как диссоциация его происходит по уравнению

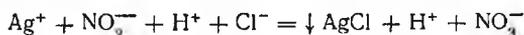


В растворе KClO_3 есть сложные ионы ClO_3^- и нет ионов Cl^- .

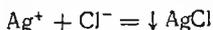
Помимо молекулярной формы химических уравнений пользуются иной формой, более соответствующей действительно происходящей в водных растворах реакции. Например, уравнение реакции между соляной кислотой и нитратом серебра можно составить в молекулярной форме:



Если диссоциированные вещества представить в виде ионов, то уравнение этой реакции в полной ионной форме примет вид



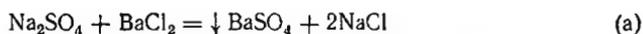
Сократив одноименные ионы в обеих частях уравнения (H^+ и NO_3^-), получим уравнение в сокращенной ионной форме:



Уравнения в сокращенной ионной форме проще и имеют более общий характер, чем соответствующие им уравнения в молекулярной форме. Из приведенного выше сокращенного уравнения в ион-

ной форме видно, что не только соляная кислота, но и любая ее растворимая соль (NaCl , BaCl_2 , AlCl_3 и др.) с любой растворимой солью серебра (AgNO_3 , AgNO_2) дает осадок AgCl .

Каждую химическую реакцию следует записывать в виде трех уравнений: а) в молекулярной форме, когда взятые и полученные вещества указывают в молекулярном виде, формулы нерастворимых веществ (осадков) отмечают стрелкой вниз (\downarrow), а газообразных — стрелкой вверх (\uparrow); б) в полной ионной форме, когда взятые и полученные сильные электролиты указывают в виде ионов, а слабые электролиты (воду, слабые кислоты, слабые щелочи) и малорастворимые соединения (например, BaSO_4 , AgCl) записывают в виде недиссоциированных молекул; в) в сокращенной ионной форме, когда указывают только те ионы или соединения, которые принимают участие в реакции. Например, реакцию между сульфатом натрия и хлоридом бария следует выразить следующими тремя уравнениями:



Упражнения

Составить уравнения реакции в трех формах между следующими веществами:

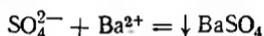
1) хлоридом калия и нитратом серебра; 2) гидроксидом аммония и серной кислотой; 3) едким натром и уксусной кислотой; 4) ацетатом натрия и серной кислотой; 5) фосфорной кислотой и аммиаком; 6) фосфатом кальция и азотной кислотой.

§ 22. Направление химических реакций в водных растворах

В водных разбавленных растворах электролитов ионы находятся в беспорядочном движении, сталкиваясь друг с другом; ионы с противоположными зарядами могут образовывать молекулы. Это могут быть молекулы исходных продуктов или нового вещества. Однако во всех случаях будет справедливо правило: *ионные реакции всегда протекают в сторону уменьшения числа свободных ионов в растворе.*

Приведем несколько примеров.

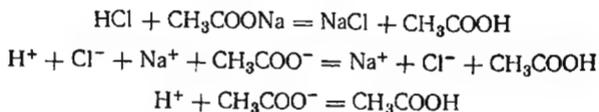
1. В аналитической химии очень важную роль играет образование осадков — соединений, малорастворимых в воде. Осадки выпадают тогда, когда ионы, соединяясь друг с другом, образуют малорастворимые химические соединения. Например, при смешивании растворов соли серной кислоты и соли бария всегда образуется практически нерастворимая соль — сульфат бария:



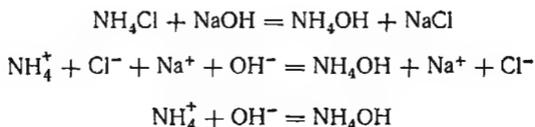
2. Кислота реагирует со щелочью (реакция нейтрализации): ионы водорода, встречаясь с ионами гидроксидов, соединяются и образуют малодиссоциированное соединение — воду:



3. При взаимодействии соляной кислоты с раствором ацетата натрия ионы водорода соляной кислоты соединяются с ацетат-ионами CH_3COO^- и образуют молекулы малодиссоциированной уксусной кислоты:

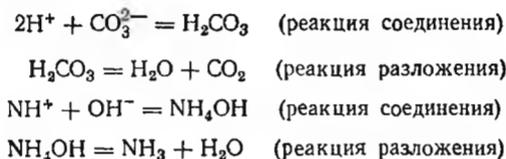


4. При взаимодействии соли аммония с едкой щелочью ионы аммония, сталкиваясь в растворе с ионами гидроксидов, соединяются с ними и образуют малодиссоциированное основание — гидроксид аммония:

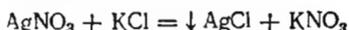


На основании приведенных примеров можно сделать следующий вывод: *в водном растворе ионы соединяются в молекулы, если при этом образуется осадок, вода, слабая кислота или слабое основание.*

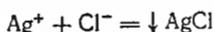
Кроме реакций соединений в водных растворах происходят реакции разложения, двойного обмена, вытеснения (замещения) и т. д. Реакция разложения в водном растворе происходит в том случае, когда в результате соединения ионов образуются непрочные вещества. Например:



Реакция двойного обмена



является в то же время реакцией соединения ионов:



Реакция вытеснения, или замещения, есть одновременно и реакция окисления — восстановления (см. с. 115).

Упражнения

1. Написать полные и сокращенные ионные уравнения реакций между растворами а) серной кислоты и нитратом свинца; б) хлоридом алюминия и нитратом серебра; в) хлоридом кальция и фосфатом калия.

2. Какие из приведенных реакций дойдут до конца. Написать их ионные уравнения: а) хлорид бария+сульфат калия; б) ацетат серебра+хлорид калия; в) нитрат бария+хлорид натрия; г) хлорид кальция+фосфат аммония; д) карбонат кальция+азотная кислота; е) нитрат натрия+ацетат кальция.

3. Могут ли одновременно находиться в растворе следующие пары веществ: сульфат меди и хлорид бария; нитрат калия и хлорид кальция; гидроксид кальция и оксид углерода (IV); едкое кали и фосфорная кислота; нитрат кальция и гидрофосфат калия.

4. Составить уравнения реакций превращения: а) карбоната кальция в гидроксид карбоната; б) сульфата натрия в гидросульфат.

Глава VI. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СПЕЦИФИЧНОСТЬ РЕАКЦИИ

§ 23. Химические методы анализа

Химический анализ вещества проводят в основном двумя способами: «сухим путем» — анализируют вещество, не растворяя его, и «мокрым путем» — сначала исследуемое вещество растворяют, а затем определяют его состав. Обычно анализ сухим путем применяют при предварительных испытаниях в лабораторных условиях и при геологических исследованиях в полевых условиях. Для анализа сухим путем пользуются следующими методами:

1. Испытывают образец на окрашивание пламени, так как некоторые элементы, образующие летучие соединения, окрашивают пламя в характерный для них цвет, например барий — в желто-зеленый, натрий — в желтый.

2. Получают окрашенные стекла (перлы), сплавляя небольшие количества анализируемого вещества с бурой ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или с дигидрофосфатом аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Цвет образуемых стекловидных шариков — перлов характерен для данного иона. Например, соли кобальта дают синие перлы, соли хрома — зеленые.

3. Накаливают анализируемое вещество на угле паяльной трубкой, при этом ряд веществ образует окрашенные налеты. Например, свинец дает желтый налет, мышьяк — белый.

Анализируя вещество мокрым путем, предварительно растворяют его в воде, кислоте или растворе щелочи. Если оно не растворяется в этих растворителях, его следует сплавить с твердой щелочью или смесью карбоната натрия и карбоната калия, и полученный сплав растворить в воде или кислоте (в зависимости от природы вещества).

Для проведения аналитических реакций в исследуемый раствор вводят те или иные реактивы (реагенты), образующие с открываемым ионом характерный продукт взаимодействия. Такие реакции называются *характерными реакциями* данного иона или *реакциями открытия* (обнаружения) иона.

В качественном анализе используют реакции, в результате которых получают характерные осадки, окрашенные растворимые соединения, газообразные вещества. Например, хлорид-ион с ионом серебра дает белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в азотной кислоте, но растворимый в аммиаке. Таким образом, нитрат серебра в азотнокислой среде служит характерным реактивом на ион хлора. Ион железа (III) с роданид-ионом SCN^- в определенных условиях дает соединение красного цвета, растворимое в воде. При взаимодействии сульфидов многих металлов с кислотой выделяется сероводород — газ со специфическим запахом. В результате реакции щелочи с солью аммония при нагревании выделяется аммиак.

Характерные реакции можно проводить пробирочным, капельным и микрокристаллоскопическим методами. Пробирочный метод состоит в том, что к пробе анализируемого раствора в пробирке прибавляют некоторое количество реактива и наблюдают результат взаимодействия с ним. При выпадении осадка отмечают его внешний вид (аморфный или кристаллический). Если полученный осадок имеет определенную кристаллическую форму, то реакцию выполняют микрокристаллоскопическим методом. При этом методе смешивают на предметном стекле каплю анализируемого раствора с каплей реактива (иногда реактив употребляют в сухом виде) и рассматривают под микроскопом образовавшиеся характерной формы кристаллы.

Цветные реакции, т. е. реакции, сопровождающиеся изменением окраски раствора или появлением окрашенного осадка, проводят не только в пробирках, но и капельным методом. Этот метод впервые был предложен профессором Н. А. Тананаевым. Капельные реакции выполняют на полосках фильтровальной бумаги или на капельных фарфоровых пластинках. О наличии в растворе тех или иных ионов судят по цвету полученного пятна, расположению отдельных окрашенных колец на фильтровальной бумаге, характерному окрашиванию раствора или осадка, полученного на капельной пластинке.

В зависимости от количества веществ, применяемых для анализа, различают макроанализ, полумикроанализ, микроанализ, ультрамикроанализ.

При работе по методу качественного макроанализа берут не менее 500 мг исследуемого вещества или от 20 до 100 мл раствора, содержащего не менее 100 мг исследуемого вещества; это позволяет определить от 1 до 5 мг ионов, присутствующих в растворе. При микроанализе, для которого необходима специальная аппаратура, исследуют в 100 раз меньший объем раствора или в 100 раз меньшую навеску исследуемого вещества. Разработаны методы ультрамикроанализа, при котором оперируют с 10^{-3} — 10^{-9} мг вещества и объемами растворов от 10^{-3} до 10^{-6} мл.

При полумикроанализе для исследования берут от 10 до 100 мг вещества или 5—10 мл раствора. Сохраняя все достоинства классического метода макроанализа, полумикрометод обладает рядом

преимуществ, а именно: работа с малыми количествами исследуемого вещества дает возможность сократить продолжительность анализа и расход реактивов, а также обеспечивает хорошие санитарно-гигиенические условия труда. Методика и приемы полумикрометода требуют большой аккуратности и тщательности в работе. В настоящее время полумикрометод признан наиболее целесообразным и экономичным в аналитической химии. В настоящем руководстве описан полумикрометод качественного анализа.

§ 24. Чувствительность реакций

Каждый ион может быть открыт, или, как говорят, обнаружен с помощью одной или нескольких характерных реакций, различающихся чувствительностью. Чувствительность реакции характеризуется минимальной концентрацией иона, при которой он может быть открыт с помощью данного реактива. *Чувствительность выражают минимальной концентрацией, или предельным разбавлением.* Величину предельного разбавления выражают отношением массы определяемого иона к массе наибольшего количества растворителя; в котором этот ион может быть открыт.

Так как обычным растворителем при открытии ионов является вода, плотность которой равна единице, то отвешивание массы воды можно заменить отмериванием ее объема (1 г воды занимает объем 1 мл). Минимальная концентрация, или предельное разбавление, указывает наибольшее разбавление раствора одного грамма вещества, при котором еще заметна данная реакция. Например, в реакции иона K^+ с кобальтинитритом натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ образуется желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Чувствительность этой реакции характеризуется предельным разбавлением 1 : 50 000. Это значит, что с помощью данной реакции можно открыть ион калия в растворе, содержащем не менее 1 г калия в 50 000 мл воды.

Однако предельное разбавление недостаточно полно характеризует чувствительность той или иной реакции, так как оно не указывает минимального объема раствора при минимальной концентрации, который должен быть взят для каждого определения, чтобы получить заметный внешний эффект данной реакции. Обычно указывают не минимальный объем, а так называемый открываемый минимум.

Открываемым минимумом называют массу данного иона, содержащуюся в наименьшем объеме раствора минимальной концентрации, достаточной для открытия этого иона.

Так как в аналитических реакциях открываемый минимум мал, то его выражают не в граммах, а в гаммах*. Например, открываемый минимум в реакции на ион K^+ с кобальтинитритом натрия равен 4 мкг, т. е. ион K^+ можно открыть в растворе при помощи

* 1 γ = 10⁻⁶ г = 10⁻³ мг.

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, когда во взятом для анализа объеме находится не меньше 4 мкг калия и когда разбавление раствора не больше предельного.

Для полной характеристики чувствительности реакции надо вычислить объем раствора с минимальной концентрацией, в котором содержится 4 мкг калия. Так как 1 г калия можно открыть, если это количество растворено не больше чем в 50 000 мл воды, то для вычисления объема, в котором содержится 4 мкг калия, составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 10^6 \text{ мкг} - 50\,000 \text{ мл} \\ 4 \text{ »} - x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{4 \cdot 50\,000}{10^6} = 0,2 \text{ мл.}$$

Чувствительность реакции не является постоянной величиной. В значительной степени она зависит от условий проведения реакции: концентрации реактива, толщины слоя раствора, температуры и характера среды (рН раствора), присутствия других ионов или веществ и т. п. Так, в указанной выше характерной реакции на ион калия предельное разбавление 1 : 50 000 (или 1 : $5 \cdot 10^4$), а в присутствии спирта — 1 : 100 000 (или 1 : 10^5).

§ 25. Специфичность реакций

В аналитической практике искомым ион обычно приходится обнаруживать в присутствии других ионов. *Реакции и реактивы, с помощью которых возможно открывать ион в присутствии других ионов, называются специфичными.* Например, лакмус или другой кислотно-основной индикатор окрашивается в присутствии только H^+ - и OH^- -ионов в определенный цвет. Следовательно, кислотно-основной индикатор является специфичным реактивом на H^+ - и OH^- -ионы.

Однако строго специфичных реактивов, т. е. реагирующих только с одним ионом, немного. В большинстве случаев другие ионы, присутствующие в растворе, мешают реакции открытия данного иона или потому, что они сами вступают в реакцию с реактивом, или потому, что они связывают открываемый ион и не позволяют ему реагировать с данным реактивом.

Для того чтобы примеси не мешали открытию данного иона, принимают ряд мер, в частности предварительно отделяют примеси. Например, Ni^{2+} открывают реактивом Чугаева в аммиачной среде. Реакции мешает Fe^{3+} , поэтому его необходимо предварительно удалить.

Глава VII. АППАРАТУРА И ТЕХНИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

§ 26. Посуда и оборудование для полумикроанализа

При качественном полумикроанализе применяют следующую посуду и оборудование: пробирки, стаканы, чашки, тигли, капельные пластинки, часовые и предметные стекла, асбестированные сетки, водяные бани, горелки, электрические плитки, центрифуги.

Пробирки. Большинство аналитических операций проводят в пробирках. Применяют пробирки двух видов: центрифужные (рис. 3, а) (преимущественно для центрифугирования) и цилиндрические (рис. 3, б) емкостью 5—10 мл. Пробирки моют специальными щетками-ершами. Выливают из пробирки содержимое, промывают 2—3 раза водопроводной водой, затем наливают в нее немного воды, механически ершом удаляют со стенок и дна приставшие частицы осадка. После этого пробирку хорошо промывают сначала водопроводной и 2—3 раза дистиллированной водой.

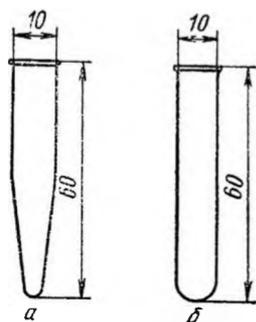


Рис. 3. Пробирки

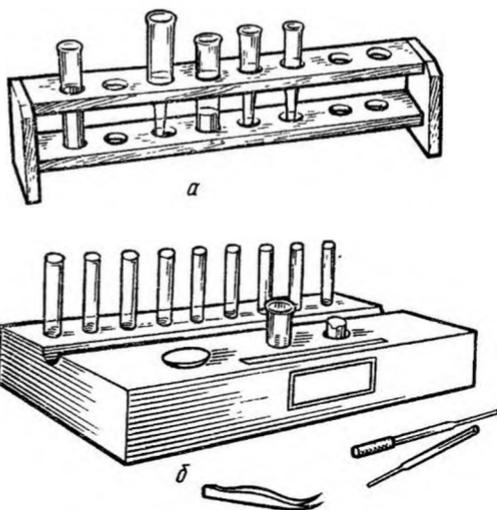


Рис. 4. Штатив с пробирками

Чистые пробирки хранят в деревянном или пластмассовом штативе (рис. 4, а). При работе пользуются подставкой для аналитической посуды (рис. 4, б).

Капиллярные пипетки. Капиллярной пипеткой называют стеклянную трубку, нижний конец которой оттянут в капилляр (рис. 5, а). На верхний конец трубки надет резиновый колпачок или резиновая трубка, плотно закрытая стеклянным шариком или отрезком оплавленной стеклянной палочки. Длина пипетки 80—90 мм, емкость около 1 мл. Раствор набирают в пипетку, сжимая и разжимая резиновый колпачок. После каждого использования пипетку 2—3 раза промывают дистиллированной водой. Вымытую пипетку нельзя класть на стол; ее следует опускать в стакан с дистиллированной водой (рис. 5, б).

Реактивные склянки. Для хранения реактивов применяют небольшие склянки емкостью 20—30 мл с пришлифованными колпачками, через которые проходят небольшие пипетки (рис. 6). Можно пользоваться и обыкновенными склянками емкостью 20—30 мл, ко-

торые закрываются пипетками. Резиновая трубка пипетки должна быть такого диаметра, чтобы она могла служить и пробкой для склянки. Конец капилляра должен доходить почти до дна склянки.

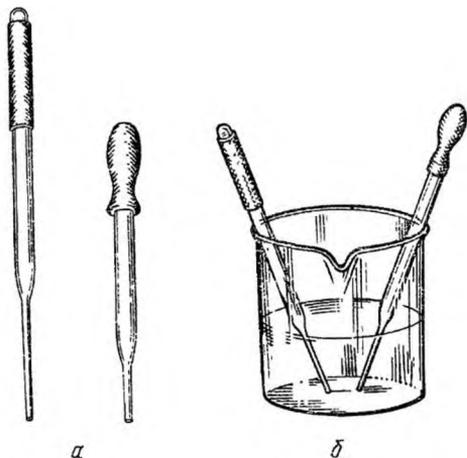


Рис. 5. Капиллярные пипетки и их хранение

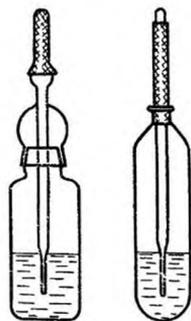


Рис. 6. Реактивные склянки

Все реактивные склянки снабжаются этикетками с названиями или формулами содержащихся в них веществ.

Склянки с реактивами следует хранить в особом деревянном ящике (рис. 7) или на полке над рабочим местом.

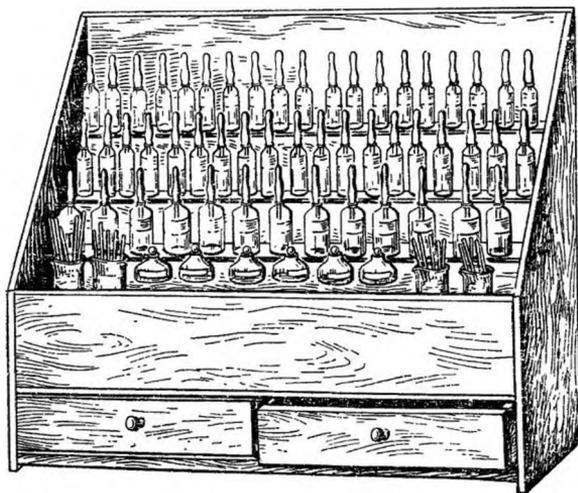


Рис. 7. Штатив с набором реактивов для полумикроанализа

При работе с реактивами не следует вынимать склянку из гнезда. Реактив нужно брать пипеткой, предназначенной только для данной склянки. Во избежание загрязнения пипетка не должна касаться стенок пробирки. Концентрированные кислоты, аммиак и другие летучие вещества рекомендуется хранить в стеклянных капельницах с притертыми пробками.

В лаборатории кроме часто используемых растворов основных реагентов следует иметь набор растворов специальных реактивов, которые применяются редко. Необходимы также наборы некоторых сухих реактивов. Банку с сухим реактивом закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная палочка с расширением на конце в виде маленькой лопатки.

Колбы и стаканы. При полумикроанализе употребляют тонкостенные химические стаканы с носиками емкостью 50—100 мл и конические колбы (рис. 8).

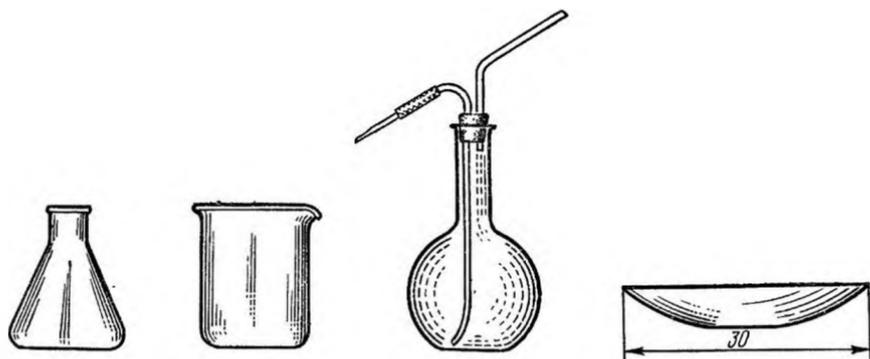


Рис. 8. Химический стакан и коническая колба

Рис. 9. Промывалка

Рис. 10. Часовое стекло

Промывалки. Для аналитических работ большое значение имеет правильно сделанная промывалка (рис. 9). Промывалкой служит плоскодонная колба емкостью 100—150 мл из тонкостенного стекла, закрытая пробкой (желательно резиновой). В пробке два отверстия с вставленными в них двумя стеклянными трубками. Одна трубка — короткая, изогнутая под тупым углом, служит для вдвигания в колбу воздуха; ее короткий конец находится почти под самой пробкой. Другая трубка — длинная, доходит до самого дна колбы. Верхний конец ее загнут под углом 60—70°, нижний конец также должен быть загнут и почти касаться дна колбы. Эта трубка вверху соединена отрезком резиновой трубки длиной 4—5 см с короткой стеклянной трубкой, конец которой оттянут в капилляр. Концы всех стеклянных трубок должны быть хорошо оплавлены. Промывалку часто наполняют горячей жидкостью, поэтому, чтобы было удобнее держать ее, рекомендуется обмотать горло промывалки асбестовым шнуром или грубыми нитками.

Стеклянные палочки диаметром 3—5 мм, длиной 7—10 см. Концы палочек должны быть хорошо оплавлены.

Часовые стекла (рис. 10) диаметром 4—5 см с возможно большей выпуклостью.

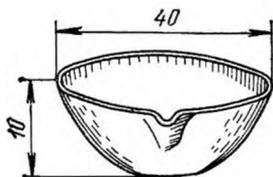


Рис. 11. Фарфоровая чашка

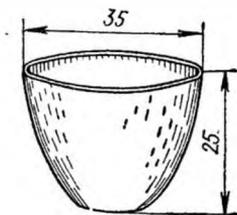
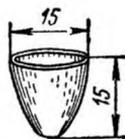


Рис. 12. Фарфоровые тигли



Фарфоровые чашки (рис. 11) служат для выпаривания или нагревания раствора; емкость чашек 5—10 мл.

Фарфоровые тигли (рис. 12) применяют для прокаливания осадков, сплавления нерастворимых веществ и т. п., их емкость 3—5 мл.

Капельная фарфоровая пластинка (рис. 13) с углублениями, на которых выполняют цветные реакции.

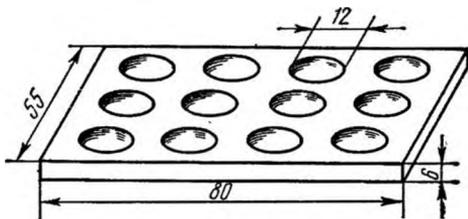


Рис. 13. Капельная пластинка

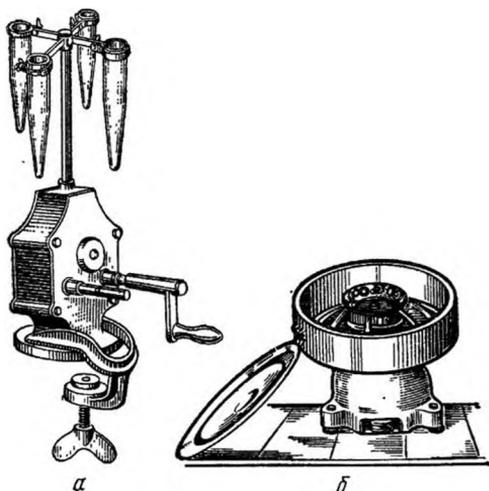


Рис. 14. Центрифуги

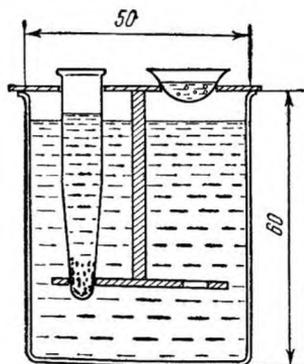


Рис. 15. Водяная баня

Центрифуга. Это аппарат, с помощью которого отделяют осадок от раствора. После центрифугирования прозрачную жидкость сливают, а осадок оставляют в пробирке. Центрифуги бывают ручные (рис. 14, а) и электрические (рис. 14, б). Во избежание несчастных случаев перед пуском центрифугу необходимо закрыть предохранительным футляром или крышкой.

Горелки и другое лабораторное оборудование. При полумикроанализе удобно пользоваться микрогорелками. В зависимости от условий можно также работать с обычными газовыми или спиртовыми горелками. Для качественного анализа в лаборатории необходимо иметь железные штативы с кольцами, асбестированные сетки и водяные бани (рис. 15).

§ 27. Очистка химической посуды

Применяемая при аналитических работах посуда должна быть чистой. Ее следует мыть тотчас после употребления. Для более тщательного промывания посуды хорошо применять теплый насыщенный раствор соды, горячий мыльный раствор, теплый щелочной раствор перманганата калия или раствор хромовой смеси.

Для приготовления мыльного раствора нужно небольшие кусочки мыла растворить в горячей воде. Щелочной раствор перманганата калия готовят растворением 5 г $KMnO_4$ в 100 мл горячего 10%-ного раствора едкой щелочи.

Хромовую смесь готовят, растворяя 15 г измельченного технического бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в 100 мл горячей воды. Раствор охлаждают и при непрерывном помешивании по каплям прибавляют к нему 100 мл концентрированной серной кислоты (можно технической). Смесь хранят в склянке, закрытой стеклянной пробкой. Сосуд с хромовой смесью рекомендуется ставить на стеклянную или фарфоровую подставку.

При мытье посуды щелочным раствором перманганата калия или хромовой смесью нельзя пользоваться ершами. Внутреннюю поверхность очищаемого сосуда смачивают небольшим количеством какой-либо из названных теплых моющих жидкостей. Затем сосуд 6—7 раз промывают водопроводной водой, чтобы удалить следы моющей жидкости. После каждого употребления моющую смесь сливают обратно в склянку. Одну и ту же порцию раствора мыла, перманганата или хромовой смеси можно использовать несколько раз.

Для мытья стеклянной посуды лучше употреблять мыльный раствор, так как щелочной раствор перманганата разрушающе действует на стекло, а работа с хромовой смесью (которая может причинить ожог) требует большой осторожности. Если на стенках посуды остаются твердые частицы, не поддающиеся удалению моющими жидкостями, то внутрь сосуда помещают обрезки бумаги, наливают теплую воду и хорошо взбалтывают. Посуда считается чистой, если после того, как из нее вылита вода, внутренние стенки смачиваются водой равномерно и на них не остается капель.

Хорошо вымытый сосуд, опрокинутый вверх дном, должен казаться сухим. После промывания сосуда водопроводной водой его ополаскивают 2—3 раза небольшим количеством дистиллированной воды.

§ 28. Правила работы в лаборатории и ведение лабораторного журнала

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

1. Рабочее место содержать в чистоте и порядке. Случайно пролитую жидкость немедленно вытереть мокрой тряпкой, а стол вымыть водой и протереть сухой тряпкой. Не класть на рабочее место посторонние предметы. На столе оставлять только посуду, необходимую для работы, учебник по аналитической химии и журнал лабораторных работ.

2. Все приборы, посуду и реактивы располагать на столе в определенном порядке. После использования эти предметы ставить вновь на предназначенные для них места.

3. Следить за тем, чтобы реактивы не загрязнялись. Пробки от склянок с реактивами класть на стол верхним концом вниз. Склянки не оставлять открытыми на продолжительное время. Ни в коем случае не закрывать склянку пробкой от другой склянки. Каждую склянку после использования ставить на ее постоянное место. Если взятый из склянки реактив полностью не использован, не выливать его обратно в склянку.

4. Использованные фильтры, осадки, битое стекло, обрывки бумаги, спички и др. не выбрасывать в водопроводные раковины, а собирать в специальные ведра или ящики. Растворы кислот, щелочей и растворы соединений ртути не выливать в раковину, а сливать в стеклянные банки, предназначенные для этой цели.

5. Горелки зажигать только спичками. Зажигая газовую горелку, следить за тем, чтобы пламя не «проскочило» внутрь. Если это случится, то немедленно закрыть кран и только через 1—2 мин вновь зажечь горелку, предварительно уменьшив зазор в горелке, через который поступает воздух.

6. Экономно расходовать газ, электрическую энергию и дистиллированную воду.

7. Все реакции, сопровождающиеся выделением дыма или газов с неприятным запахом, проводить под тягой.

8. Перед выполнением каждого опыта ознакомиться с его описанием в учебнике. Твердо усвоить, для чего добавляется каждый реактив и какая реакция при этом происходит.

9. Перед применением реактива прочесть этикетку на склянке, чтобы убедиться в том, что взят нужный реактив.

10. Для опыта всегда брать минимальные количества веществ и реактивов, например при полумикрометоде — не больше 0,5—1 мл.

11. Если результаты опыта не ясны, обращаться к преподавателю.

12. Не изменять хода анализа, не посоветовавшись с преподавателем.

13. Осадок после опыта не оставлять, а тотчас же растворить его и промыть посуду.

14. Если в процессе анализа осадок или раствор необходимо оставить хотя бы на короткое время, то на сосуд, в котором они находятся, наклеить этикетку с отчетливой надписью.

Лабораторные работы в качественном анализе включают в себя опыты по изучению реакций ионов, тренировочный анализ смеси, состав которой заранее известен *, и выполнение контрольной задачи. Раствор или твердое вещество, полученное для исследования, помещают в заранее приготовленную, чисто вымытую и сухую снаружи колбу или пробирку с наклеенной этикеткой: «Контрольная работа по определению катионов (анионов)... группы». Под надписью свою фамилию.

Результаты работы должны записываться в лабораторный журнал. Все записи делаются во время занятия. Не допускаются никакие заметки на черновиках или на отдельных листках бумаги. Запись должна быть четкой и краткой. В тетрадь заносят следующие данные: цель анализа; название исходного вещества; название применяемого реактива; уравнение происходящей реакции и внешний видимый ее эффект — наличие осадка, его цвет, характер (кристаллический или аморфный), растворимость в воде, кислотах и щелочах; изменение цвета раствора; цвет, запах выделяющихся газов.

§ 29. Техника аналитических работ

Нагревание. Растворы нагревают в пробирках, колбах или стаканах, которые ставят на асбестированные сетки. Посуда с внешней стороны должна быть сухой, иначе она может лопнуть. Жидкость, содержащую осадок, нагревают, постоянно помешивая стеклянной палочкой.

Пробирку с жидкостью можно нагревать непосредственно на пламени горелки. Сначала ее осторожно обогревают, перемещая над пламенем. Нагревают не дно пробирки, а только ее стенки. Отверстие пробирки при нагревании нужно направлять в сторону от работающих. Пробирки, содержащие жидкость с осадком, рекомендуется нагревать на водяной бане, так как при нагревании пробирки непосредственно на огне кипение происходит толчками и смесь может быть выброшена из пробирки.

В ходе анализа часто требуется концентрировать раствор (уменьшать объем) или выпаривать его досуха. Для выпаривания растворов применяют фарфоровые чашки, которые ставят на асбестированную сетку или водяную баню.

* Такой раствор готовит сам работающий, смешивая растворы всех катионов или анионов данной группы.

Осадки прокаливают в фарфоровых тиглях, которые нагревают непосредственно в пламени горелки, на электрической плитке или в электрической печи.

Осаждение. Осадки бывают кристаллические и аморфные. Кристаллические осадки (например, BaSO_4 , MgNH_4PO_4) при рассмотрении их невооруженным глазом кажутся мелко- или крупнозернистыми; под микроскопом же видны отдельные кристаллы характерной формы. Кристаллические осадки часто образуются не сразу после сливания растворов реагирующих веществ, а только через некоторое время. Взбалтывая раствор и протирая о стенки пробирки стеклянной палочкой, можно ускорить процесс образования этих осадков. Кристаллический осадок быстро собирается на дне сосуда и легко центрифугируется. Аморфные осадки обычно выпадают тотчас же после того, как был прилит реактив. Но они медленно осаждаются на дно сосуда и с трудом отделяются при центрифугировании. Аморфные осадки относительно легко образуют коллоидные растворы. Нагревание и прибавление электролита способствуют их коагуляции. Аморфные осадки по внешнему виду делятся на творожистые (AgCl и др.) и студенистые [$\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.].

Реакции, основанные на получении осадков, содержащих определяемые ионы, в качественном анализе проводят для двух целей: 1) чтобы открыть соответствующий ион, 2) чтобы отделить его от других ионов, содержащихся в растворе. В первом случае нет необходимости проводить реакцию со всем взятым для исследования количеством вещества. Часто бывает достаточно одной капли анализируемого раствора, чтобы судить о присутствии или отсутствии того или иного иона.

Если по ходу анализа необходимо разделить ионы, прежде всего следует убедиться в присутствии в растворе того или иного иона. Для этого к 3—5 каплям исследуемого раствора прибавляют несколько капель реактива. Установив, что данный реактив вызывает выпадение осадка, его прибавляют ко всему исследуемому раствору в количестве, необходимом для полного отделения ионов, в виде малорастворимого соединения.

Осаждение ведут преимущественно из горячих растворов потому, что повышение температуры способствует укрупнению кристаллов осадка. Крупнокристаллические осадки легко отделяются при фильтровании или центрифугировании и хорошо промываются. Раствор осадителя для получения таких осадков следует прибавлять медленно, непрерывно помешивая смесь стеклянной палочкой.

Обычно осаждение с целью отделения определяемых ионов проводят следующим образом. Необходимое количество исследуемого раствора наливают в пробирку для центрифугирования или в стакан. Ознакомившись предварительно по руководству с условиями проведения реакции осаждения, создают соответствующую среду (кислую, щелочную, нейтральную) и температуру. Реакцию среды проверяют индикаторной бумагой, для этого кладут бумагу на чистое часовое стекло, исследуемый раствор перемешивают стеклянной палочкой и затем кончиком палочки прикасаются к индикатор-

ной бумаге. Например, покраснение лакмусовой бумаги свидетельствует о том, что среда кислая, посинение — щелочная. Далее пробирку с раствором, если требуется, осторожно нагревают на небольшом пламени горелки или погружают на 3—5 мин в кипящую водяную баню. Затем, непрерывно помешивая, приливают осадитель, который берут в избытке*. Чтобы судить о полноте осаждения, прибегают к пробе на полноту осаждения (с. 61).

Центрифугирование. При полумикроанализе осадок от раствора отделяют в основном методом центрифугирования. Пользуясь центрифугой, необходимо придерживаться следующих правил:

1. Употреблять одинаковые по размеру и форме пробирки.
2. Наливать в пробирку столько жидкости, чтобы уровень ее был на 6—8 мм ниже края — во избежание попадания жидкости в гильзу центрифуги.

3. Противоположные гильзы центрифуги нагружать равномерно. Для этого нужно вторую пробирку подбирать равной по массе первой; взяв обе пробирки в левую руку, в пустую пробирку налить столько воды, чтобы жидкость в обеих пробирках была на одном уровне. При неравномерной нагрузке гильз центрифуга начинает «бить» и раствор может пролиться. Биение обнаруживают по характерному звуку.

4. К центрифугированию приступать после установки пробирок в две противоположные гильзы. При работе с ручной центрифугой рукоятку вращать плавно. В электрических центрифугах сначала закрыть крышку, затем включить ток и, медленно передвигая ручку реостата, увеличивать скорость вращения до необходимой.

5. Ручную центрифугу после окончания работы останавливать постепенно. Перед остановкой электрической центрифуги ручку реостата медленно передвинуть в первоначальное положение. После окончательной остановки центрифуги открыть крышку и вынуть пробирки.

6. Не оставлять центрифугу во время работы без наблюдения. Если обнаружены ненормальный звук, вибрация центрифуги или сильное ее нагревание, немедленно выключить ток или прекратить вращение ручки ручной центрифуги. Необычный звук может быть вызван тем, что пробирка разбилась, а вибрация указывает на неравномерную нагрузку гильз. Если во время центрифугирования разобьется пробирка, гильзу вынуть, освободить от осколков стекла, тщательно промыть водой и насухо вытереть полотенцем.

Продолжительность центрифугирования зависит от характера осадка. Кристаллические осадки отделяются от раствора быстро, поэтому центрифугирование их продолжается 0,5—1,5 мин. Аморфные осадки уплотняются медленно, их центрифугируют 2—3 мин. После центрифугирования весь осадок обычно собирается на дне пробирки, а раствор становится прозрачным. Его называют *центрифугатом*.

* Избытком реактива называют количество его, взятое сверх теоретически (стехиометрически) рассчитанного.

Некоторые осадки при центрифугировании всплывают на поверхность жидкости или оседают очень медленно. Такие осадки отделить от раствора центрифугированием не удастся, их приходится отфильтровывать.

Проба на полноту осаждения. После центрифугирования, не сливая прозрачного раствора, осторожно приливают по стенкам пробирки несколько капель реактива-осадителя. Если в месте падения капли помутнения не появляется, значит достигнуто полное осаждение.

В некоторых случаях о полноте осаждения судят по изменению концентрации ионов водорода, т. е. по кислотности или щелочности раствора. В этом случае после тщательного перемешивания и отстаивания смеси наносят стеклянной палочкой на лакмусовую бумагу каплю прозрачной жидкости. По изменению окраски бумаги судят о полноте осаждения.

Отделение раствора от осадка. При центрифугировании осадок настолько плотно оседает на дне пробирки, что прозрачный раствор можно почти полностью слить. Такой процесс называют *декантацией*.

Промывание осадков. Убедившись в полноте осаждения, прозрачную жидкость сливают пипеткой или путем декантации, стараясь не взмучивать осадок. Далее осадок промывают дистиллированной водой. Если осадок способен переходить в коллоидное состояние, то в дистиллированную воду, которой его промывают, добавляют электролит. Например, осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ промывают разбавленным раствором нитрата аммония.

Количество жидкости, необходимое для промывания, и число промываний зависят от объема осадка, его свойств и т. д. Студенистые осадки нужно промывать большее число раз, чем кристаллические. Кристаллические осадки достаточно промыть 2—3 раза. Для промывания осадка в пробирку наливают несколько миллилитров дистиллированной воды или промывной жидкости. Пробирку держат почти в горизонтальном положении, распределяя осадок на большой поверхности, и смесь хорошо перемешивают. Затем смесь вновь центрифугируют и сливают промывную жидкость. Эту операцию следует повторить 2—3 раза.

Растворение осадков. Для растворения промытого осадка в пробирку вносят растворитель. Если из предварительных опытов известно, что осадок должен полностью раствориться в прилитом объеме растворителя, смесь тщательно перемешивают, осторожно нагревая пробирку на водяной бане или на открытом пламени горелки. Если при этом осадок все-таки растворяется не полностью, содержимое пробирки тщательно взбалтывают и взмученную смесь переносят в фарфоровую чашку или стакан. Если сразу перенести осадок полностью не удастся, в пробирку вторично наливают растворитель и операцию повторяют. Смесь в чашке тщательно перемешивают и, если требуется, нагревают. Затем смесь переносят в пробирку и центрифугируют. Раствор отделяют от осадка и исследуют отдельно центрифугат и осадок.

Открытие ионов. Для открытия ионов пользуются одним из следующих методов анализа (см. с. 48): пробирочным (микро- и полумикроанализом), капельным и микрокристаллоскопическим.

Глава VIII. ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ, ЛИКВИДАЦИЯ ПОЖАРА

При работе в химической лаборатории учащийся должен ознакомиться с инструкцией по охране труда. Эта инструкция находится в лаборатории.

Первая помощь при несчастных случаях. При всех несчастных случаях надо обратиться в медпункт или вызвать врача. Студенты должны знать правила оказания первой помощи.

1. Ожог первой степени характеризуется покраснением кожи. На обожженный участок следует положить вату, обильно смоченную 90—95% -ным раствором этилового спирта, повторно увлажняя вату.

2. При ожоге второй степени появляются пузыри. Кожу обрабатывают спиртом, как указано выше, или 3—5% -ным раствором $KMnO_4$ или же свежеприготовленным 5% -ным раствором танина.

3. При ожоге третьей степени происходит разрушение ткани. Рану покрывают стерильной повязкой или смачивают пикриновой кислотой и идут в медпункт. При ожоге пламенем рекомендуется промывать обожженное место 10% -ным раствором $KMnO_4$ или накладывать компресс из спиртового раствора танина.

4. При ожоге кожи кислотой или щелочами обожженное место обмывают сильной струей воды из водопроводного крана. Затем осторожно промывают 1% -ным раствором уксусной кислоты при ожоге щелочью или 1% -ным раствором гидрокарбоната натрия (питьевая сода) при ожоге кислотой. Если ожог вызван концентрированным раствором серной кислоты, то сначала надо осторожно вытереть сухим ватным тампоном, а затем уже промывать водой.

5. При ожоге кожи бромом, фенолом, иодом надо сейчас же пораженное место обработать соответствующим органическим растворителем (спиртом, бензолом, эфиром и др.).

6. При ожоге глаз следует обильно промыть их струей воды из водопроводного крана, стараясь держать глаза открытыми, затем немедленно пойти в медпункт или вызвать врача. В случае попадания щелочи в глаза необходимо промыть их 2% -ным раствором борной кислоты, а при попадании кислоты — 3% -ным раствором гидрокарбоната натрия.

7. При ожоге рта и губ кислотой, щелочью или растворами тяжелых металлов надо принять противоядие: молоко, белок, овсяный раствор. При ожоге кислотами полости рта промывают рот водяной суспензией масла или оксида магния, а при ожоге щелочью следует полоскать рот 1% -ным раствором уксусной или лимонной кислоты.

8. При отравлении газами, раздражающими дыхательные пути (хлором, бромом, хлористым водородом, оксидами азота), необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух и дать ему покой. Кроме того, вдыхать пары нашатырного спирта и выпить молоко.

9. При отравлении сероводородом, оксидом углерода (II), мышьяковистым водородом следует вывести пострадавшего на свежий воздух, предоставить покой. В тяжелых случаях применить искусственное дыхание.

10. При отравлении аммиаком дать выпить большое количество воды с добавлением уксусной или лимонной кислоты. Вызвать рвоту. Дать внутрь растительное масло, молоко или яичный белок.

11. При неглубоком порезе рану обрабатывают спиртовым раствором иода и перевязывают.

12. При глубоком порезе рану нельзя промывать водой, кровь сама очищает рану. Если в ране инородные тела, например осколки стекла, нельзя их удалять без врача. Рану надо забинтовать стерильным бинтом. *Не употреблять вату.* Если стерильного бинта нет, рану можно перевязать не бывшим в употреблении носовым платком. При сильном кровотечении наложить жгут выше раны.

Ликвидация пожара. При возникновении пожара следует немедленно выключить газ, все электроприборы, убрать все горючие вещества подальше от огня. Очаг пожара засыпать песком или закрыть шерстяным или войлочным одеялом, или же гасить пламя при помощи огнетушителя. Не всегда можно применить воду при гашении пожара; например, при горении керосина и других органических горючих веществ, плотность которых меньше единицы, вода способствует увеличению пожара. В случаях разрастания пожара нужно немедленно вызвать пожарную команду. При воспламенении одежды на пострадавшего набрасывают шерстяное или войлочное одеяло, которое не снимают до тех пор, пока не погасят пламя.

Глава IX. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА КАК ОСНОВА АНАЛИТИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ИОНОВ

Периодический закон Д. И. Менделеева сыграл большую роль в развитии аналитической химии. Аналитическая классификация катионов, положенная в основу сероводородного метода анализа, органически связана с периодической системой элементов. В ходе систематического анализа ионы выделяются из сложной смеси не по одному, а небольшими группами с учетом одинакового отношения их к некоторым реактивам. Реактивы, с помощью которых выделяют из сложной смеси целую группу ионов, называют групповыми. Например, катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} образуют с ионами Cl^- нерастворимые хлориды AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , тогда как хлориды всех других распространенных катионов растворимы в воде. Поэтому, действуя на исследуемую смесь соляной кислотой, можно осадить ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , таким образом отделить их от ос-

тальных катионов. Иногда действие группового реактива состоит не в осаждении, а в растворении каких-нибудь составных частей осадка. Так, если в осадке находятся сульфиды многих катионов, то, действуя полисульфидом аммония, в раствор можно перевести мышьяк, сурьму и олово. В данном случае полисульфид аммония также является групповым реактивом. Удобство применения групповых реактивов заключается в том, что они позволяют сложную аналитическую задачу разделить на несколько простых. Кроме того, если групповой реактив не дает осадка, то это указывает на отсутствие целой группы катионов.

Принятая в настоящем учебнике классификация катионов (см. форзац) совпадает в общих чертах с классификацией, предложенной Н. Н. Меншуткиным (1871).

В качественном анализе неорганических веществ анализ катионов и анализ анионов проводят отдельно. При систематическом анализе смесей предварительно разделяют смесь катионов на аналитические группы, включающие ионы с наиболее сходными свойствами. Осадки, которые содержат катионы разных групп, подвергают дальнейшей обработке, чтобы отделить друг от друга катионы, входящие в данную группу. Присутствие данного катиона устанавливают особой, характерной для него реакцией.

Катионы делят на пять аналитических групп. Каждая группа имеет свой групповой реактив-осадитель, который образует нерастворимое соединение одновременно со всеми катионами данной группы. Исключение составляет первая группа: относящиеся к ней катионы не имеют группового реактива, так как не существует аниона, который образовывал бы осадок со всеми катионами этой группы.

Первая аналитическая группа включает катионы щелочных металлов, т. е. катионы элементов главной подгруппы первой группы периодической системы Д. И. Менделеева, в эту же группу катионов отнесены ионы аммония и магния.

Вторая аналитическая группа включает катионы щелочноземельных металлов, т. е. катионы элементов главной подгруппы второй группы периодической системы (кроме магния). Они характеризуются тем, что их карбонаты в воде нерастворимы, а сульфиды растворимы. Групповым реагентом катионов этой группы является карбонат аммония.

Третья аналитическая группа включает катионы элементов третьей группы периодической системы и переходные* металлы четвертого периода (в их низших валентностях), кроме катиона меди. Катионы этой группы характеризуются тем, что образуемые ими сульфиды и гидроксиды нерастворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах. Групповым реактивом ка-

* Переходными называют металлы, электронная структура которых характеризуется наличием не завершенных полностью внутренних электронных слоев. К переходным металлам относятся, например, следующие элементы четвертого периода периодической системы Д. И. Менделеева: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu.

тионов этой группы является сульфид аммония в нейтральной или щелочной среде.

Четвертая аналитическая группа включает катионы меди (элемент четвертого периода) и катионы металлов пятого и шестого периодов периодической системы. Исключение составляют катионы металлов, сульфиды которых обладают кислотными свойствами (мышьяк, сурьма, олово). Сульфиды, образованные катионами четвертой аналитической группы, не растворяются ни в воде, ни в разбавленных кислотах. Групповым реактивом катионов этой группы является сероводород, который осаждает сульфиды катионов четвертой группы из разбавленных солянокислых растворов.

Пятая аналитическая группа включает ионы, сульфиды которых растворяются в полисульфиде аммония. К ним относятся ионы мышьяка, олова и сурьмы. Катионы пятой группы, так же как и четвертой, образуют сульфиды, осаждаемые сероводородом в кислой среде. Сульфиды катионов пятой аналитической группы в отличие от сульфидов катионов четвертой группы растворяются в растворе полисульфида аммония или в щелочном растворе сульфида калия или натрия. В табл. 4 показано распределение катионов по аналитическим группам.

Таблица 4

Аналитическая классификация катионов

Аналитическая группа	Групповой реактив	Катионы
Первая	Группового реактива нет	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}
Вторая	$(NH_4)_2CO_3$	Ba^{2+} , Ca^{2+}
Третья	$(NH_4)_2S$ или H_2S в присутствии NH_4OH	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}
Четвертая	H_2S в присутствии HCl	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+}
Пятая	H_2S в присутствии HCl , последующее растворение в полисульфиде аммония или щелочном растворе K_2S или Na_2S	$Sb(III)$, $Sb(V)$, $Sn(II)$, $Sn(IV)$

При систематическом анализе последовательность выделения аналитических групп из раствора оказывается обратной их нумерации. Первыми выделяют катионы четвертой и пятой групп, катионы первой группы анализируют в последнюю очередь. Однако предварительное изучение аналитических реакций катионов начинают с первой группы, переходя от более простого материала к более сложному.

Изучением взаимосвязи между сульфидной классификацией катионов и положением элемента в периодической системе Д. И. Менделеева занимались советские химики Н. И. Блок, И. М. Коренман, К. Б. Яцимирский и др. Эта взаимосвязь хорошо заметна при

рассмотрении периодической системы, в которой римскими цифрами показана зарядность катиона, а арабскими — количество электронов на их энергетических уровнях. Катионы, сульфиды которых растворимы в воде, располагаются в левой части периодической системы, причем первая и вторая аналитические группы полностью совпадают с первой и второй группами периодической системы Д. И. Менделеева.

Аналитическая классификация тесно связана с электронной структурой ионов. Катионы первой и второй групп, а также катионы третьей, осаждаемые в виде гидроксидов, отличаются законченными электронными уровнями с 2 или 8 внешними электронами. У катионов третьей, четвертой и пятой аналитических групп, дающих нерастворимые сульфиды, имеются либо законченные 18-электронные внешние уровни, либо незаконченные, но переходные от 8 до 18 электронов на уровне. Среди катионов с незаконченным внешним электронным уровнем одни имеют в предыдущем уровне 8 электронов, образуют сульфиды, растворимые в кислотах, и относятся к третьей аналитической группе, а другие содержат в предыдущем уровне 18 электронов, образуют нерастворимые в кислотах сульфиды и относятся к четвертой и пятой аналитическим группам.

Электронные формулы атома натрия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и калия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ показывают, что эти элементы, образующие катионы первой аналитической группы, являются *s*-элементами и имеют во внешнем уровне конфигурацию электронов s^1 . Атомы кальция $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ и бария $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$, образующие катионы второй аналитической группы, также являются *s*-элементами, но с электронной конфигурацией внешнего уровня s^2 .

В третью аналитическую группу входят катионы хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и цинка, т. е. *d*-элементы четвертого периода, а также катион алюминия, являющийся *p*-элементом третьего периода.

К четвертой аналитической группе относятся катионы *d*-элементов — меди, серебра, ртути, а также катионы свинца и висмута, т. е. *p*-элементы шестого периода. Мышьяк, сурьма и олово, образующие катионы пятой аналитической группы, являются *p*-элементами четвертого и пятого периодов.

ПЕРВАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Глава X. РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+})

§ 30. Характеристика группы

Катионы первой группы не имеют общего группового реактива. Это отличает первую группу катионов от остальных аналитических групп, имеющих групповые реактивы. Большинство соединений катионов первой группы хорошо растворимо в воде и образует бес-

цветные растворы. Лишь с некоторыми реактивами катионы первой группы образуют характерные окрашенные соединения.

К первой группе катионов, кроме K^+ и Na^+ , отнесены ионы NH_4^+ и Mg^{2+} . Ион NH_4^+ отнесен к первой группе, потому что растворимость его солей близка к растворимости солей щелочных металлов. Свойства иона Mg^{2+} позволяют включить его и в первую и во вторую группу.

§ 31. Порядок выполнения и оформления работ при изучении катионов первой группы

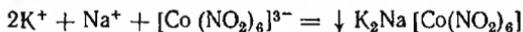
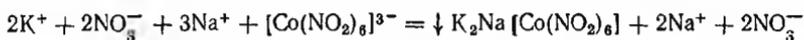
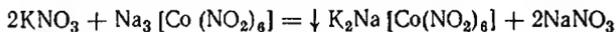
При работе с катионами первой группы рекомендуется следующая форма записи:

Реактив	Катионы			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}
Кобальтинитрит натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ Магнийуриилацетат $Mg[(UO_2)_3(CH_3COO)_8]$ или цинкуриилацетат $Zn[(UO_2)_3(CH_3COO)_8]$ Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 Окрашивание пламени				

Предварительно внимательно рассматривают соответствующие реактивы, затем приступают к выполнению аналитических реакций, как описано ниже.

§ 32. Характерные реакции на ион калия

1. Кобальтинитрит натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в нейтральном или уксуснокислом растворе дает кристаллический осадок кобальтинитрита калия-натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ желтого цвета:



Открытию ионов K^+ мешают ионы NH_4^+ , так как они с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ дают осадок, сходный как по цвету, так и по форме с осадком, образуемым K^+ .

Реактив $Na_3[Co(NO_2)_6]$ нельзя применять в щелочной или сильнокислой среде, так как щелочи и сильные кислоты разрушают комплексный ион $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ — наиболее чувствительный реактив на ионы калия. Применяя его, необходимо соблюдать условия: исследуемый раствор должен быть нейтральным или уксуснокислым; в растворе не должно быть иона NH_4^+ .

Выполнение реакции. 1 мл исследуемого раствора, не содержащего ионы NH_4^+ , нейтрализовать; если раствор щелочной, в него вводят по каплям 2 н. раствор уксусной кислоты до кислой реакции на лакмус; если же раствор кислый — добавляют по каплям 2 н. NaOH до слабощелочной реакции, а затем несколько капель уксусной кислоты до кислой реакции. К уксуснокислому раствору с $\text{pH}=3-4$ (по индикаторной бумаге) прибавляют 3—5 капель раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Появление кристаллического осадка желтого цвета указывает на присутствие K^+ -ионов.

2. Дипикрилами́н $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$. При взаимодействии с K^+ происходит замещение водорода имидной ($-\text{NH}$) группы на K^+ и образуется оранжево-красный осадок калиевой соли дипикрилами́на. Ионы NH_4^+ мешают этой реакции.

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу помещают каплю нейтрального исследуемого раствора и каплю раствора дипикрилами́на. В присутствии K^+ появляется оранжево-красное пятно, которое не обесцвечивается при смачивании его 1—2 каплями 2 н. раствора HCl .

3. Гексанитрокупроат $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ или гексанитрокобальтат (III) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ образуют с ионами K^+ черные кристаллы состава $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ или $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Ионы NH_4^+ мешают этой реакции.

Выполнение реакции. Эту реакцию выполняют микрокристаллоскопическим методом. На предметное стекло помещают 1—2 капли исследуемого раствора и осторожно выпаривают досуха над небольшим пламенем микрогорелки или над электроплиткой. Охлаждают стекло, сухой осадок смачивают каплей 2 п. азотной кислоты, прибавляют небольшой кристалл нитрата свинца, такой же величины кристалл ацетата меди или нитрата кобальта и 2—3 капли насыщенного раствора нитрата натрия. Смесь тщательно перемешивают. Через несколько минут образуются черные кристаллы, имеющие форму куба или прямоугольника (рис. 16). Образовавшиеся кристаллы рассматривают под микроскопом.



Рис. 16. Кристаллы нитрокупроата калия и свинца ($\times 90$)

4. Окрашивание пламени. Летучие соли калия, особенно хлорид и нитрат, окрашивают бесцветное пламя горелки в бледно-фиолетовый цвет. В присутствии даже небольших количеств соединений натрия фиолетовый цвет пламени сильно маскируется желтой окраской. Если смотреть на пламя сквозь синее кобальтовое стекло, индиговую призму или раствор красителя метилового фиолетового, то видны только фиолетовые лучи калия, а желтые лучи натрия полностью поглощаются.

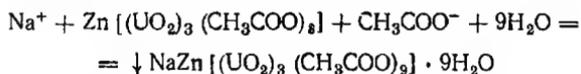
Выполнение реакции. Предварительно очищают платиновую или нихромовую проволоку. Для этого на маленькое часо-

вое стекло наливают концентрированный раствор HCl и погружают в него проволоку. Затем проволоку вводят в бесцветную зону пламени горелки. Если пламя окрасится, продолжают очищать проволоку кислотой до тех пор, пока пламя горелки не перестанет окрашиваться.

Очищенную проволоку погружают в исследуемое порошкообразное или растворенное вещество, затем вносят ее в бесцветное пламя горелки. Окрашивание пламени наблюдают через сложенные вместе две пластинки кобальтового стекла или через индиговую призму. В присутствии калия пламя окрашивается в бледно-фиолетовый цвет.

§ 33. Характерные реакции на ион натрия

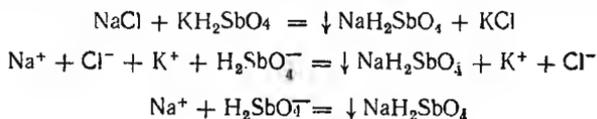
1. Цинкуранилацетат $Zn[(UO_2)_3(CH_3COO)_6]$ в нейтральном или уксуснокислом растворе дает с ионами Na^+ кристаллический осадок натрийцинкуранилацетата $NaZn[(UO_2)_3(CH_3COO)_9] \cdot 9H_2O$ зеленовато-желтого цвета, хорошо заметный на черном фоне:



Вместо цинкуранилацетата можно применять магнийуранилацетат. Ионы K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ и ионы щелочноземельных металлов не мешают этой реакции.

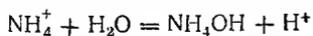
Выполнение реакции. В пробирку помещают 3—4 капли исследуемого нейтрального или уксуснокислого раствора (кислый раствор нейтрализуют аммиаком, а избыток аммиака — уксусной кислотой) и 8—10 капель цинкуранилацетата или магнийуранилацетата. Для ускорения выпадения осадка протирают о стенки пробирки стеклянной палочкой. В присутствии натрия выпадает осадок зеленовато-желтого цвета.

2. Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 с ионами Na^+ в нейтральной или слабощелочной среде (при $pH=7,5-8$) дает кристаллический осадок дигидроантимоната натрия NaH_2SbO_4 белого цвета:



Осадок NaH_2SbO_4 растворяется в горячей воде и частично в щелочах.

Кислоты разлагают реактив KH_2SbO_4 . Соли аммония оказывают на KH_2SbO_4 то же действие, что и кислоты, так как водный раствор соли аммония вследствие гидролиза содержит ион водорода:



При этом pH раствора понижается настолько, что реактив разлагается. Соли магния мешают открытию Na^+ , так как они

с $\text{KН}_2\text{SbO}_4$ дают кристаллические осадки, которые легко принять за осадок NaH_2SbO_4 .

Итак, применяя реактив $\text{KН}_2\text{SbO}_4$ для открытия натрия, необходимо соблюдать следующие условия: в растворе должны отсутствовать ионы NH_4^+ и Mg^{2+} ; раствор должен быть нейтральным или слабощелочным и достаточно концентрированным; реакцию следует проводить на холоду.

Выполнение реакции. К 5—8 каплям нейтрального или слабощелочного раствора ($\text{pH}=7,5\text{—}8$) приливают 5—8 капель раствора $\text{KН}_2\text{SbO}_4$ и протирают о стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадение белого кристаллического осадка свидетельствует о присутствии Na^+ . Хлопьевидный осадок не может служить доказательством присутствия ионов натрия, так как это может быть осадок метасурьмяной кислоты, если среда кислая. NaH_2SbO_4 — тяжелый кристаллический осадок. Он хорошо оседает на дно пробирки и частично пристает к ее стенкам.

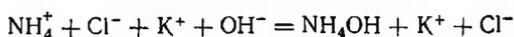
3. Окрашивание пламени. Летучие соединения окрашивают бесцветное пламя в интенсивно-желтый цвет.

Выполнение реакции. Платиновую или нихромовую проволоку смачивают концентрированным раствором HCl и прокалывают в бесцветной зоне пламени горелки до исчезновения желтой окраски пламени. Очищенную проволоку погружают в исследуемый раствор или прикасаются ею к порошку исследуемого вещества и осторожно вводят в бесцветную зону пламени горелки. Желтая окраска пламени, сохраняющаяся в течение нескольких секунд, указывает на присутствие в растворе ионов натрия.

§ 34. Характерные реакции на ион аммония

При прокаливании соли аммония в отличие от солей щелочных металлов разлагаются и улетучиваются. Ионы NH_4^+ образуют осадки почти со всеми реактивами, которые осаждают K^+ . Ионы аммония можно открыть следующими характерными реакциями:

1. Едкие щелочи NaOH , KOH и гидроксиды щелочноземельных металлов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при нагревании с солями аммония выделяют аммиак. Например:

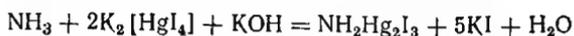
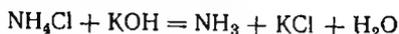


Присутствие аммиака обнаруживают по запаху или по посинению красной лакмусовой бумаги, а также по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата ртути (I).

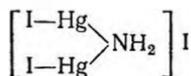
Выполнение реакции. В пробирку помещают 3—5 капель исследуемого раствора или крупинку твердого вещества, 4—5 капель 2 н. раствора едкой щелочи. Реакцию проводят в щелочной среде при $\text{pH}>9$. Отверстие пробирки накрывают влажной красной лакмусовой бумагой или полоской фильтровальной бума-

ги, смоченной раствором нитрата ртути (I). Бумага не должна касаться внутренних стенок пробирки. Пробирку нагревают осторожно, чтобы брызги из пробирки не попадали на бумагу. Посинение лакмусовой бумаги или почернение фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли ртути (I), указывает на присутствие NH_4^+ .

2. Реактив Несслера — смесь растворов в комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH — образует с растворами солей аммония осадок состава $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$ красно-бурого цвета. Если количество соли аммония невелико (следы), осадок не образуется, но раствор окрашивается в желтый или бурый цвет:



Структурная формула $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$

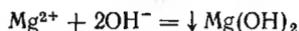


Выполнение реакции. В пробирку вносят 3—5 капель исследуемого раствора, 5—10 капель воды и 3—4 капли реактива Несслера. В присутствии NH_4^+ и NH_3 выпадает осадок красно-бурого цвета или появляется желтое или бурое окрашивание.

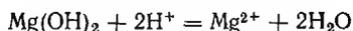
§ 35. Реакции на ион магния

Магний во всех соединениях двухвалентен. Он дает только один оксид MgO основного характера. Большинство солей магния растворимо в воде. Нерастворимы гидроксид, фосфат, гидрофосфат, карбонат, оксалат, ферроцианид, феррицианид, фторид, дигидроантимонат и оксихинолят магния.

1. Едкие щелочи NaOH или KOH и гидроксиды щелочноземельных металлов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуют с растворимыми солями магния студенистый осадок гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$ белого цвета:

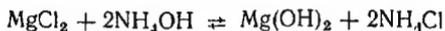


В присутствии большого количества солей аммония гидроксид магния не выпадает в осадок. Гидроксид магния растворим в кислотах:



Выполнение реакции. К 2—3 каплям соли магния приливают 3—4 капли 2 н. раствора NaOH или KOH . Выпадает аморфный осадок белого цвета, который при обработке кислотой растворяется.

2. Водный раствор аммиака с Mg^{2+} образует осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Осаждение неполное, так как реакция обратима:

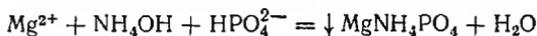
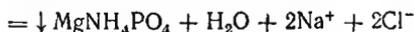
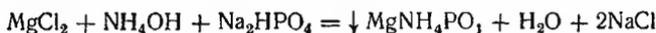


Выполнение реакции. К 3—5 каплям раствора соли магния приливают 3—5 капель 2 н. раствора NH_4OH . Выпадает небольшое количество осадка.

3. **Водный раствор аммиака в присутствии солей аммония** не образует осадка с Mg^{2+} , так как соли аммония понижают диссоциацию NH_4OH и концентрация гидроксильных ионов становится меньше, чем она должна быть в насыщенном растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора соли магния приливают 3—5 капель 2 н. раствора NH_4Cl и 2—3 капли 2 н. раствора NH_4OH . Осадок не выпадает.

4. **Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl *** образует с Mg^{2+} кристаллический осадок двойной соли магний-аммоний фосфата MgNH_4PO_4 белого цвета:



Магний-аммоний фосфат хорошо растворим в кислотах и практически нерастворим в 2,5%-ном растворе аммиака.

Выполнение реакции. В пробирку помещают 3—5 капель исследуемого раствора, 2—3 капли 2 н. раствора NH_4Cl , 2—3 капли 2 н. раствора HCl и 3—4 капли раствора Na_2HPO_4 . Осадок не должен выпадать. Если же осадок образуется, то прибавляют по каплям 2 н. раствор HCl до растворения осадка. В прозрачный раствор вносят каплю фенолфталеина и добавляют по каплям 2 н. раствор аммиака; содержимое пробирки тщательно взбалтывают после добавления каждой капли. Затем вводят такое количество аммиака, чтобы появилось исчезающее розовое окрашивание индикатора. В присутствии ионов магния выпадает кристаллический осадок. Из разбавленных растворов осадок выделяется медленно. Осаждение можно ускорить охлаждением раствора и трением стеклянной палочкой о стенки пробирки. Эту же реакцию можно выполнить микрокристаллоскопическим путем.

Выполнение реакции. На предметное стекло наносят каплю исследуемого раствора и каплю 2 н. раствора NH_4Cl ; предметное стекло, повернутое каплей вниз, в течение 1 мин держат над склянкой с 2 н. раствором аммиака. После этого помещают на стекло каплю раствора Na_2HPO_4 или небольшой кристаллик этой соли. В присутствии магния появляются характерные кристаллы, форма которых зависит от концентрации раствора и от скорости кристаллизации.

* Хлорид аммония NH_4Cl прибавляют, чтобы предупредить выпадение осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При медленной кристаллизации из разбавленных растворов получают кристаллы в форме призм и трапеций (рис. 17). При быстрой кристаллизации из более концентрированных растворов выпадают звездочки или дендриты (рис. 18).

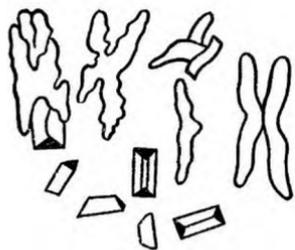


Рис. 17. Кристаллы фосфата магния-аммония ($\times 200$)

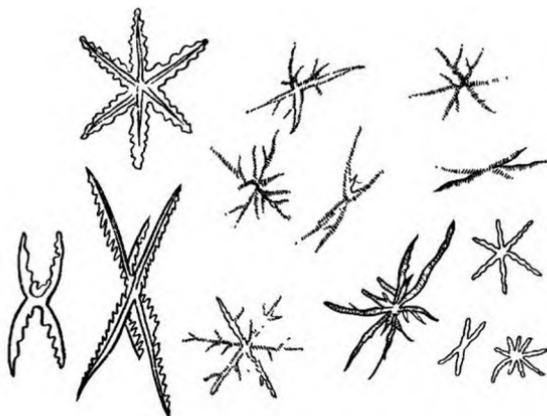


Рис. 18. Кристаллы фосфата магния-аммония ($\times 90$)

В табл. 5 приведены реакции катионов аналитической группы.

Таблица 5

Реакции катионов первой аналитической группы

Реактивы	Катионы			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}
Кобальтинитрит натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$	Нет осадка	Желтый кристаллический осадок $(NH_4)_2Na[Co \times (NO_2)_6]$	Нет осадка
Цинкуранилацетат или магнийуриилацетат $Zn[(UO_2)_2 \times (CH_3COO)_6]$ $Mg[(UO_2)_3 \times (CH_3COO)_8]$	Нет осадка	Зеленовато-желтый кристаллический осадок $NaZn[(UO_2)_3 \times (CH_3COO)_9]$	Нет осадка	Нет осадка
Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4	Нет осадка	Белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4	Белый аморфный осадок H_2SbO_4	Белый кристаллический осадок $MgHSbO_4$
Окрашивание пламени	Бледно-фиолетовое	Желтое	Не окрашивает	Не окрашивает

§ 36. Анализ смеси катионов первой группы

Прежде чем приступить к анализу катионов первой аналитической группы, необходимо выяснить, имеется ли в смеси NH_4^+ , так как он мешает открытию K^+ , а также Na^+ , если ионы натрия открывают реактивом KH_2SbO_4 .

Если ионы аммония присутствуют, необходимо перед анализом удалить их прокаливанием, используя свойство аммонийных солей легко улетучиваться при этом. Удалив соли аммония, открывают ионы K^+ , Mg^{2+} и Na^+ .

Анализ смеси катионов первой группы следует выполнять в такой последовательности.

1. Открытие ионов аммония. Ионы аммония можно открыть действием едкой щелочью и реактивом Несслера. В случае открытия едкой щелочью в пробирку помещают 3—5 капель исследуемого раствора и 8—10 капель 2 н. раствора щелочи. Пробирку накрывают влажной красной лакмусовой бумагой и осторожно нагревают до кипения, следя за тем, чтобы брызги щелочи не попадали на лакмусовую бумагу и чтобы бумага не касалась внутренних стенок пробирки. Посинение бумаги указывает на присутствие ионов аммония NH_4^+ . Открывая ионы NH_4^+ реактивом Несслера, прибавляют 3—5 капель этого реактива к 2—3 каплям анализируемого раствора. В присутствии NH_4^+ выпадает осадок красно-бурого цвета или появляется желтое или бурое окрашивание раствора.

2. Удаление солей аммония. Если в растворе присутствует NH_4^+ , его необходимо удалить, так как он мешает открытию K^+ . Для этого 5—8 мл исследуемого раствора переносят в фарфоровую чашку, выпаривают раствор на водяной бане досуха. Если на поверхности жидкости образуется корочка из выделяющихся солей, растворяют ее, помешивая раствор стеклянной палочкой. Чашку с остатком смеси ставят под тягу на песчаную баню или фарфоровый треугольник и прокаливают на голом огне — сначала на слабом, затем на более сильном, пока не прекратится выделение белого дыма. При этом во избежание разбрызгивания содержимое чашки время от времени перемешивают. Чтобы лучше удалить соли аммония, горелку держат в руке и направляют пламя на стенки и дно чашки.

После того как прекратится выделение дыма, чашку охлаждают, сухой остаток измельчают концом стеклянной палочки, затем смачивают его несколькими каплями концентрированной HNO_3 . Раствор выпаривают досуха и остаток вновь прокаливают.

Соли аммония необходимо удалить полностью, так как даже их следы мешают открытию ионов калия. Чтобы установить полноту удаления солей аммония, к 3—5 каплям реактива Несслера прибавляют крупинку сухого остатка. Отсутствие красно-бурого осадка или отсутствие желтого или бурого окрашивания раствора указывает на полноту удаления солей аммония. В случае неполного

удаления солей аммония продолжают прокалывать сухой остаток. Только убедившись в полном удалении солей аммония, охлаждают чашку, добавляют в нее 1—2 мл дистиллированной воды и 3—5 капель 2 н. раствора уксусной кислоты. Раствор центрифугируют и в центрифугате открывают ионы K^+ , Mg^{2+} и Na^+ .

3. Окрашивание пламени (предварительное испытание). Очищенную платиновую или нихромовую проволоку смачивают полученным раствором и вносят ее в бесцветную зону пламени горелки. Интенсивная желтая окраска пламени, устойчивая в течение 20—30 с, указывает на присутствие ионов натрия, а фиолетовая окраска, видимая через кобальтовое стекло или раствор индиго, свидетельствует о присутствии ионов калия. Это испытание ориентировочно.

4. Открытие ионов калия. После удаления солей аммония (п. 2) 3—5 капель раствора переносят в пробирку и добавляют 1—2 капли фенолфталеина. Если раствор остается бесцветным (кислая или нейтральная среда), добавляют по каплям 2 н. раствор $NaOH$ до появления розового окрашивания индикатора (щелочная реакция), затем также по каплям 2 н. раствор CH_3COOH до тех пор, пока раствор не обесцветится ($pH=3-4$). К полученному уксуснокислому раствору добавляют 3—5 капель $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Выпадение осадка желтого цвета укажет на присутствие ионов калия.

5. Открытие ионов магния. К 3—5 каплям раствора, полученного после удаления солей аммония (п. 2), или к 3—5 каплям исследуемого раствора прибавляют 1 мл 2 н. раствора HCl , 2—3 капли раствора NH_4Cl , 3—4 капли раствора Na_2HPO_4 и каплю фенолфталеина. Осадок не должен выпадать. Если он появится, прибавляют несколько капель 2 н. раствора HCl . В полученный прозрачный раствор вносят по каплям 2 н. раствор аммиака до появления исчезающей розовой окраски индикатора. Выпадение кристаллического осадка белого цвета указывает на присутствие ионов Mg^{2+} .

6. Открытие ионов натрия цинкуранилацетатом или магнийуранилацетатом. К 3—5 каплям исследуемого раствора или раствора, из которого удалены соли аммония (п. 2), прибавляют 8—10 капель $Zn[(UO_2)_3(CH_3COO)_8]$ или $Mg[(UO_2)_3(CH_3COO)_8]$. Смесь взбалтывают и протирают о стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадение желто-зеленоватого осадка служит признаком присутствия Na^+ .

7. Открытие ионов натрия дигидроантимонатом калия. Этот реактив нужно применять в отсутствие NH_4^+ и Mg^{2+} в нейтральной или слабощелочной среде. Для удаления ионов Mg^{2+} к раствору, полученному после удаления аммонийных солей (п. 2), прибавляют 2 н. раствор KOH до сильнощелочной реакции (проба на лакмус или индикаторную бумагу). Смесь нагревают до кипения и центрифугируют. К центрифугату, полученному после удаления Mg^{2+} , прибавляют HCl для нейтрализации избытка KOH до

* Уксусную кислоту добавляют для того, чтобы растворить основные соли магния.

слабощелочной реакции. Раствор выпаривают до небольшого объема (не более 1 мл) и с помощью лакмусовой бумаги определяют реакцию среды. Если среда кислая или нейтральная, прибавляют несколько капель 2 н. раствора КОН. К полученному слабощелочному раствору ($\text{pH}=7,5-8$) приливают такой же объем реактива KH_2SbO_4 и протирают о стенки пробирки стеклянной палочкой. Появление кристаллического осадка белого цвета указывает на присутствие Na^+ .

Схема анализа смеси катионов первой группы

1. Предварительные испытания в отдельных пробах раствора:
 - а) проба на присутствие ионов NH_4^+ со щелочью при нагревании (с. 74, п. 1) или с реактивом Несслера (с. 74, п. 2); б) определение ионов Mg^{2+} (с. 75, п. 5).
2. Удаление иона NH_4^+ : выпаривание раствора и прокаливание до полного разложения солей аммония; проба на полноту удаления реактивом Несслера. Растворение сухого остатка в воде (с. 74, п. 2).
3. Проба на окрашивание пламени (с. 75, п. 3).
4. Открытие ионов K^+ (с. 75, п. 4).
5. Открытие ионов Mg^{2+} (с. 75, п. 5).
- 6 и 7. Открытие ионов Na^+ (с. 75, п. 7).

Вопросы

1. Каким реактивом можно открыть K^+ ?
2. Написать уравнение реакции между фосфатом калия и кобальтнитритом натрия
3. Почему нельзя открывать K^+ реактивом $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в щелочном или сильнокислом растворе? Составьте уравнение реакций едкой щелочи и сильной кислоты с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.
4. Почему перед определением K^+ необходимо удалить NH_4^+ ?
5. Указать характерные реакции на Na^+ .
6. Почему открывать Na^+ реактивом KH_2SbO_4 можно только в нейтральной или слабощелочной среде?
7. Указать характерные реакции на ионы NH_4^+ и Mg^{2+} . Написать уравнения этих реакций.
8. Для чего в исследуемый раствор прибавляют NH_4OH при определении иона Mg^{2+} гидрофосфатом натрия?

ВТОРАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Глава XI. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

§ 37. Понятие о произведении растворимости

Система, состоящая из насыщенного раствора, соприкасающегося с осадком какого-либо вещества, представляет собой гетерогенную (неоднородную) систему (см. § 9). Насыщенный раствор и осадок отделены друг от друга поверхностью раздела и являются фазами гетерогенной системы. Гетерогенные системы имеют большое значение в аналитической химии. С ними приходится сталкиваться в процессе осаждения, отделения ионов, растворения и промывания осадков.

При растворении твердого электролита в воде ионы его гидратируются, образуя гидраты, — непрочные соединения ионов с молекулами воды. Эти гидратированные ионы отрываются от поверхности кристалла и переходят в водный раствор (см. рис. 2).

Возьмем какой-нибудь малорастворимый в воде электролит, например хлорид серебра AgCl , кристаллическая решетка которого образована ионами Ag^+ и Cl^- , и приведем его в соприкосновение с водой. Ионы Ag^+ и Cl^- в процессе растворения под действием диполей воды переходят с поверхности кристалла в раствор, одновременно с процессом растворения начинается обратный процесс — осаждение AgCl . Ионы Ag^+ и Cl^- в растворе могут сталкиваться с поверхностью кристалла AgCl и осаждаться под влиянием притяжения ионов, входящих в состав кристалла. Постепенно скорость процесса растворения кристалла уменьшается, а скорость противоположного процесса — осаждения — увеличивается, что приводит к состоянию динамического равновесия, при котором количество ионов Ag^+ и Cl^- , уходящих в единицу времени с поверхности кристалла, становится равным числу ионов, возвращающихся на эту поверхность, т. е. наступает состояние динамического равновесия данной системы.

Скорость растворения твердой фазы AgCl в состоянии равновесия постоянна и равна некоторой постоянной величине K_1 :

$$v_1 = K_1.$$

Скорость противоположного процесса — осаждения — v_2 определяется числом столкновения ионов Ag^+ и Cl^- с единицей поверхности кристалла AgCl . Она будет пропорциональна произведению концентраций ионов Ag^+ и Cl^- . Отсюда

$$v_2 = K_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-],$$

где K_2 — величина постоянная при данной температуре. Отсюда следует, что

$$K_1 = K_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-];$$

$$K_1/K_2 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Отношение двух постоянных величин K_1/K_2 есть величина постоянная, которую обозначим через ПР_{AgCl} :

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Таким образом, произведение концентрации ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе есть величина постоянная при данной температуре, которая называется *произведением растворимости* и обозначается ПР с индексом того электролита, о котором идет речь.

Примеры выражения произведения растворимости малорастворимых веществ: $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$; $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$; $\text{ПР}_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]$; $\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$.

Для электролита Me_mAn_n произведение растворимости имеет вид $\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{An}_n} = [\text{Me}^{n+}]^m[\text{An}^{m-}]^n$.

Концентрация каждого иона входит в уравнение произведения растворимости в степени, равной числу этих ионов в молекуле данного вещества. В насыщенном растворе произведение концентрации ионов, из которых состоит осадок, постоянно и не зависит от присутствия в растворе других электролитов с другими ионами. Раствор называется насыщенным, когда произведение концентраций ионов в растворе равно произведению растворимости.

Следовательно, для электролита $MeAn$, если произведение концентраций ионов в растворе меньше произведения растворимости, т. е. $[Me^+][An^-] < PR_{MeAn}$, раствор не насыщен; если произведение концентраций ионов в растворе равно произведению растворимости, т. е. $[Me^+][An^-] = PR_{MeAn}$, раствор насыщен, но при этом осадок не выпадает. Если произведение концентрации ионов в растворе превысит значение произведения растворимости данного вещества, т. е. $[Me^+][An^-] > PR_{MeAn}$, из раствора выпадает осадок.

Таким образом, *осадок из раствора выпадает в том случае, когда произведение концентрации его ионов в растворе превышает значение произведения растворимости данного вещества*. При этом концентрация одного из ионов может быть больше концентрации другого иона.

Опыт показал, что к хорошо растворимым электролитам правило произведения растворимости полностью неприменимо. Величиной произведения растворимости принято пользоваться только в отношении электролитов, растворимость которых в воде не превышает 0,01 моль/л. Значения произведения растворимости различных малорастворимых электролитов указаны в приложении 11.

§ 38. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита по его растворимости

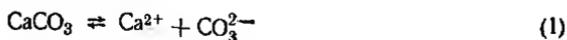
Зная растворимость какого-либо малорастворимого электролита, можно вычислить его произведение растворимости, а по значению произведения растворимости электролита — растворимость этого электролита в воде и в растворе, содержащем одноименный ион.

Для вычисления произведения растворимости данного электролита по известной растворимости его следует:

- 1) составить схему диссоциации электролита, произведение растворимости которого нужно вычислить;
- 2) выразить произведение растворимости электролита через произведение концентраций его ионов;
- 3) вычислить растворимость вещества в моль/л;
- 4) пользуясь уравнением диссоциации и значением растворимости, полученной по п. 3, вычислить равновесную концентрацию каждого иона;
- 5) подставить значение концентрации ионов, найденной по п. 4, в выражение произведения растворимости (п. 2) и произвести необходимые вычисления.

Пример 1. Вычислить произведение растворимости CaCO_3 , если при 20°C в 1 л насыщенного раствора содержится 6,9 мг = $6,9 \cdot 10^{-3}$ г CaCO_3 .

Решение. 1. Уравнение диссоциации



2. Выражение произведения растворимости

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

3. Для вычисления растворимости CaCO_3 (в моль/л) находим значение 1 моля CaCO_3 : он равен 100,09 г. Отсюда растворимость CaCO_3 равна

$$\frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{100,09} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

4. При диссоциации каждого моля CaCO_3 образуется 1 г-ион Ca^{2+} и 1 г-ион CO_3^{2-} (см. уравнение 1). Следовательно, ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} находятся в растворе в одинаковой концентрации, равной растворимости соли: $[\text{Ca}^{2+}] = 6,9 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л и $[\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

5. Подставив значение концентраций ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в выражение произведения растворимости (см. уравнение 2), получим

$$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 47,61 \cdot 10^{-10} = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

§ 39. Вычисление растворимости электролита в воде по известному произведению растворимости

Чтобы произвести соответствующие расчеты, следует:

1) составить уравнение диссоциации вещества, растворимость которого требуется вычислить;

2) выразить произведение растворимости вещества через произведение концентраций его ионов;

3) обозначить растворимость вещества через x моль/л;

4) пользуясь уравнением диссоциации вещества, вычислить равновесную концентрацию каждого иона его;

5) подставить найденное в п. 4 значение концентраций ионов в выражение произведения растворимости (п. 2) и произвести вычисления.

Пример 1. Вычислить растворимость AgBr в мг/л, если известно, что ПР_{AgBr} равно $5,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение.

1. Уравнение диссоциации



Обозначим растворимость AgBr через x моль/л.

Концентрация ионов Ag^+ равна концентрации ионов Br^- , т. е.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$$

2. Произведение растворимости

$$\text{ПР}_{\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] \quad (2)$$

3. Так как в растворе происходит полная диссоциация растворенной соли, концентрация каждого иона равна концентрации соли, т. е. ее растворимости в моль/л:

$$[\text{Ag}^+] = x \text{ и } [\text{Br}^-] = x.$$

4. Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости (см. уравнение 2):

$$\text{ПР}_{\text{AgBr}} = x \cdot x = x^2.$$

Так как по условию задачи $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, то $5,3 \cdot 10^{-13} = x^2$.

5. Решаем полученное уравнение и вычисляем растворимость в моль/л и растворимость AgBr в миллиграммах на 1 л:

$$5,3 \cdot 10^{-13} = x^2, \quad x = \sqrt{5,3 \cdot 10^{-13}} = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Итак, в 1 л насыщенного раствора растворено $7,3 \cdot 10^{-7}$ моль, поскольку 1 моль AgBr равен 187,8 г, растворимость AgBr составляет

$$187,8 \cdot 7,3 \cdot 10^{-7} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл} = 0,14 \text{ мг/л.}$$

Пример 2. Вычислить растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в мг/л, если $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ равно $6,0 \cdot 10^{-10}$.

Решение.

1. Уравнение диссоциации



2. Выражение произведения растворимости

$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad (2)$$

3. Обозначив растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ через x моль/л, получаем $[\text{Mg}^{2+}] = x$ и $[\text{OH}^-] = 2x$ (уравнение 1).

4. Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости (уравнение 2):

$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = x (2x)^2 = 4x^3.$$

Отсюда

$$4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10},$$

$$x^3 = 1,5 \cdot 10^{-10},$$

$$x = \sqrt[3]{1,5 \cdot 10^{-10}} = \sqrt[3]{150 \cdot 10^{-12}} = 5,31 \cdot 10^{-4}.$$

Итак, растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равна $5,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Так как 1 моль $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равен 58,33, растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ составляет

$$58,33 \cdot 5,31 \cdot 10^{-4} = 310 \cdot 10^{-4} = 31,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 31,0 \text{ мг/л.}$$

§ 40. Влияние одноименных ионов на растворимость малорастворимого электролита

В насыщенном растворе малорастворимого электролита увеличение концентрации одноименных ионов влечет за собой выпадение осадка. Это можно иллюстрировать следующим опытом.

В 200 мл горячей воды растворяют 12—15 г хлората калия KClO_3 . После охлаждения полученного раствора из него выпадает избыток соли. Осадок отфильтровывают, а прозрачный раствор разливают в три колбы. В одну из них добавляют 5 мл 20%-ного раствора K_2SO_4 , в другую — 5 мл 20%-ного раствора NaClO_3 , в третью — 5 мл 20%-ного раствора NaCl . Растворы в первой и вто-

рой колбах мутнеют через 1 мин, в третьей колбе раствор остается прозрачным.

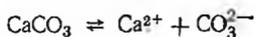
Чем можно объяснить это явление? Реакции при смешивании солей не происходит. Однако вследствие добавления электролита с одноименным ионом в растворе увеличивается концентрация ионов K^+ в первом случае и концентрация ионов ClO_3^- во втором. Из-за этого в обеих колбах выпадет осадок $KClO_3$, следовательно, осадок выпадает только потому, что ионы K^+ и ClO_3^- в полученном растворе присутствуют в большем количестве, чем в насыщенном. В третьей колбе, в которую добавили $NaCl$ (т. е. одноименный ион прибавлен не был), раствор остается прозрачным.

Следовательно, при добавлении сильных электролитов, имеющих с растворимым веществом одноименный ион, растворимость уменьшается.

Пример 1. Вычислить растворимость $CaCO_3$ в моль/л в растворе K_2CO_3 , в котором концентрация K_2CO_3 равна 0,1 моль/л; $ПР_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Решение.

1. Уравнение диссоциации



2. Произведение растворимости

$$ПР_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$$

3. Обозначим растворимость $CaCO_3$ в 0,1 М K_2CO_3 через x моль/л. Концентрация ионов $Ca^{2+} = x$, а концентрация ионов $CO_3^{2-} = x + 0,1$, так как ионы CO_3^{2-} получаются при диссоциации $CaCO_3$ и K_2CO_3 .

4. Подставив значение концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в выражение произведения растворимости, получим $ПР_{CaCO_3} = x(x + 0,1)$.

Так как растворимость $CaCO_3$ очень мала (см. пример 1), значением x в множителе $x + 0,1$ можно пренебречь, т. е. $x + 0,1 \approx 0,1$. Следовательно, $ПР_{CaCO_3} = x \cdot 0,1 = 0,1x$.

5. Подставив в это уравнение численное значение $ПР_{CaCO_3}$, равное $4,8 \cdot 10^{-9}$, получим

$$4,8 \cdot 10^{-9} = 0,1x.$$

Отсюда

$$x = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, в 1 л раствора, содержащем 0,1 моль/л K_2CO_3 , можно растворить $4,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Таким образом, растворимость $CaCO_3$ в 0,1 М K_2CO_3 меньше, чем в воде в $\frac{6,9 \cdot 10^{-5}}{4,8 \cdot 10^{-8}} = 1437$ раз.

§ 41. Солевой эффект

Растворимость малорастворимого электролита в присутствии другого хорошо растворимого электролита, не содержащего одноименного иона, увеличивается. Это явление называется *солевым эффектом*.

От прибавления к раствору малорастворимого электролита хорошо растворимого электролита ионная сила раствора увеличивается, а коэффициент активности каждого иона уменьшается.

Для малорастворимого электролита $MeAn$ произведение растворимости равно

$$ПР_{MeAn} = [Me^+] [An^-] f_{Me} f_{An}.$$

Так как произведение растворимости величина постоянная, с увеличением ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается, то концентрация ионов малорастворимого электролита увеличивается, т. е. увеличивается его растворимость.

Пример. Вычислить растворимость $AgCl$ в $0,1$ М KNO_3 .

Решение. Обозначив растворимость $AgCl$ в $0,1$ М KNO_3 через x моль/л и коэффициент активности однозарядного иона через f , получим

$$ПР_{AgCl} = x^2 f_{Ag} f_{Cl},$$

$$x = \sqrt{\frac{ПР_{AgCl}}{f_{Ag} f_{Cl}}}.$$

Коэффициент активности однозарядного иона в $0,1$ М KNO_3 равен $0,76$. Растворимость $AgCl$ в $0,1$ М KNO_3

$$x = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,76 \cdot 0,76}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

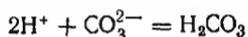
Растворимость $AgCl$ в чистой воде равна $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, растворимость $AgCl$ в $0,1$ М KNO_3 в $\frac{1,4 \cdot 10^{-5}}{1,2 \cdot 10^{-5}} = 1,2$ раза больше, чем в чистой воде.

§ 42. Зависимость растворимости осадка от концентрации ионов водорода, температуры и природы растворителя

Растворение осадков в кислотах. Действие какой-либо кислоты на малорастворимые соли сильных кислот (например, $AgCl$, $BaSO_4$) аналогично действию других электролитов, не имеющих с ними общих ионов, т. е. растворимость соли несколько увеличивается за счет солевого эффекта. Но малорастворимые соли слабых кислот легко растворяются в более сильных кислотах. Объясняется это тем, что в насыщенных растворах таких солей имеются анионы слабой кислоты, которые, соединяясь с ионами водорода прибавляемой кислоты, образуют малоионизированную слабую кислоту. Например, при действии на осадок $BaCO_3$ иона водорода равновесие между осадком и раствором



сдвигается вправо, так как карбонат-ион связывается с ионами водорода:



Образовавшаяся угольная кислота разлагается, выделяя CO_2 ; следовательно, уменьшается концентрация ионов CO_3^{2-} .

Растворяющее действие кислоты на осадок зависит от произведения растворимости данной соли и от константы диссоциации образующейся слабой кислоты. Чем больше произведение растворимости соли и чем меньше константа диссоциации слабой кислоты, тем больше растворяющее действие прибавляемой кислоты на осадок. Например, все карбонаты растворяются в слабых кислотах, большинство фосфатов растворяется в сильных кислотах. Зная произведение растворимости соли и константу диссоциации соответствующей слабой кислоты, можно вычислить растворимость этой соли в зависимости от концентрации ионов водорода.

Влияние температуры. Если растворимость вещества в воде сопровождается поглощением теплоты, то с повышением температуры растворимость увеличивается. Большинство осадков, с которыми встречаемся в аналитической химии, принадлежит к этому типу, т. е. их растворимость в горячих растворах больше, чем в холодных. Растворимость одних осадков с повышением температуры сильно увеличивается, других — незначительно. Так, растворимость хлорида свинца при комнатной температуре равна 10,9 г/л, а при 100°C — 333,8 г/л; сульфата бария при 20°C — 0,003 г/л, а при 100°C — 0,004 г/л.

Влияние растворителя. При добавлении органических растворителей растворимость неорганических солей обычно уменьшается, так как растворимость полярных соединений в полярных растворителях больше, чем в неполярных. Например, в 100 мл воды при 20°C растворяется 2,7 г перхлората калия, в 100 мл 97%-ного спирта — 0,0094 г, в 100 мл нормального бутилового спирта — 0,00364 г.

§ 43. Дробное осаждение

Дробное осаждение — это метод, которым последовательно разделяют одним и тем же осадителем несколько ионов, пользуясь различными величинами произведений растворимости образующихся соединений. В качественном анализе дробное осаждение применяется в случаях, когда осадки легко различить по внешнему виду, например по их окраске.

Сущность этого метода заключается в следующем. Если в растворе содержится несколько ионов одного и того же заряда и одинаковой концентрации, которые способны с одним и тем же реактивом образовывать малорастворимые соединения, то сперва выпадает в осадок то соединение, произведение растворимости которого меньше. Это объясняется тем, что для образования такого осадка требуется меньшая концентрация осадителя.

Так, если в раствор, содержащий ионы Cl^- и I^- в равной концентрации, постепенно вносить по каплям разбавленный раствор AgNO_3 , то сначала выпадает осадок AgI , для образования которо-

го концентрация ионов Ag^+ должна быть равна

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{AgI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{[\text{I}^-]}$$

Для образования же осадка AgCl концентрация Ag^+ равна

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

Следовательно, при одной и той же концентрации ионов Cl^- и I^- концентрация ионов Ag^+ для образования осадка AgCl должна быть во столько раз больше необходимой для образования осадка AgI , во сколько раз ПР_{AgCl} больше ПР_{AgI} . Подставляя значения произведения растворимости, имеем

$$\frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{\text{ПР}_{\text{AgI}}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{8,3 \cdot 10^{-17}} = 2,1 \cdot 10^6.$$

Таким образом, при одинаковой концентрации ионов Cl^- и I^- для образования осадка AgI нужна концентрация ионов Ag^+ в 2 000 000 раз меньше, чем для образования осадка AgCl .

При постепенном прибавлении разбавленного раствора AgNO_3 в данный раствор концентрация ионов I^- будет уменьшаться вследствие образования осадка AgI ; тогда для получения этого осадка концентрацию ионов Ag^+ нужно непрерывно увеличивать. Наступает такой момент, когда для образования осадка AgI потребуются такая же концентрация ионов Ag^+ , как и для образования осадка AgCl . С этого момента одновременно начнется осаждение AgI и AgCl .

Следует отметить, что сравнивать растворимость малорастворимых соединений по величине их произведений растворимости можно только в случаях, когда их состав соответствует химической формуле одного и того же типа. Например, растворимость каждой из солей AgCl , CuS и AlPO_4 — может быть выражена равенством

$$s = \sqrt{\text{ПР}_{\text{MeA}}},$$

где s — растворимость, моль/л.

Для солей типа MeA_2 или Me_2A , например PbI_2 , Ag_2S , растворимость равна

$$s = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}.$$

В одготипных веществах большей растворимостью обладает соединение, произведение растворимости которого больше. Но растворимость солей, имеющих химические формулы различного типа, нельзя сравнивать по величине их произведения растворимости. Так, произведение растворимости AgCl больше произведения растворимости Ag_2CrO_4 , тогда как растворимость AgCl меньше раство-

римости Ag_2CrO_4 :

$$s_{\text{AgCl}} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Вопросы и задачи

1. Что такое произведение растворимости?

2. Как следует назвать растворы, в которых произведение концентрации ионов малорастворимого электролита: а) меньше его произведения растворимости; б) равно произведению растворимости; в) больше произведения растворимости?

3. Зная растворимость солей, вычислить их произведения растворимости и представить в следующем виде:

Вещество AgBr BaCO_3 Ag_2S CaF_2 Ag_3PO_4 Hg_2Cl_2 $\text{K}_2\text{Na}[(\text{CoNO}_2)_6]$
 s , моль/л $8,8 \cdot 10^{-7}$ $8,9 \cdot 10^{-6}$ $3,5 \cdot 10^{-17}$ $2,1 \cdot 10^{-3}$ $2,8 \cdot 10^{-6}$ $7,9 \cdot 10^{-7}$ $1,5 \cdot 10^{-3}$
 ПР . . .

4. По произведению растворимости следующих соединений вычислить растворимость и концентрацию катиона и аниона в насыщенном растворе:

Соединение	Произведение растворимости	Растворимость		Концентрация, г-ион/л	
		моль/л	мг/л	катиона	аниона
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	6,9	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$2,94 \cdot 10^{-11}$
PbBr_2	$6,3 \cdot 10^{-6}$				
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$4,0 \cdot 10^{-45}$				
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-29}$				

5. По произведению растворимости соединения вычислить растворимость его в присутствии электролита, концентрация которого известна.

Соединение	ПР	Электролит и его концентрация, моль/л	s , моль/л
Ag_3PO_4	$4,3 \cdot 10^{-20}$	0,003; AgNO_3	$5 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-23}$	0,5; Na_3PO_4	
Li_2CO_3	$4 \cdot 10^{-3}$	0,2; Na_2CO_3	
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	0,4; NaOH	
BaCrO_4	$2,4 \cdot 10^{-10}$	0,0002; K_2CrO_4	

6. Вычислить растворимость Ag_2CrO_4 : а) в воде; б) в 0,1 М AgNO_3 ; в) в 0,01 М K_2CrO_4 ; г) в 0,002 н. KNO_3 ($\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9,0 \cdot 10^{-12}$).

7. В насыщенном растворе Pb_3PO_4 концентрация ионов PO_4^{3-} равна $3 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л. Вычислить: а) концентрацию ионов Pb^{2+} в растворе; б) растворимость соли в моль/л и мг/л; в) произведение растворимости.

§ 44. Характеристика группы

Ко второй аналитической группе катионов относятся катионы щелочноземельных металлов Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, т. е. катионы элементов второй группы (главной подгруппы) периодической системы Д. И. Менделеева.

Рассмотрим катионы щелочноземельных металлов бария и кальция. Эта группа ионов характеризуется тем, что их карбонаты нерастворимы в воде, но растворимы в сильных (HCl, HNO₃) и слабых (CH₃COOH) кислотах. Сульфиды BaS, CaS хорошо растворимы в воде. Этим они отличаются от сульфидов катионов третьей, четвертой и пятой групп, сульфиды которых нерастворимы в воде. Гидроксиды Ba(OH)₂ и Ca(OH)₂ — сильные щелочи. Хроматы BaCrO₄ и CaCrO₄ отличаются друг от друга растворимостью в воде (с. 88). Сульфаты BaSO₄ и CaSO₄ плохо растворимы не только в воде, но и в сильных и слабых кислотах. Наиболее растворимая из них соль CaSO₄ (106 мг в 100 г воды при 20°C). Оксалаты BaC₂O₄ и CaC₂O₄ нерастворимы в воде и в холодной уксусной кислоте, но растворимы в сильных кислотах. Наименее растворим оксалат кальция. Фосфаты Ba₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂ и гидрофосфаты BaHPO₄ и CaHPO₄ нерастворимы в воде, но растворимы в уксусной и сильных кислотах.

В воде хорошо растворимы хлориды, нитраты, ацетаты, гидрокарбонаты, сульфиды и гидросульфиды, например BaCl₂, Ba(NO₃)₂, Ba(CH₃COO)₂, Ba(HCO₃)₂, BaS и Ba(HS)₂.

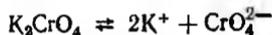
Катионы Ba²⁺ и Ca²⁺ бесцветны. Их летучие соединения (например, хлориды или нитраты) окрашивают пламя газовой горелки в характерные цвета (с. 91).

§ 45. Реактивы, используемые для открытия катионов второй группы

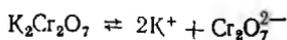
1. Карбонат аммония (NH₄)₂CO₃. Это групповой реактив на катионы второй аналитической группы.

Двухосновная угольная кислота образует два ряда солей: средние — карбонаты (или углекислые) и кислые — гидрокарбонаты (или кислые углекислые), например (NH₄)₂CO₃ — карбонат аммония, NH₄HCO₃ — гидрокарбонат аммония. Карбонаты бария и кальция нерастворимы в воде, но гидрокарбонаты Ba(HCO₃)₂ и Ca(HCO₃)₂ хорошо растворимы.

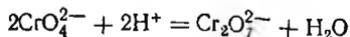
2. Хромат калия K₂CrO₄ и бихромат калия K₂Cr₂O₇. Водный раствор хромата калия K₂CrO₄ содержит бесцветные K⁺-ионы и хромат-ионы желтого цвета:



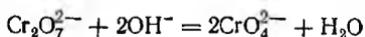
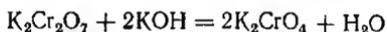
Водный раствор бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ содержит бесцветные K^+ -ионы и бихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$ оранжево-красного цвета:



Если к раствору K_2CrO_4 добавить кислоту, цвет его из желтого становится оранжево-красным вследствие образования $K_2Cr_2O_7$:



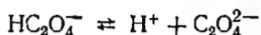
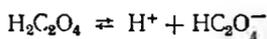
При добавлении щелочи к раствору $K_2Cr_2O_7$ его оранжево-красный цвет в результате образования K_2CrO_4 превращается в желтый:



Следовательно, кислый раствор содержит $Cr_2O_7^{2-}$ -ионы, щелочной — CrO_4^{2-} -ионы.

3. Гипсовая вода — насыщенный раствор $CaSO_4$.

4. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$ — двухосновная, диссоциирует в две ступени:



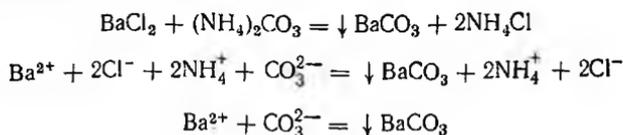
Оксалаты бария и кальция нерастворимы в воде.

§ 46. Реакции катионов второй группы (Ba^{2+} , Ca^{2+})

Результаты, полученные при проведении реакций с катионами второй группы, записывают по следующей форме:

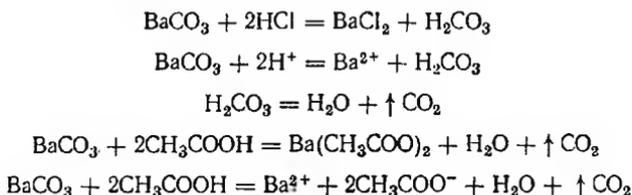
Реактивы	Катионы	
	Ba^{2+}	Ca^{2+}
Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ Действие уксусной кислоты на осадок, образовавшийся от прибавления $(NH_4)_2CO_3$		
Хромат калия K_2CrO_4 Действие HCl и CH_3COOH на осадок, образовавшийся от действия K_2CrO_4		
Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ + ацетат натрия CH_3COONa		
Серная кислота H_2SO_4		
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$		
Гипсовая вода $CaSO_4$		
Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$		
Окрашивание пламени		

1. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с Ba^{2+} , Ca^{2+} образует аморфные осадки карбонатов BaCO_3 и CaCO_3 белого цвета, которые при нагревании превращаются в кристаллические. Уравнение реакции осаждения карбоната бария:



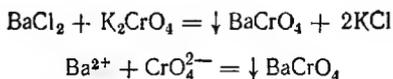
Ионы Ca^{2+} дают аналогичную реакцию.

Карбонаты — соли очень слабой угольной кислоты, слабее уксусной. Поэтому они растворимы не только в сильных кислотах (кроме H_2SO_4), но и в уксусной кислоте:

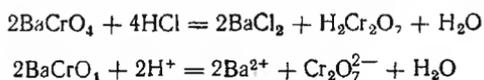


Аналогично протекают реакции карбоната кальция с кислотами. Выполнение реакции. В одну пробирку помещают 5—6 капель хлорида или нитрата бария, в другую — такое же количество хлорида или нитрата кальция. В каждую из них наливают по 3—5 капель 2 н. раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. В обеих пробирках выпадает аморфный осадок белого цвета. Содержимое каждой пробирки нагревают. Аморфные осадки превращаются в кристаллические. Сливают жидкость с осадка. Каждый осадок делят на две части. На одну часть действуют 2 н. раствором HCl , на другую — 2 н. раствором CH_3COOH . Осадки растворяются как в соляной, так и в уксусной кислоте.

2. Хромат калия K_2CrO_4 образует осадки хромата бария BaCrO_4 светло-желтого цвета и не дает осадка с ионами Ca^{2+} , так как CaCrO_4 хорошо растворим в воде. Уравнения реакции осаждения хромата бария:



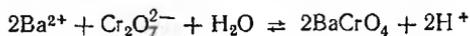
Хромат бария растворим в HCl и HNO_3 , нерастворим в уксусной кислоте. Реакция растворения BaCrO_4 в сильных кислотах:



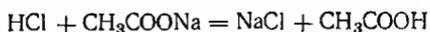
Выполнение реакции. В одну пробирку помещают 3—5 капель раствора бария, в другую — кальция. В каждую пробирку наливают по 3—5 капель 2 н. раствора K_2CrO_4 . В пробирке с Ba^{2+}

выпадает осадок светло-желтого цвета, а в пробирке с Ca^{2+} осадок не выпадает. Осадок BaCrO_4 делят на две части. На одну часть действует HCl или HNO_3 , на другую — CH_3COOH . Хромат бария растворим в HCl или HNO_3 и нерастворим в CH_3COOH .

3. Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает с Ba^{2+} осадок хромата бария BaCrO_4^* светло-желтого цвета и не дает осадка с ионами Ca^{2+} :



Получающаяся в результате реакции сильная кислота частично растворяет хромат бария, поэтому он полностью не осаждается. Для полного осаждения BaCrO_4 нужно ослабить растворяющее действие сильной кислоты. Это достигается добавлением к исследуемому раствору ацетата натрия. В результате происходит реакция



Вместо сильной кислоты образуется слабая уксусная кислота, в которой BaCrO_4 не растворяется.

Таким образом, бихромат калия в присутствии ацетата натрия или хромат калия в уксуснокислом растворе — характерный реактив на ионы бария.

Выполнение реакции. К раствору соли бария приливают 3—5 капель раствора бихромата калия. Выпадает осадок; при добавлении 3—5 капель 2 н. раствора CH_3COONa количество осадка BaCrO_4 увеличивается.

4. Серная кислота и ее соли образуют с Ba^{2+} и Ca^{2+} белые кристаллические осадки BaSO_4 и CaSO_4 . Сульфат кальция осаждается только из концентрированных растворов, образуя кристаллический осадок двухводного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который частично растворим в воде.

Сульфат бария мало растворим в воде, поэтому серная кислота — очень чувствительный реактив на ионы Ba^{2+} ; ионы Ca^{2+} мешают этой реакции, так как с серной кислотой они также образуют осадки.

Сульфаты щелочноземельных металлов нерастворимы не только в слабых, но и в сильных кислотах.

Выполнение реакции. В одну пробирку наливают 3—5 капель раствора соли бария, в другую — такое же количество раствора соли кальция. В каждую пробирку вносят по 2—3 капли 2 н. раствора H_2SO_4 . В пробирке с Ba^{2+} образуется осадок белого цвета,

* Большинство бихроматов легко растворимо в воде. Если смешать бихромат щелочного металла с раствором соли металла, бихромат которого хорошо растворим, а хромат малорастворим, то вследствие гидролиза растворенного бихромата в осадок выпадет хромат соответствующего металла.

а в пробирке с Ca^{2+} осадок или совсем не выпадает, или выпадает в небольшом количестве. Каждый из полученных осадков делят на две части, одну часть обрабатывают 2 н. раствором HCl , другую — 2 н. раствором CH_3COOH . Осадки не растворяются ни в соляной, ни в уксусной кислоте.

Реакция с серной кислотой является наиболее характерной и чувствительной микрокристаллоскопической реакцией для Ca^{2+} , так как большие кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 19) по форме резко отличаются от мелких кристаллов BaSO_4 , поэтому данной реакцией можно открыть Ca^{2+} в присутствии Ba^{2+} .

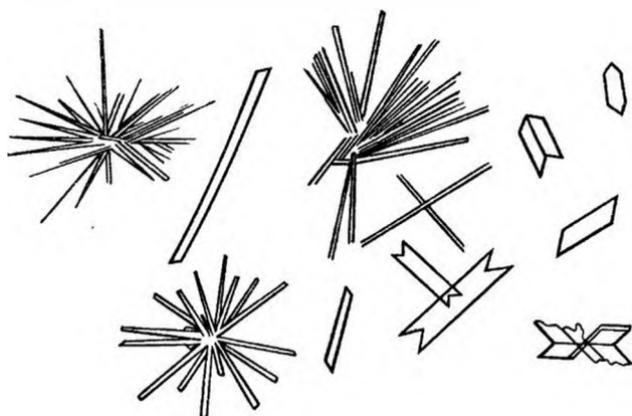
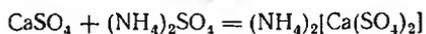
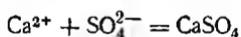


Рис. 19. Кристаллы сульфата кальция ($\times 90$)

Выполнение реакции. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и каплю 2 н. раствора H_2SO_4 . В присутствии Ca^{2+} кристаллы выпадают немедленно или через несколько минут (в зависимости от концентрации). Из разбавленных растворов кристаллы выпадают в виде длинных игл, большей частью образующих розетки; из концентрированных растворов — в виде пластинок, образующих ромбы, иногда двойных пластинок.

Если кристаллы не выпадают, необходимо находящуюся на стекле смесь упарить над плиткой до начала кристаллизации и затем рассмотреть кристаллы в микроскоп.

5. Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Насыщенный раствор его осаждает ионы бария и не осаждает ионы кальция, так как образуется растворимая комплексная соль $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$:



Выполнение реакции. К 3—5 каплям растворов солей бария и кальция, находящихся в различных пробирках, добавляют по 5—8 капель насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В пробирке с

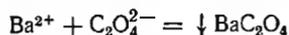
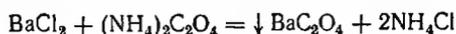
солью кальция осадок не выпадает, а в пробирке с солью бария выпадает осадок сульфата бария.

6. Гипсовая вода (насыщенный раствор сульфата кальция) при взаимодействии с Ba^{2+} на холоду вызывает немедленное образование осадка $BaSO_4$.

Гипсовая вода не образует осадков в растворах солей кальция ни на холоду, ни при нагревании. Реакция с гипсовой водой используется для обнаружения ионов Ba^{2+} .

Выполнение реакции. К 3—4 каплям растворов солей бария и кальция, находящихся в различных пробирках, добавляют по 3—5 капель гипсовой воды. В пробирке с солью бария сразу же выпадет осадок, а в пробирке с солью кальция помутнения не образуется ни на холоду, ни при нагревании.

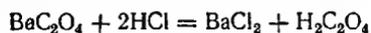
7. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ с ионами Ba^{2+} и Ca^{2+} образует кристаллические осадки оксалатов белого цвета: BaC_2O_4 и CaC_2O_4 :



Аналогично протекают реакции с ионами Ca^{2+} . Раствор щавелевой кислоты в нейтральном растворе осаждает ионы Ca^{2+} и не осаждает ионы Ba^{2+} .

Оксалаты всех щелочноземельных металлов растворимы в 2 н. растворах HCl и HNO_3 и нерастворимы на холоду в 2 н. растворе CH_3COOH .

Уравнение реакции взаимодействия BaC_2O_4 с сильными кислотами



В кипящей уксусной кислоте оксалат бария растворим, а оксалат кальция нерастворим.

Выполнение реакции. К растворам солей бария и кальция, находящимся в отдельных пробирках, добавляют по 3—5 капель 2 н. раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. Выпадают кристаллические осадки белого цвета (рис. 20). Каждый осадок делят на две части, одну часть обрабатывают 2 н. раствором HCl , а другую — раствором CH_3COOH . В соляной кислоте осадки растворимы, а в уксусной на холоду нерастворимы. При кипячении оксалат бария в уксусной кислоте растворяется, а оксалат кальция не растворяется.

8. Окрашивание пламени. Очищают платиновую или нихромовую проволоку (с. 69) и накаляют ее. Смачивают в пробирке с раствором соли бария (лучше $BaCl_2$) и вносят в бесцветную зону пламени газовой горелки. Пламя окрашивается в желто-зе-



Рис. 20. Кристаллы оксалата кальция ($\times 130$)

ленный цвет. Такой же опыт проделывают с раствором соли кальция $[CaCl_2]$ или $Ca(NO_3)_2$. Пламя окрашивается в кирпично-красный цвет. Эта проба оказывается нехарактерной в присутствии ионов Ba^{2+} .

Характерные реакции катионов второй группы даны в табл. 6.

Таблица 6

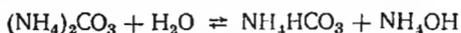
Реакции катионов второй аналитической группы

Реактивы	Катионы	
	Ba^{2+}	Ca^{2+}
Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ Действие уксусной кислоты на осадок, образовавшийся от прибавления $(NH_4)_2CO_3$	Белый осадок Растворяется	Белый осадок Растворяется
Хромат калия K_2CrO_4 Действие HCl и CH_3COOH на осадок, образовавшийся от действия $K_2Cr_2O_7$	Светло-желтый осадок Растворяется в HCl и не растворяется в CH_3COOH	Нет осадка —
Вихромат калия и ацетат натрия $K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$ Серная кислота H_2SO_4	Светло-желтый осадок Большой белый осадок	Нет осадка Небольшой осадок
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ Гипсовая вода $CaSO_4$	Белый осадок Небольшой осадок	Нет осадка Нет осадка
Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ Окраска пламени	Белый осадок Желто-зеленая	Белый осадок Кирпично-красная

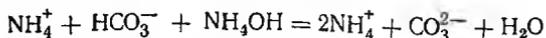
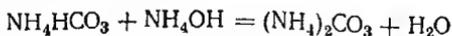
§ 47. Анализ смеси катионов первой и второй групп в отсутствие сульфатов

Катионы второй группы, находящиеся в растворе их солей, отделяют от катионов первой группы раствором $(NH_4)_2CO_3$. Карбонат аммония в обычных условиях осаждает не только катионы второй группы, но и Mg^{2+} -ионы. Однако в присутствии даже небольших количеств солей аммония Mg^{2+} не осаждается карбонатом аммония. Карбонаты бария и кальция осаждаются карбонатом аммония и в присутствии небольших количеств аммонийных солей, так как произведение растворимости $BaCO_3$ и $CaCO_3$ в 10 000 раз меньше произведения растворимости $MgCO_3$.

Карбонат аммония обычно загрязнен карбаминатом аммония $NH_4OC(=O)NH_2$ и гидрокарбонатом аммония NH_4HCO_3 . Последний получается в результате гидролиза $(NH_4)_2CO_3$:



При добавлении аммиака к раствору гидрокарбоната аммония образуется карбонат аммония:



В результате нагревания водного раствора карбамината аммония $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$ переходит в карбонат аммония:



Для того чтобы полнее осадить катионы второй группы карбонатом аммония, необходимо к исследуемому раствору прибавить аммиак до получения щелочной реакции [для перевода NH_4HCO_3 в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$] и раствор NH_4Cl [чтобы не выпадал осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$].

Для получения крупнокристаллических осадков карбонатов щелочноземельных металлов и для перевода $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$ в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ раствор нагревают, но не выше $70\text{--}80^\circ\text{C}$, так как при более высокой температуре происходит разложение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



Получить крупнокристаллические осадки карбонатов важно потому, что их легко промыть и отделить центрифугированием.

К горячему раствору смеси катионов первой и второй групп, содержащему NH_4OH и NH_4Cl , прибавляют при помешивании $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Только соблюдая все указанные условия, можно количественно отделить катионы щелочноземельных металлов от катионов первой группы.

Разделение ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} основано на различной растворимости сульфатов и хроматов соответствующих катионов.

Анализ смеси катионов первой и второй групп в отсутствие сульфат-ионов* проводят в следующем порядке.

1. Открытие ионов аммония. При любом ходе анализа смеси катионов перед добавлением реактивов, содержащих ионы NH_4^+ , следует проделать характерную реакцию с отдельной пробой первоначального раствора на этот ион (с. 74, п. 1).

2. Проба на присутствие катионов второй группы. В пробирку помещают 2—3 капли исследуемого раствора, 2—3 капли 2 н. раствора NH_4Cl , 6 н. раствор NH_4OH до щелочной реакции (проба на лакмус) и 2—3 капли 2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов второй группы.

3. Осаждение катионов второй группы. К 5—8 мл исследуемого раствора прибавляют несколько капель 6 н. раствора аммиака до щелочной реакции (проба на лакмус) и 2 н. раствор NH_4Cl в таком количестве, чтобы осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не выпал. Образование в растворе незначительного помутнения можно не принимать во внима-

* Чтобы приготовить такой раствор самим (например, для тренировочного анализа), следует налить в пробирку по 5—8 капель растворов хлоридов или нитратов всех металлов первой и второй групп.

ние. Смесь нагревают до кипения и к горячему раствору, непрерывно помешивая стеклянной палочкой, медленно по каплям добавляют 2 н. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока не прекратится образование осадка. Полнота осаждения карбонатов достигается не сразу. Для проверки полноты осаждения смесь нагревают на небольшом пламени горелки 2—3 мин, взбалтывая ее, и затем центрифугируют.

4. Проба на полноту осаждения. Не сливая раствора, в прозрачную жидкость осторожно вводят по стенкам пробирки несколько капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Если жидкость останется прозрачной, значит достигнуто полное осаждение катионов второй группы. Если же появится осадок или помутнение, смесь нагревают до кипения и снова вносят в нее 5—8 капель $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, центрифугируют и проверяют полноту осаждения.

5. Отделение катионов второй группы от катионов первой группы. Убедившись в полноте осаждения, отделяют осадок 1 от центрифугата 1.

Осадок 1: карбонаты катионов второй группы; анализируют по п. 7 и далее.

Центрифугат 1: катионы первой группы, избыток $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и другие соли аммония; анализируют по п. 6.

6. Подготовка центрифугата 1 к открытию катионов первой группы. Центрифугат 1 нагревают до кипения, добавляют 3—4 капли 2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 3—4 капли 2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Смесь тщательно перемешивают палочкой, снова нагревают до кипения и оставляют ее на 3—5 мин. Затем центрифугируют смесь; осадок, содержащий следы катионов второй группы, отбрасывают, а в прозрачном центрифугате открывают катионы первой группы (с. 75, п. 3 и далее).

7. Растворение карбонатов второй группы. Осадок 1 промывают горячей водой, в пробирку с осадком помещают 3—5 мл предварительно нагретого 2 н. раствора уксусной кислоты. Осадок растворяют при нагревании в уксусной кислоте, тщательно перемешивая смесь палочкой. Если осадок не растворяется, добавляют еще несколько капель 4 н. раствора уксусной кислоты. Полученный раствор 2 содержит ацетаты катионов второй группы.

8. Открытие ионов бария. К 2—3 каплям уксуснокислого раствора 2 добавляют 2—3 капли 2 н. раствора K_2CrO_4 и нагревают до кипения. Выпадение осадка указывает на присутствие ионов бария. В этом случае продолжают исследование по п. 9. Если же осадок не выпадает (отсутствуют ионы Ba^{2+}), раствор нужно исследовать по п. 10.

9. Отделение ионов бария. Оставшуюся часть раствора 2 нагревают до кипения. Медленно, по каплям, вносят в него, помешивая палочкой, 1 н. раствор K_2CrO_4 до тех пор, пока жидкость над осадком не приобретет оранжевую окраску. В кислом растворе хромат-ион желтого цвета переходит в бихромат-ион, имеющий оранжевую окраску. Смесь снова нагревают до кипения и, не давая ей остыть, центрифугируют, отделяют осадок 2, в котором находится хромат

**Схема анализа смеси катионов первой и второй групп
в отсутствие сульфат-ионов**

1. Открытие NH_4^+ — см. с. 74, п. 1
2. Предварительные испытания на присутствие катионов второй группы — см. с. 93, п. 2
3. Осаждение катионов второй группы — см. с. 93, п. 3
4. Проба на полноту осаждения — см. с. 94, п. 4
5. Отделение катионов второй группы от катионов первой группы. Только убедившись в полноте осаждения, отделяют осадок 1 от раствора (центрифугат 1) — см. с. 94, п. 5 и дальше

Осадок 1: карбонаты катионов второй группы — BaCO_3 и CaCO_3	Центрифугат 1: катионы первой группы, избыток $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и другие соли аммония
--	--

7. Растворение осадка 1. Осадок 1 растворяют в горячем 2 н. растворе уксусной кислоты. Получают раствор (раствор 2) ацетатов катионов второй группы

8. Открытие Ba^{2+} . К 2—3 каплям полученного раствора 2 прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора K_2CrO_4 или 3—5 капель насыщенного раствора CaSO_4 . Выпадение желтого осадка при прибавлении раствора K_2CrO_4 или белого осадка при прибавлении раствора CaSO_4 указывает на присутствие Ba^{2+}

9. Отделение Ba^{2+} . В присутствии Ba^{2+} ко всему раствору прибавляют раствор K_2CrO_4 , пока жидкость над осадком не приобретет оранжевую окраску, центрифугируют и отделяют осадок BaCrO_4 от раствора (центрифугат 2)

6. Подготовка раствора 1 к открытию катионов первой группы. Прибавляют несколько капель 2 н. растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Нагревают до кипения, дают постоять 5—10 мин, центрифугируют, прозрачный раствор переносят в фарфоровую чашку, удаляют соли аммония и в сухом остатке открывают катионы первой группы (см. § 36)

Осадок 3: BaCrO_4	Раствор 3: ионы Ca^{2+}
----------------------------	----------------------------------

10. Поверочная реакция на Ba^{2+} . Растворяют осадок в 2 н. растворе HCl и испытывают на окрашивание пламени

11. Открытие Ca^{2+} . Кальций открывают реакцией с $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ — см. с. 00, п. 96

12. Поверочная реакция на Ca^{2+} . Прокаленный осадок оксалата растворяют в HCl , к капле полученного раствора прибавляют каплю 2 н. раствора H_2SO_4 и рассматривают выпавшие кристаллы под микроскопом (см. рис. 19)

бария, от центрифугата 2, содержащего ионы Ca^{2+} , $\text{Sr}_2\text{O}_7^{2-}$ и уксусную кислоту.

Осадок 2: хромат бария; не анализируют.

Центрифугат 2: ионы кальция, бихромат-ион и уксусная кислота; анализируют по п. 10.

10. Открытие ионов кальция. К 1 мл центрифугата, нагретого до кипения, добавляют 0,5 мл 2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Дают осадку отстояться в течение 3—5 мин. Выпадение осадка белого цвета, который не растворяется при нагревании в уксусной кислоте, указывает на присутствие ионов Ca^{2+} .

Вопросы

1. Почему при отделении катионов второй группы от катионов первой группы, кроме карбоната аммония, прибавляют NH_4OH и NH_4Cl ?

2. Почему карбонаты, образованные катионами второй группы, в процессе анализа растворяют в уксусной кислоте, а не в соляной?

3. Указать характерные реакции на ионы Ba^{2+} и Ca^{2+} .

4. Почему BaCO_3 растворяется и в HCl , и в CH_3COOH , а BaSO_4 в этих кислотах не растворяется?

5. Почему при взаимодействии растворов с равной концентрацией ионов Ba^{2+} с H_2SO_4 выпадает большой осадок, а с насыщенным раствором CaSO_4 — небольшой?

ТРЕТЬЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Глава XIII. КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

§ 48. Диссоциация воды

Вода диссоциирует, хотя и в очень незначительной степени, согласно следующему уравнению реакции:



Константа равновесия этой реакции или константа электролитической диссоциации воды выражается уравнением

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (1)$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ — соответственно концентрации ионов водорода и ионов гидроксидов, г-ион/л; $[\text{H}_2\text{O}]$ — концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Из уравнения (1) получаем

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]. \quad (2)$$

Вследствие незначительной диссоциации воды значения $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ очень малы; 1 л воды содержит 1000/18, т. е. 55,5 моля воды. При комнатной температуре диссоциирует только 10^{-7} моля воды

(0,0000001 моля). Следовательно, концентрация недиссоциированных молекул воды равна (55,5—0,0000001). Так как величина 0,0000001 очень мала, ею можно пренебречь и концентрацию недиссоциированных молекул воды принять равной 55,5 моля.

При увеличении в воде концентрации H^+ -ионов (добавлением кислот) или OH^- -ионов (добавлением щелочи) концентрация диссоциированных молекул воды под влиянием введенного извне одноименного иона становится меньше 10^{-7} . Поэтому концентрацию недиссоциированных молекул воды в кислотном или щелочном растворе с меньшей погрешностью, чем в нейтральном растворе, можно принять равной 55,5 моля. Отсюда следует, что во всех водных растворах концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать постоянной. Таким образом, правая часть уравнения (2) — произведение двух постоянных — является величиной постоянной, следовательно, и левая часть уравнения — величина постоянная.

Обозначив произведение $K[H_2O]$ через K_{H_2O} , получим выражение для новой постоянной:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}. \quad (3)$$

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксила называют *ионным произведением воды* K_{H_2O} . При комнатной температуре $K_{H_2O} \approx 10^{-14}$. В этом случае уравнение (3) принимает следующий вид:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

Во всяком водном растворе произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов при комнатной температуре приблизительно равно 10^{-14} .

Значение ионного произведения воды зависит от температуры, как видно из следующих данных:

Температура раствора, °С	0	10	25	50	100
Ионное произведение воды K_{H_2O}	0,12 · 10 ⁻¹⁴	0,3 · 10 ⁻¹⁴	1,2 · 10 ⁻¹⁴	8,0 · 10 ⁻¹⁴	73,0 · 10 ⁻¹⁴

В строго нейтральном растворе и в чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксила равны между собой: $[H^+] = [OH^-]$; при комнатной температуре $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г-ион/л.

Если к воде добавлять кислоту, то увеличивается концентрация ионов водорода и одновременно уменьшается концентрация гидроксильных ионов, так как ионное произведение воды остается постоянным. Добавленная к воде щелочь, наоборот, вызывает уменьшение концентрации ионов водорода.

В любом водном растворе кислоты, основания или соли всегда одновременно присутствуют как ионы водорода, так и ионы гидроксила. Если $[H^+] > 10^{-7}$ г-ион/л (например, 10^{-5}), то раствор кислотный. В щелочном растворе $[H^+] < 10^{-7}$ г-ион/л (например, 10^{-8}), а $[OH^-] > 10^{-7}$ г-ион/л.

В нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$, в кислой $[H^+] > 10^{-7}$, в щелочной $[H^+] < 10^{-7}$.

Пользуясь уравнением (3), можно вычислить концентрацию одного иона, если известна концентрация другого:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]}$$

Пример. Концентрация ионов водорода в водном растворе равна 2×10^{-5} г-ион/л. Вычислить концентрацию ионов гидроксила.

Решение.

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л.}$$

Вопросы

1. Что такое ионное произведение воды?
2. Как изменяется значение ионного произведения воды с повышением температуры?
3. Каково значение ионного произведения воды при 22°C ?
4. Какова концентрация ионов водорода в нейтральной, кислой и щелочной средах?
5. Концентрация водородных ионов в некотором водном растворе равна 10^{-5} . Определить: а) характер среды (нейтральная, кислая или щелочная); б) концентрацию гидроксильных ионов в этом растворе; в) какое вещество следует добавить (кислоту или щелочь) к этому раствору, чтобы довести концентрацию ионов водорода до 10^{-3} ?

§ 49. Водородный и гидроксильный показатели

Кислотность и щелочность раствора характеризуется концентрацией ионов водорода и гидроксила. Концентрация ионов водорода определяет кислотность, а концентрация ионов гидроксила — щелочность раствора. Обычно эта концентрация выражается числом с отрицательным показателем степени, например $[\text{H}^+] = 10^{-4}$. Чтобы избежать неудобств, связанных с применением степенных отрицательных чисел, концентрацию ионов водорода и гидроксила выражают через водородный или гидроксильный показатели рН или рОН. Водородный и гидроксильный показатели представляют собой отрицательные десятичные логарифмы концентрации водородных или гидроксильных ионов:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Зная концентрацию водородных ионов, можно определить рН, и наоборот. В нейтральной среде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$. Логарифмируем это уравнение:

$$\lg [\text{H}^+] = \lg 10^{-7} = -7 \lg 10 = -7.$$

Меняем знаки на обратные: $-\lg [\text{H}^+] = 7$; $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 7$.

Отсюда в нейтральной среде $\text{pH} = 7$. В кислом растворе $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ (например, 10^{-3}), а $\text{pH} < 7$ (в данном растворе $\text{pH} = 3$). В щелочной среде $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ (например, $[\text{H}^+] = 10^{-9}$), $\text{pH} > 7$ (в данном примере $\text{pH} = 9$). Так как в нейтральной среде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, в кислой $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, в щелочной $[\text{H}^+] < 10^{-7}$, то в нейтральной среде $\text{pH} =$

$=7$, в кислой $pH < 7$, в щелочной $pH > 7$. Это можно представить в виде следующей схемы:

	Увеличение кислотности	Нейтральная среда	Увеличение щелочности
pH	← 0 1 2 3 4 5 6	7	8 9 10 11 12 13 14 →

Таким образом, чем меньше pH , тем сильнее выражена кислотность раствора и, наоборот, чем выше pH , тем больше щелочность раствора.

Как известно, ионное произведение воды выражается уравнением

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\lg [H^+] + \lg [OH^-] = \lg 10^{-14} = -14,$$

отсюда

$$-\lg [H^+] - \lg [OH^-] = 14. \quad (1)$$

Так как $-\lg [H^+] = pH$, $-\lg [OH^-] = pOH$, то, подставив эти значения в уравнение (1), получаем

$$pH + pOH = 14. \quad (2)$$

Следовательно,

$$pH = 14 - pOH \text{ и } pOH = 14 - pH.$$

Пример 1. Вычислить концентрацию ионов водорода, если pH раствора равен 6,0.

Решение. $pH = 6,0$; $-\lg [H^+] = 6,0$; $\lg [H^+] = \bar{6},0$, откуда $[H^+] = 10^{-6}$.

Пример 2. Вычислить концентрацию водородных и гидроксильных ионов, если $pOH = 4,34$.

Решение. $pH = 14 - 4,34 = 9,66$, откуда $\lg [H^+] = -9,66 = \bar{10},34$, и из таблицы антилогарифмов находим $[H^+] = 2,2 \cdot 10^{-10}$.

Вычислить $[OH^-]$ можно двумя способами:

$$a) [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2,2 \cdot 10^{-10}} = 4,6 \cdot 10^{-5};$$

б) если $pOH = 4,34$, то $\lg [OH^-] = -4,34 = \bar{5},66$, откуда $[OH^-] = 4,6 \cdot 10^{-5}$.

Задачи

1. Вычислить pH , $[OH^-]$ и pOH для растворов, в которых $[H^+]$ равно: а) $4 \cdot 10^{-3}$; б) $1,5 \cdot 10^{-7}$; в) $1,3 \cdot 10^{-3}$.

Ответ: а) 2,4; $2,5 \cdot 10^{-12}$ г-ион/л;
11,60.

2. Вычислить $[H^+]$ и pH растворов, если $[OH^-]$ равна $5,8 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: $1,7 \cdot 10^{-11}$ г-ион/л; 10,77.

3. Вычислить $[H^+]$ и $[OH^-]$, если pH растворов равен 4,3.

Ответ: $5 \cdot 10^{-5}$; $2 \cdot 10^{-10}$ г-ион/л.

4. Вычислить $[H^+]$, $[OH^-]$ и pH растворов, в которых $pOH=8,34$.

Ответ: $2,2 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $4,5 \times 10^{-9}$ г-ион/л; 5,66

5. Указать, где значение pH больше: а) в 0,1 н. растворе HNO_3 или 0,1 н. растворе CH_3COOH ; б) в 0,1 н. растворе NH_4OH или в 0,1 н. растворе NH_4Cl .

6. Определить pH санинормального раствора KOH .

Ответ: 12.

7. pH трех растворов соответственно равны 4, 7, 11. Чему равны концентрации ионов H^+ и OH^- в каждом из этих растворов? Какой из растворов является кислым, щелочным, нейтральным?

8. pH раствора равен 3. Какое вещество нужно добавить к этому раствору — кислоту или щелочь, чтобы: а) увеличить pH раствора до 5; б) уменьшить pH до 1.

9. Указать, где значение pH больше: а) в 0,01 н. растворе HNO_3 или в 0,01 н. растворе CH_3COOH ; б) в 0,1 М $NaOH$ или 0,1 М NH_4OH .

10. pH раствора равен 12,05. Вычислить концентрацию ионов водорода и ионов гидроксидов.

Ответ: $[H^+]=8,9 \cdot 10^{-13}$ г-ион/л;
 $[OH^-]=1,1 \cdot 10^{-2}$.

11. Во сколько раз увеличится концентрация ионов водорода, если значение pH раствора уменьшится с 7 до 4?

Ответ: В 1000 раз.

§ 50. Концентрация ионов водорода в водных растворах кислот и щелочей

Концентрация ионов водорода в растворе одноосновной сильной кислоты. К сильным кислотам относятся галогеноводородные (HCl , HBr , HI), серная, азотная, хлорная ($HClO_4$), хлорноватая ($HClO_3$) и др. Схема диссоциации одноосновной сильной кислоты



Так как сильная кислота в растворе диссоциирована практически полностью, активность ионов водорода равна

$$a_{H^+} = [H^+] f_{H^+} = C_{\text{кисл.}}$$

где $C_{\text{кисл.}}$ — молярная концентрация кислоты; f_{H^+} — коэффициент активности иона водорода.

При $f_{H^+}=1$ (сильно разбавленный электролит)

$$[H^+] = C_{\text{кисл.}} \quad (1)$$

Следовательно, в разбавленных растворах сильных одноосновных кислот концентрация ионов водорода, выраженная в г-ион/л, равна концентрации кислоты в моль/л (для одноосновной кислоты одно и то же).

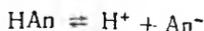
Пример 1. Определить концентрацию ионов водорода и pH в 0,05 н. растворе HCl

Решение. Так как $[H^+]=C_{\text{кисл.}}$, а $C_{\text{кисл.}}=0,05$ моль/л, то $[H^+]=0,05=5 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л; $pH=-\lg [H^+]=-\lg 5 \cdot 10^{-2}=2-\lg 5$; $pH=2-0,7=1,3$.

Концентрация ионов водорода в растворе одноосновной слабой кислоты. Обозначим кислоту знаком HA_n ; C_{HA_n} — концентрация этой кислоты; концентрация ионов водорода и аниона — соответ-

венно $[H^+]$ и $[An^-]$, концентрация недиссоциированных молекул кислоты — $[HAn]$, константа диссоциации — $K_{\text{кисл}}$.

Уравнение реакции диссоциации



Константа диссоциации

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} \quad (2)$$

Обозначим концентрацию диссоциированных молекул кислоты через x . Для одноосновной кислоты $[H^+] = [An^-] = x$. Концентрация недиссоциированных молекул $HAn = C_{\text{кисл}} - x$. В растворе очень слабой кислоты концентрация диссоциированных молекул x незначительна по сравнению с общей концентрацией; поэтому разность $(C_{\text{кисл}} - x)$ можно принять равной $C_{\text{кисл}}$. Тогда, пользуясь уравнением (2), получим

$$K_{\text{кисл}} = \frac{x^2}{C_{\text{кисл}}}$$

Отсюда

$$x = \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}} \quad \text{и} \quad [H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}} \quad (3)$$

Пример 2. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH 0,2 н. раствора CH_3COOH .

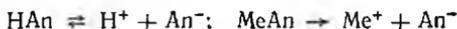
Решение. $[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH} C_{CH_3COOH}}$

Так как $K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ и $C_{CH_3COOH} = 0,2$, то

$$[H^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = \sqrt{0,348 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{3,48 \cdot 10^{-6}} = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 3 - \lg 1,9 = 3 - 0,28 = 2,72.$$

Концентрация ионов водорода в растворе одноосновной слабой кислоты в присутствии соли той же кислоты. Уравнение диссоциации кислоты и ее соли ($MeAn$):



Константа диссоциации кислоты

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} \quad (4)$$

Концентрация анионов $[An^-]$ складывается из концентраций анионов кислоты и анионов соли. Так как концентрация анионов, образующихся при диссоциации слабой кислоты, очень мала, ею можно пренебречь и концентрацию анионов $[An^-]$ принять равной концентрации соли, т. е. $[An^-] = C_{\text{соли}}$.

Концентрацию недиссоциированных молекул слабой кислоты можно с достаточной степенью точности принять равной общей концентрации кислоты. Следовательно, $[HAn] = C_{\text{кисл}}$. Подставив эти

выражения в уравнение (4), получим

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{H}^+] C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл}}}$$

откуда

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Пример 3. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH раствора, 1 л которого содержит 0,03 моль CH_3COOH и 0,01 моль CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Концентрацию ионов водорода определяем из уравнения

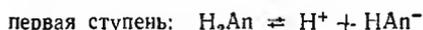
$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Подставляя соответствующие значения константы диссоциации уксусной кислоты, ее концентрации и концентрации ацетата натрия, получаем

$$[\text{H}^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,03}{0,01} = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 3 = 5,22 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{pH} = 5 - \lg 5,22 = 5 - 0,72 = 4,28.$$

Концентрация ионов водорода в растворе многоосновной слабой кислоты. Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют в несколько ступеней, например:



В растворах двух- и многоосновных кислот устанавливается несколько равновесий, отвечающих различным ступеням диссоциации, каждую из которых характеризует своя константа. Константы диссоциаций первой и второй ступеней соответственно равны:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{[\text{H}_2\text{An}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]}$$

Величины K_1 и K_2 называют первой и второй константами диссоциации кислоты. Например, для угольной кислоты

$$K_1 = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = K_{\text{HCO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Определяя концентрации ионов водорода в растворе многоосновной кислоты, чаще всего принимают во внимание лишь первую ступень диссоциации, если ее константа более чем в 1000 раз превышает константу диссоциации кислоты последующей ступени. В этом случае все сказанное относительно одноосновной кислоты применительно и к многоосновным кислотам.

Пример 4. Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,025 М H_2S , если $K_{H_2S} = 8,9 \cdot 10^{-8}$; $K_{HS^-} = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Все ионы водорода получаются в результате диссоциации сероводорода только по первой ступени:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}, \quad [H_2S] = 0,025,$$

$$[H^+] = [HS^-] = x.$$

Отсюда

$$K_{H_2S} = \frac{x^2}{0,025};$$

$$x = \sqrt{8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,025} = \sqrt{22,25 \cdot 10^{-10}} = 4,72 \cdot 10^{-5}.$$

Следовательно, $[H^+] = [HS^-] = 4,72 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

Концентрация OH^- -ионов, рОН и рН в растворе щелочи*. Концентрацию гидроксильных ионов в растворе щелочи и слабых оснований вычисляют таким же образом, как и концентрацию ионов водорода в растворе кислоты. Примем обозначения: основание — $MeOH$, константа диссоциации основания — $K_{осн}$, его концентрация — $C_{осн}$.

В однокислотном растворе сильной щелочи концентрация гидроксильных ионов равна концентрации щелочи:

$$[OH^-] = C_{щел.}$$

Для водных растворов слабого основания, соответствующего однозарядному катиону металла Me^+ , концентрация гидроксильных ионов равна

$$[OH^-] = \sqrt{K_{осн} C_{осн}}.$$

Для водного раствора слабого основания в присутствии его соли концентрация гидроксильных ионов равна

$$[OH^-] = K_{осн} \frac{C_{осн}}{C_{соли}}.$$

Пример 5. Вычислить $[OH^-]$ и рН 0,05 н. раствора $NaOH$.

Решение.

$$[OH^-] = C_{NaOH} = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2}.$$

$$pOH = 2 - \lg 5 = 2 - 0,70 = 1,30; \quad pH = 14 - 1,3 = 12,7.$$

Пример 6. Вычислить $[OH^-]$ и рН 0,3 н. раствора NH_4OH .

Решение.

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_4OH} C_{NH_4OH}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-1}} =$$

$$= \sqrt{5,4 \cdot 10^{-6}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л};$$

$$pOH = 3 - \lg 2,3 = 2,64; \quad pH = 14 - 2,64 = 11,36.$$

* Гидроксиды щелочных металлов ($NaOH$, KOH) называют едкими щелочами. Это самые сильные основания.

Пример 7. Вычислить $[\text{OH}^-]$ и pH раствора аммиака, в 1 л которого содержится 0,5 моля NH_3 и 0,1 моля NH_4Cl .

Решение.

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{NH}_4\text{Cl}} C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5}{0,1} = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л};$$

$$\text{pOH} = 5 - \lg 9,0 = 5 - 0,95 = 4,05; \quad \text{pH} = 14 - 4,05 = 9,95.$$

Задачи*

1. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH следующих растворов и результаты представить в виде следующей таблицы:

Кислота	Концентрация, моль/л	Константа диссоциации	$[\text{H}^+]$	pH
HCOOH	0,20	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
CH_3COOH	0,01	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
H_2S	0,02	$5,7 \cdot 10^{-8}$		
H_3PO_4	0,05	$7,6 \cdot 10^{-2}$		

2. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH раствора, в 1 л которого содержится 0,06 моль CH_3COOH и 0,02 моль CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Ответ. $[\text{H}^+] = 5,4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л pH = 4,27.

3. Вычислить pH следующих растворов: а) 0,01 н. KOH; б) 0,05 н. NH_4OH ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$); в) раствора, в 200 мл которого содержится 4 г NaOH.

Ответ. а) 12,0.

4) Вычислить $[\text{OH}^-]$ и pH раствора, в 1 мл которого содержится 0,15 моля NH_3 и 0,05 моля NH_4NO_3 .

Ответ: $[\text{OH}^-] = 5,4 \cdot 10^{-5}$; pH = 9,74.

§ 51. Определение pH раствора в ходе анализа

При осаждении ионов, растворения осадков и определении того или другого иона характерной реакцией приходится учитывать величины pH растворов. Качественно реакцию растворов определяют при помощи *индикаторов*, т. е. специальных реактивов, окраска которых изменяется в зависимости от концентрации ионов водорода. Для приближенного определения pH среды в ходе качественного анализа чаще всего пользуются следующими индикаторами: метиловым оранжевым, метиловым красным, лакмусом, фенолфталеином и некоторыми другими. К отдельным пробам анализируемого раствора прибавляют по 1—2 капли индикатора. Необходимо знать, какую окраску имеет тот или иной индикатор в зависимости от pH среды. Так, метиловый оранжевый приобретает желтую окраску при $\text{pH} > 4,4$ и красную при $\text{pH} < 3,1$. У метилового красного красная окраска наблюдается при $\text{pH} < 4,2$, а желтая при $\text{pH} > 6,3$. Лакмус или лакмусовая бумага краснеет в кислой среде при $\text{pH} < 5$, а

* Ответы даны только для первого случая.

синеет в щелочной среде при $\text{pH} > 8$. Для фенолфталеина красно-фиолетовая окраска характерна в щелочной среде при $\text{pH} > 10$ и, начиная от $\text{pH} = 8,2$ и меньше, он бесцветен.

Сопоставляя действие анализируемого раствора на эти индикаторы, устанавливают приблизительно величину pH среды. В большинстве случаев для качественного анализа этого бывает достаточно. Более точно величину pH анализируемого раствора определяют с помощью так называемых универсальных индикаторов. Универсальный индикатор представляет собой смесь нескольких простых индикаторов. Она дает определенную окраску в различных интервалах значений pH .

В последнее время для определения величины pH растворов применяют несколько сортов индикаторной бумаги, которая представляет собой обычную фильтровальную бумагу, пропитанную раствором того или иного универсального индикатора. Например, индикаторная бумага сорта «Рижская» рассчитана на определение величины pH в интервале от 1 до 10. К каждой пачке индикаторной бумаги обычно прилагается цветная шкала, показывающая окраску бумаги при различных значениях pH . Индикаторная бумага очень удобна в работе.

§ 52. Буферные растворы

Буферными растворами (буферами) называют растворы, в которых концентрация ионов водорода (или выражающий ее водородный показатель pH) мало изменяется при разбавлении этих растворов и при добавлении к ним небольшого количества сильной кислоты или щелочи.

В качестве буферных растворов используются обычно растворы слабых кислот или слабых оснований в присутствии их солей. Например, ацетатный буфер — это раствор уксусной кислоты и ацетата натрия, аммиачный буфер — раствор аммиака и хлорида аммония. Иногда в качестве буферного раствора применяют смесь кислот и средней солей, например карбонатный буфер — $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. В таких растворах при диссоциации первая соль образует кислоту HCO_3^- , а вторая является солью этого аниона.

Буферные растворы очень широко используются в аналитической химии. В тех случаях, когда тот или иной процесс нужно проводить при определенном pH , в раствор вводят соответствующую буферную смесь.

Так, буферные смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ используют для осаждения гидроксида алюминия, который при действии только одного раствора аммиака частично растворяется в избытке аммиака. Эту же буферную смесь применяют, если необходимо удержать гидроксид магния в растворе (с. 93). Ацетатный ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) и формиатный ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$) буферы используют при осаждении ионов цинка сероводородом. Многие цветные реакции с органическими реактивами можно успешно применять только при определенном значении pH раствора.

Концентрацию ионов водорода в растворе слабой кислоты и ее соли выражают уравнением

$$[H^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad (1)$$

Следовательно, концентрация ионов водорода в буферном растворе, содержащем слабую кислоту и ее соль, равна произведению константы диссоциации кислоты ($K_{\text{кисл}}$) на отношение концентрации кислоты и концентрации соли. Логарифмируя это уравнение, получим

$$\lg [H^+] = \lg K_{\text{кисл}} + \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Меняя знаки на обратные, имеем

$$-\lg [H^+] = -\lg K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Так как $-\lg [H^+] = \text{pH}$ и $-\lg K_{\text{кисл}} = \text{p}K_{\text{кисл}}$, pH буферного раствора равен

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} \quad (2)$$

т. е. pH буферного раствора равен разности между отрицательным логарифмом константы диссоциации кислоты и логарифмом отношения концентрации кислоты к концентрации соли.

Следовательно, концентрация ионов водорода и pH в таких растворах зависят от значения константы диссоциации кислоты и от значения отношения концентрации кислоты к концентрации соли. Если для приготовления буферного раствора применять кислоту и соль в одинаковых концентрациях, концентрация ионов водорода в таком растворе будет численно равна константе диссоциации кислоты, так как отношение $C_{\text{кисл}} : C_{\text{соли}} = 1$. Изменяя соотношение между концентрациями кислоты и соли, можно получить серию растворов с различной концентрацией ионов водорода, т. е. с различными pH. Повышение концентрации кислоты повышает концентрацию ионов водорода в растворе, а увеличение концентрации соли уменьшает ее.

Добавление к буферным растворам небольших количеств кислоты и щелочи и разбавление буферных растворов почти не изменяют pH раствора.

Если в качестве буферного раствора применять смесь кислой и средней солей, например $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, концентрацию гидрокарбонат-иона HCO_3^- можно считать равной концентрации кислой соли, а концентрацию карбонат-иона CO_3^{2-} — равной концентрации средней соли. Вторая константа диссоциации угольной кислоты

$$K_2 = K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[H^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[H^+] C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{C_{\text{NaHCO}_3}}$$

откуда

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HCO}_3^-} C_{\text{NaHCO}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

(гидролиз солей в этом случае не принимают во внимание).

При $C_{\text{NaHCO}_3} = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ концентрация ионов водорода равна второй константе диссоциации угольной кислоты:

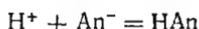
$$[\text{H}^+] = K_{\text{HCO}_3^-} = K_2.$$

В качестве буферного раствора может также служить раствор двух кислых солей, соответствующих различным степеням нейтрализации многоосновной кислоты, например NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . В этом случае первая соль (NaH_2PO_4) образует ион H_2PO_4^- , а вторая является соответствующей этому иону солью.

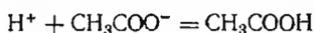
Фосфатные буферные растворы могут быть составлены из следующих смесей: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$. В случае равенства концентраций компонентов в этих растворах для первой смеси $\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_3\text{PO}_4}$; для второй $\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$; для третьей $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HPO}_4^{2-}}$.

При разбавлении буферных растворов концентрация ионов водорода, а следовательно, и pH почти не изменяется, так как не изменяется отношение $\frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{MeA}}}$.

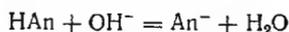
Рассмотрим причину сохранения величины водородного показателя для буферной смеси при прибавлении небольших количеств сильных кислот или щелочей. Если к буферной смеси прибавить сильную кислоту, то концентрация слабой кислоты увеличится, а концентрация соли уменьшится, так как в растворе происходит ионная реакция



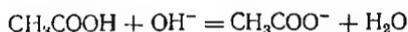
Например, при прибавлении HCl к CH_3COONa происходит реакция



При прибавлении щелочи концентрация кислоты уменьшается, а концентрация соли увеличивается:



Например, при прибавлении щелочи к ацетатному буферу происходит реакция



В ацетатном буфере, составленном из 1 М раствора CH_3COOH и 1 М CH_3COONa , $\text{pH} = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,74$. Если к 100 мл раствора, содержащего по 0,1 моля кислоты и соли, прибавить 10 мл 0,1 н. раствора HCl , содержащего 0,001 моля HCl , то концентрации кислоты

и соли изменятся так:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(0,1 + 0,001) 1000}{110} = 0,918 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{(0,1 - 0,001) 1000}{110} = 0,9 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов водорода и рН раствора после прибавления HCl

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,918}{0,9} = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л; } \text{pH} = 4,73.$$

Если к 100 мл этого же буферного раствора прибавить 10 мл 0,1 н. раствора NaOH, содержащих 0,001 моля щелочи, концентрации кислоты и соли будут:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(0,1 - 0,001) 1000}{110} = 0,9 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{(0,1 + 0,001) 1000}{110} = 0,918 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, в этом растворе

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,9}{0,918} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л; } \text{pH} = 4,75.$$

Таким образом, при прибавлении к буферным растворам небольших количеств кислоты или щелочи рН почти не изменяется.

Следует отметить, что кислотность буферного раствора остается постоянной только от прибавления небольших количеств сильных кислот и щелочей.

Добавление же к буферному раствору значительных количеств сильной кислоты или щелочи вызывает уже заметное изменение величины рН. Например, по мере прибавления соляной кислоты к ацетатной буферной смеси величины рН изменяется следующим образом:

Прибавление HCl, г-экв/л	—	0,02	0,05	0,08	0,10	0,20
рН раствора	4,7	4,5	4,2	3,8	3,7	1,0

От добавления едкого натра к ацетатному буферному раствору значения рН повышаются:

Прибавление NaOH, г-экв/л	—	0,02	0,05	0,08	0,10	0,20
рН раствора	4,7	4,9	5,2	5,7	9,0	13,0

Из приведенных данных видно, что ацетатная смесь оказывает буферное действие только до тех пор, пока концентрация прибавленной кислоты или щелочи не превышает приблизительно 0,082 г-экв/л.

Количество грамм-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, прибавление которого к 1 л буферного раствора изменяет рН на единицу, определяет его *буферную емкость*.

В анализе используются следующие буферные растворы:

Буферная смесь	Состав смеси при молярной концентрации 1:1	pH
Формиатная	Муравьиная кислота и формиат натрия	3,7
Ацетатная	Уксусная кислота и ацетат натрия	4,7
Фосфатная	Дигидрофосфат и гидрофосфат натрия	6,8
Аммонийная	Гидроксид аммония и хлорид аммония	9,3

Задачи

1. Вычислить водородный и гидроксильный показатели для буферных растворов, в которых концентрации компонентов, составляющих буфер, равны между собой, и результаты представить в следующем виде:

Буферный раствор	$\text{HNO}_2 + \text{NO}_2^-$	$\text{H}_2\text{CO}_3^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCOOH} + \text{HCOO}^-$	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4^+$
pH . . .	3,29	10,32		
pOH . . .	10,71	3,68		

Глава XIV. ГИДРОЛИЗ

§ 53. Типы гидролиза солей

Водные растворы многих солей имеют кислую или щелочную реакцию. Как известно, кислотность или щелочность раствора в водной среде зависит от избытка в растворе ионов водорода или гидроксила; в нейтральной среде концентрация каждого из этих ионов равна 10^{-7} г-ион/л. Наличие в растворе избытка H^+ - или OH^- -ионов объясняется взаимодействием ионов соли с водой. Например:



или



Реакция взаимодействия ионов соли с водой, приводящая к образованию слабого электролита, называется гидролизом соли.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания.

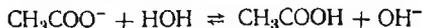
Рассмотрим гидролиз солей различных типов.

1. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой.

В результате гидролиза такой соли в растворе находятся сильно диссоциированное основание и слабо диссоциированная кислота. Следовательно, образуется больше OH^- -ионов, чем H^+ -ионов, и раствор имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$). Например, для водного раствора ацетата натрия характерна щелочная реакция:



или



При этом образуются слабо диссоциирующая уксусная кислота и сильно диссоциирующий едкий натр.

2. Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой. В результате гидролиза такой соли в растворе образуется слабое основание и сильная кислота. Следовательно, в растворе будет больше H^+ -ионов, чем OH^- -ионов, и он приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$). Например, раствор хлорида аммония имеет кислую реакцию:

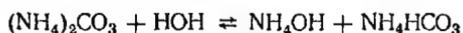


или

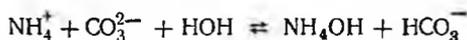


В растворе NH_4Cl образуются слабо диссоциирующий гидроксид аммония NH_4OH и сильно диссоциирующая соляная кислота, поэтому реакция раствора кислая.

3. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой. Продукты гидролиза такой соли — слабая кислота и слабое основание. При этом в зависимости от степени диссоциации продуктов гидролиза (кислоты или основания) в растворе преобладают H^+ -или OH^- -ионы и реакция соответственно слабокислая, слабощелочная или нейтральная. Например, водный раствор карбоната аммония имеет слабощелочную реакцию:

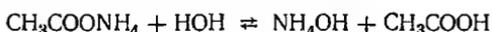


или



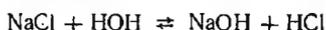
В растворе образуется гидроксид аммония, степень диссоциации которой больше, чем степень диссоциации HCO_3^- .

Ацетат аммония в результате гидролиза



образует уксусную кислоту и гидроксид аммония, степени диссоциации которых почти одинаковы. Среда нейтральная.

4. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой. Гидролиз этой соли, например NaCl , можно было бы представить уравнением реакции



или



Произведя сокращения в ионном уравнении реакции гидролиза, получим

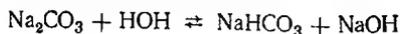


Из этого уравнения видно, что соль в реакции с водой практически не участвует, равновесие диссоциации воды не нарушается, концентрация H^+ - и OH^- -ионов остается такой же, как в чистой воде, и раствор имеет нейтральную реакцию ($\text{pH} = 7$). Следовательно

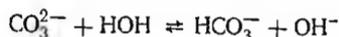
но, соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергается. Ионы такой соли не могут образовывать с ионами воды слабые электролиты, и pH ее раствора равен 7.

5. Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, например Na_2CO_3 , протекает ступенчато, и при этом получают кислые соли (анионы кислых солей). Например, гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 может быть выражен уравнениями:

первая ступень:



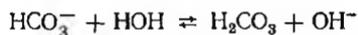
или



вторая ступень:



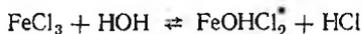
или



Однако в обычных условиях гидролиз протекает практически только по первой ступени: CO_3^{2-} -ионы связывают H^+ -ионы воды, образуя сначала HCO_3^- -ион, а не молекулу H_2CO_3 . Это объясняется тем, что ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . Только при сильном разбавлении и нагревании гидролиз образовавшейся кислой соли играет более значительную роль.

6. Гидролиз солей, образованных многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами, например FeCl_3 , протекает так же ступенчато, в результате гидролиза получают основные соли (катионы основных солей). Гидролиз протекает главным образом по первой ступени. Например, Fe^{3+} -ионы (катионы слабого основания) связывают ионы гидроксила воды и образуют FeOH^{2+} :

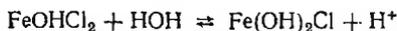
первая ступень:



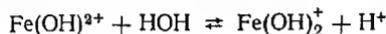
или



вторая ступень:



или

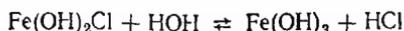


Третья ступень гидролиза этой соли практически не протекает (в результате накопления ионов водорода процесс смещается влево). Однако повышение температуры и разбавление раствора уси-

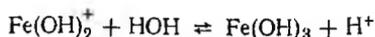
* FeOHCl_2 — дихлорид гидроксожелеза (II).

ливают гидролиз. В этом случае гидролиз идет и по третьей ступени:

третья ступень:



или



§ 54. Степень гидролиза

Для большинства солей процесс гидролиза обратим. Состояние гидролитического равновесия характеризуется степенью гидролиза соли так же, как равновесие диссоциации слабого электролита характеризуется степенью диссоциации.

Степень гидролиза соли (h) — отношение концентрации гидролизованной соли к общей концентрации ее:

$$h = \frac{\text{число гидролизованных молекул данной соли}}{\text{общее число молекул растворенной соли}}$$

Степень гидролиза зависит от температуры и концентрации вещества.

Пример. Если из каждых трех молей соли, растворенной в воде, 0,015 моля подвергается гидролизу, степень гидролиза равна

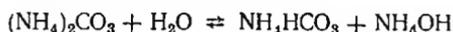
$$h = 0,015/3 = 0,005.$$

Эту величину обычно выражают в процентах:

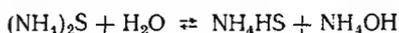
$$0,005 \cdot 100 = 0,5\%.$$

Обычно степень гидролиза соли тем выше, чем слабее кислота и основание, образующие эту соль. Например, в 0,1 М растворах сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ степень гидролиза 100%, а у карбоната аммония ниже 86%. Объясняется это тем, что константа диссоциации сероводородной кислоты ($K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$) значительно меньше константы диссоциации угольной кислоты ($K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$).

В аналитической практике часто встречается гидролиз солей. Во многих случаях он мешает выполнению аналитических реакций и приходится подавлять гидролиз. Например, при осаждении катионов второй группы прибавляют NH_4OH для подавления гидролиза группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



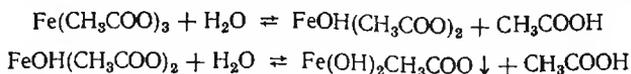
Для осаждения катионов третьей аналитической группы также необходимо добавлять NH_4OH для подавления гидролиза группового реактива сульфида аммония:



Большинство катионов третьей группы осаждается сульфидом аммония в виде сульфидов, тогда как ионы Al^{3+} и Cr^{3+} осаждаются в виде гидроксидов Al(OH)_3 и Cr(OH)_3 . Это происходит потому,

что концентрация ионов OH^- , возникшая в растворе при гидролизе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, достаточна, чтобы произведения растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ были превышены, и гидроксиды выпадают в осадок.

Иногда ионы Al^{3+} и Fe^{3+} удаляют из раствора действием на раствор ацетата натрия CH_3COONa . При этом в осадок выпадают не средние, а основные соли, образующиеся в результате гидролиза:



Таким образом, не всегда гидролиз солей препятствует выполнению аналитических реакций. Очень часто его используют для открытия или отделения ионов.

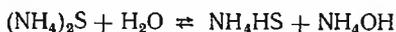
§ 55. Смещение равновесия гидролиза

При гидролизе соли, как и вообще при обратной химической реакции, устанавливается динамическое равновесие:

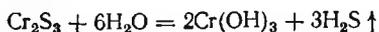


Гидролитическое равновесие в водных растворах подчиняется закону действия масс. Поэтому, изменяя концентрацию одного из реагирующих веществ, можем смещать равновесие в ту или иную сторону. Гидролиз соли при разбавлении раствора увеличивается, так как увеличивается концентрация одного из компонентов (воды); это смещает равновесие вправо, т. е. в сторону усиления гидролиза.

При изменении температуры в пределах от 0 до 100°C степень диссоциации кислоты и основания мало изменяется, а диссоциация воды при этом сильно возрастает, поэтому повышение температуры сдвигает равновесие гидролиза вправо. Следовательно, повышение температуры усиливает гидролиз соли. Итак, чтобы усилить гидролиз соли, надо разбавить раствор и нагреть его. Изменяя концентрацию продуктов гидролиза, можно сместить равновесие его в любом направлении. Так, от прибавления к раствору кислоты или основания равновесие сдвигается в сторону образования негидролизованной соли, т. е. гидролиз уменьшается. Если же из раствора гидролизованной соли удалить получающуюся кислоту или основание, то степень гидролиза увеличивается. Так, если в систему, в которой установилось равновесие



ввести продукт гидролиза NH_4OH , то равновесие сместится влево (гидролиз соли уменьшится). Наоборот, если удалить продукты гидролиза, равновесие сместится вправо (гидролиз соли усилится). Когда продукты гидролиза удаляются из сферы реакции, гидролиз протекает необратимо. Например, гидролиз сульфида хрома при нагревании



Вопросы

1. Что такое гидролиз?
2. Какие соли подвергаются гидролизу? Что является продуктами гидролиза солей?
3. Составить ионные уравнения реакций гидролиза следующих солей: CH_3COONa , K_2CO_3 , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, AlCl_3 .
4. Имеются растворы следующих солей: CH_3COONa , KNO_3 , KNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCN , KCl , AlCl_3 , K_2SO_4 . Указать, какие из перечисленных растворов имеют $\text{pH}=7$, $\text{pH}>7$, $\text{pH}<7$.
5. Как зависит гидролиз соли от температуры и концентрации раствора?
6. Почему изменение температуры влияет на степень гидролиза?

Глава XV. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 56. Степень окисления, или окисленность, элемента

Степень окисления относится к числу основных понятий в химии. Она введена для характеристики состояния атома в молекуле. Степень окисления — условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. В простых веществах степень окисления равна нулю. В соединениях некоторые элементы проявляют всегда одну и ту же степень окисления. Например, у фтора степень окисления равна -1 , ионы щелочных металлов имеют степень окисления $+1$, щелочноземельные — $+2$. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна $+1$, а в гидридах металлов, например в CaH_2 , степень окисления водорода равна -1 . Степень окисления кислорода, как правило, равна -2 ; исключения составляют перекиси, где степень окисления кислорода равна -1 , и фторид кислорода OF_2 , в котором степень окисления равна $+2$.

Большинство элементов в различных соединениях имеет различную степень окисления. Например, в CH_4 степень окисления углерода -4 , -1 в C_2H_2 , $+2$ в CO . Степень окисления в сложных соединениях можно определить, зная формулу этого соединения и учитывая, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Например, в соединении KMnO_4 степень окисления калия равна $+1$, кислорода -2 , марганца x , отсюда $1 + x + 4(-2) = 0$; $x = +7$, т. е. степень окисления марганца равна $+7$.

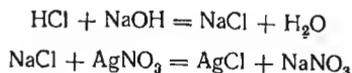
Надо научиться сразу вычислять степень окисления атома по формуле вещества. Так, степень окисления хлора в соединении KClO_3 равна $+5$, кислорода в перекиси натрия Na_2O_2 -1 и т. д.

Вопросы

1. Вычислить степень окисления хрома в соединениях K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
2. Вычислить степень окисления фосфора в соединении пирогенфосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
3. Вычислить степень окисления углерода в соединениях CO , CO_2 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$.

§ 57. Реакции окисления—восстановления в химическом анализе

Различают два типа химических реакций: к реакциям первого типа относятся такие реакции, при которых степень окисления всех элементов, входящих в состав реагирующих веществ, не изменяется. К реакциям же второго типа — реакции, где степень окисления одного или нескольких элементов изменяется. Примером реакции первого типа являются реакция нейтрализации, реакция обмена:



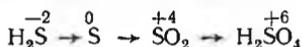
К реакциям второго типа можно отнести реакцию взаимодействия металла с кислотой:



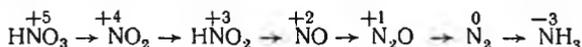
В этом примере степень окисления цинка изменяется от 0 до +2, а водорода — от +1 до 0.

Реакции, в результате которых изменяются степени окисления ионов или элементов, называются реакциями окисления — восстановления.

Окислением называется процесс, при котором атомы или ионы теряют электроны, т. е. повышается степень окисления. Например, окисление имеет место при следующих превращениях:



Восстановление — процесс приобретения электронов ионом или атомом, т. е. понижение степени окисления:



Процессы потери и приобретения электронов неразрывно связаны друг с другом и представляют собой единый процесс реакции окисления — восстановления (обмена электронами).

Вещества, атомы или ионы которых в ходе реакции приобретают электроны (уменьшают степень окисления), называются окислителями. Те же вещества, атомы или ионы которых теряют электроны, т. е. увеличивают свою степень окисления, называются восстановителями.

Окислительные или восстановительные свойства у различных веществ неодинаковы. По способности отдавать или приобретать электроны вещества можно расположить в ряд окислителей или восстановителей. Ряд наиболее распространенных окислителей: KMnO_4 , H_2O_2 , Cl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2 , KIO_3 , HNO_3 , I_2 . Чем левее в этом ряду находится вещество, тем сильнее выражено у него окислительное действие. Ряд важнейших восстановителей: MnSO_4 , HCl , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , HBr , HI , SnCl_2 , H_2S . Восстановительные свойства увеличиваются в ряду слева направо.

Соединение, содержащее элемент высшей степени окисления, является только окислителем, например KMnO_4 , KClO_4 , HNO_3 и др. Соединение, содержащее элемент низшей степени окисления, — только восстановителем, например H_2S , HI и др. Соединение, содержащее элемент промежуточной степени окисления, является и окислителем, и восстановителем. Например, H_2SO_3 при взаимодействии с окислителем будет восстановителем и окисляется до H_2SO_4 , а при реакции с восстановителем — окислителем и восстанавливается до S или до H_2S .

§ 58. Окислительно-восстановительный потенциал

Различают слабые и сильные окислители и восстановители. Поясним это на следующем примере. Поместим отдельно в три разные колбы по 20 мл 0,1 н. растворов KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В каждую колбу добавим по 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и по 5 мл 5%-ного раствора KI . Во всех трех колбах выделится иод. Следовательно, каждый из взятых окислителей окисляет иодистый водород, образовавшийся при взаимодействии иодида калия KI с H_2SO_4 . Повторим опыт, заменив иодид калия бромидом калия KBr . Если все три колбы слегка нагреть, то в колбах с KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выделится свободный бром, который легко обнаружить по посинению иодидкрахмальной бумаги*. В колбе же, содержащей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, бром не выделится, так как $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ не способен окислить бромистый водород. Следовательно, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ более слабый окислитель, чем KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Если вместо иодида калия или бромида калия взять хлорид натрия NaCl , то при слабом нагревании свободный хлор выделится только в колбе, где находится раствор KMnO_4 .

На основании приведенных примеров можно заключить, что из трех окислителей — KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — наиболее сильный KMnO_4 . Соединение $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как окислитель слабее KMnO_4 , но сильнее $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Восстановители подобно окислителям могут быть и сильными и слабыми. Так, среди восстановителей HI , HBr и HCl наиболее сильный HI , наиболее слабый HCl .

Окислительные свойства вещества зависят от способности молекул или ионов присоединять электроны, восстановительные — от способности отдавать их.

Каждый окислитель при окислительно-восстановительном процессе, проведенном в данных условиях, превращается в восстановитель; так, перманганат-ион MnO_4^- в сильноокислой среде превращается в Mn^{2+} -ион, в нейтральной — в соединение MnO_2 , в щелочной — в ион MnO_4^{2-} ; окислитель Cl_2 переходит в восстановитель Cl^- . Следовательно, каждый элемент имеет окисленную форму (MnO_4^- , Cl_2) и восстановленную форму (Mn^{2+} , Cl^-). В растворе, содержащем ионы Sn^{4+} и Sn^{2+} , ион олова Sn^{4+} является окислен-

* Иодидкрахмальной бумагой называют фильтровальную бумагу, пропитанную раствором KI и крахмалом.

ной формой, а ион Sn^{2+} — восстановленной. Сильному окислителю соответствует слабый восстановитель, слабому окислителю — сильный восстановитель. Так, сильный окислитель Cl_2 превращается в слабый восстановитель Cl^- , слабый окислитель Fe^{3+} превращается в сильный восстановитель Fe^{2+} .

Интенсивность присоединения или отдачи электронов различными веществами измеряется так называемым *окислительно-восстановительным потенциалом* *. Чем больше его значение, тем сильнее окислительные свойства вещества и, наоборот, чем меньше значение потенциала, тем окислитель слабее. Окислительно-восстановительный потенциал измеряют электрохимическим способом в гальваническом элементе, схема которого изображена на рис. 21. Элемент состоит из двух ячеек 1 и 4, разделенных диафрагмой 5, пропускающей ток, но препятствующей смешиванию находящихся в ячейках растворов. По одну сторону диафрагмы наливают раствор окислителя, по другую — восстановителя. В растворы опускают твердые электроды 2 и 3, обычно платиновые, не взаимодействующие с химическими веществами. Электроды соединены друг с другом вне раствора металлической проволокой.

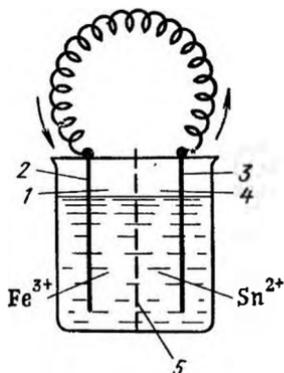
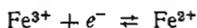
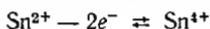


Рис. 21. Гальванический элемент

Если, например, в ячейку 1 налить раствор соли железа (III), а в ячейку 4 — олова (II), то в цепи возникнет ток, так как электроны от восстановителя Sn^{2+} по проволоке будут передвигаться к ионам окислителя Fe^{3+} . В данной системе у каждого из электродов происходят следующие процессы: у электрода 2 ионы Fe^{3+} получают электроны:



у электрода 3 ионы Sn^{2+} отдают электроны:



У электрода 2 протекает восстановительная реакция, у электрода 3 — окислительная. В гальваническом элементе в целом происходит следующая окислительно-восстановительная реакция:



Электрод 2, к которому идут электроны, называется положительным, электрод 3, от которого уходят электроны, — отрицательным. Возникновение тока — следствие разности потенциалов между электродами: электрод 2 имеет более высокий потенциал,

* Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы приведены в приложении 12.

чем электрод 3, и является по отношению к нему положительным. Возможность возникновения окислительно-восстановительной реакции и ее направление определяются разностью потенциалов.

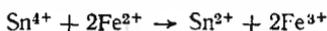
Потенциал электрода во время реакции изменяется следующим образом. Вначале положительный электрод окружен только ионами Fe^{3+} , анионами исходной соли и молекулами воды, которые в этом случае не являются электроактивными частицами и не влияют на значение потенциала электрода. Соприкосновение ионов Fe^{3+} с электродом обуславливает его начальный потенциал. По мере протекания окислительно-восстановительной реакции с оловом (II) число ионов Fe^{3+} в ячейке уменьшается, вместо них появляются ионы Fe^{2+} , обладающие восстановительными свойствами, в результате потенциал электрода постепенно уменьшается.

Аналогичный процесс происходит и у второго электрода: концентрация ионов Sn^{2+} около него постепенно уменьшается, а концентрация ионов Sn^{4+} увеличивается; в результате потенциал электрода становится более положительным.

Значение окислительно-восстановительного потенциала зависит от соотношения концентраций окислительной и восстановительной форм в данном растворе.

Значение потенциала в растворе, в котором концентрация окислительной формы равна концентрации восстановленной, называется *нормальным окислительно-восстановительным потенциалом*.

Обычно все потенциалы сравнивают со значением потенциала водородного электрода, нормальный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным нулю. Сравнивая нормальные окислительно-восстановительные потенциалы двух растворов, можно установить возможность и направление окислительно-восстановительной реакции, которая произойдет при смешении этих растворов. Например, в растворе присутствуют одновременно ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} и Sn^{4+} ; нужно решить, которая из двух возможных реакций будет протекать:



или



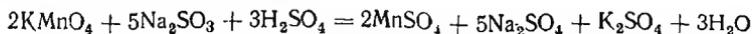
Для этого сравнивают потенциалы перехода Fe^{3+} в Fe^{2+} (0,77 В) и Sn^{4+} в Sn^{2+} (0,15 В), поскольку потенциал первой пары больше, поэтому Fe^{3+} будет играть роль окислителя по отношению к Sn^{2+} . Действительно, практически осуществляется реакция



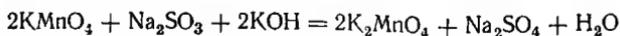
§ 59. Важнейшие сильные окислители

Разберем важнейшие окислители. Перманганат калия $KMnO_4$ — очень сильный окислитель и в зависимости от рН среды восстанавливается по-разному. В кислой среде $KMnO_4$ восстанавливается до

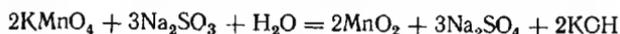
иона Mn^{2+} , изменяя степень окисления марганца от +7 до +2. Например, реакция взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в сернокислой среде:



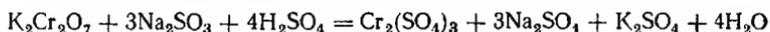
В щелочной среде перманганат-ион MnO_4^- восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} и изменяет степень окисления от +7 до +6:



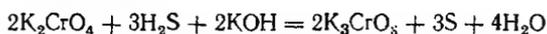
В нейтральной среде перманганат-ион восстанавливается до диоксида марганца, уменьшая степень окисления от +7 до +4:



Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ является окислителем только в кислой среде и восстанавливается до иона Cr^{3+} . Например,



Хромат калия K_2CrO_4 является окислителем в щелочной среде и восстанавливается до хромат-иона CrO_2^- , меняя степень окисления хрома от +6 до +3:

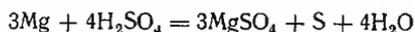
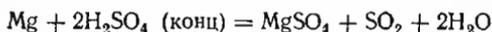


H_2SO_4 — серная кислота (концентрированная), являясь окислителем, может восстанавливаться до SO_2 , S и H_2S в зависимости главным образом от концентрации серной кислоты и активности восстановителя.

Концентрированная серная кислота может окислять металлы, стоящие в ряду напряжения, до серебра включительно. Например, с медью кислота восстанавливается до SO_2 :



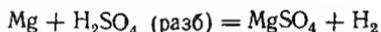
При взаимодействии концентрированной серной кислоты с более активными металлами продуктами восстановления могут быть как SO_2 , так и сера и сероводород. Например, при взаимодействии с магнием могут протекать следующие реакции:



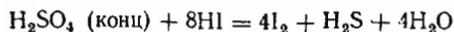
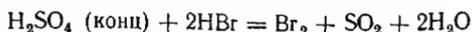
Железо, алюминий и хром не растворяются в концентрированной серной кислоте, так как они пассивируют, т. е. покрываются пленкой оксида металла, которая предохраняет их от действия кислоты.

В концентрированной серной кислоте окислителем является сера, степень окисления которой +6. Разбавленная серная кислота окисляет ионом водорода только металлы, которые стоят в ряду

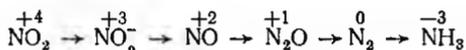
напряжения до водорода. Например,



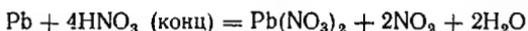
Концентрированная серная кислота окисляет HBr и HI (но не HCl) до свободных галогенов, при этом восстанавливается до SO₂ при взаимодействии с HBr и до H₂S при реакции с HI:



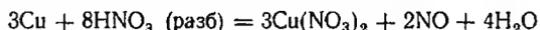
Азотная кислота — сильный окислитель. Многие неметаллы легко окисляются ею, превращаясь в соответствующие кислоты. Так, сера при кипячении с азотной кислотой превращается в серную кислоту, фосфор — в фосфорную. Азотная кислота растворяет все металлы (за исключением платины, золота, иридия), превращая их в нитраты. Концентрированная азотная кислота так же, как и концентрированная серная кислота, пассивирует железо, алюминий и хром. Степень окисления азота в азотной кислоте +5. Являясь оксидигелем, она может восстанавливаться до различных продуктов:



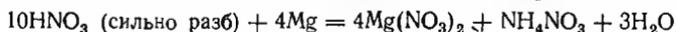
В зависимости от концентрации азотной кислоты и активности восстановителя получают различные продукты восстановления. Чем выше концентрация азотной кислоты, тем меньше изменяется степень окисления. При реакции концентрированной азотной кислоты с металлами или неметаллами чаще всего выделяется NO₂. Например,



При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивным металлом выделяется NO. Например,

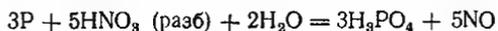
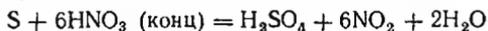


Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами — цинком, магнием с образованием аммиака, который с избытком азотной кислоты дает нитрат аммония:



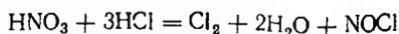
Следует отметить, что при действии азотной кислоты на металлы водород не выделяется.

При окислении неметаллов концентрированной азотной кислотой так же, как при окислении металлов, кислота восстанавливается до NO₂, а в разбавленной до NO. Например:

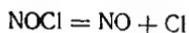


Смесь, состоящая из 1 объема концентрированной азотной кислоты и трех объемов концентрированной соляной кислоты, называется царской водкой. Царская водка растворяет почти все ме-

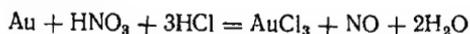
таллы, в том числе золото и платину. Это объясняется тем, что азотная кислота окисляет соляную кислоту с выделением свободного хлора и хлорида нитрозила NOCl:



Хлорид нитрозила — промежуточный продукт, который разлагается:



Хлор в момент выделения состоит из атомов и обуславливает высокую окислительную способность. При растворении металлов в царской водке получают хлориды. Так, реакция взаимодействия золота с царской водкой



§ 60. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений реакций окисления — восстановления необходимо знать состав (химические формулы) исходных веществ и продуктов, полученных в результате реакции. На основании этих химических формул устанавливают, какие ионы и элементы изменяют свою степень окисления, т. е. какое вещество в данной реакции служит окислителем, какое восстановителем.

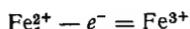
Подбор коэффициентов в уравнениях реакций окисления — восстановления производят двумя методами: а) методом электронного баланса и б) ионно-электронным методом.

Подбор коэффициентов методом электронного баланса. Методом электронного баланса можно пользоваться при составлении уравнений как в молекулярной, так и в ионной форме. Рекомендуется записывать реагирующие вещества в той форме, в какой они действительно принимают участие в реакциях, например диссоциированные вещества записывают в виде ионов, слабодиссоциированные и малорастворимые — в виде молекул.

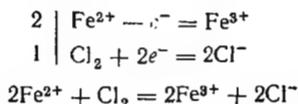
Для более удобного подбора коэффициентов методом электронного баланса рекомендуется предварительно составить уравнение, в котором рядом с ионом или элементом, изменяющим свою степень окисления, поставить соответствующее число приобретенных или отданных электронов, написать символ и степень окисления иона или элемента, полученного в результате приобретения или отдачи электрона. Например, переход электронов в окислительно-восстановительной реакции



изображен так:



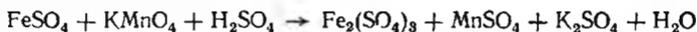
В ходе реакции ион Fe^{2+} отдал 1 электрон, а молекула Cl_2 приобрела 2 электрона. Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Для нахождения коэффициентов перед молекулами или ионами окислителя и восстановителя проводим слева от электронных уравнений вертикальную черту, перед ней ставим числа, уравнивающие количество отданных и приобретенных электронов в окислительном и восстановительном процессах:



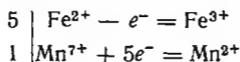
Из приведенных электронных уравнений видно, что коэффициент перед Fe^{2+} равен 2, а коэффициент перед Cl_2 равен 1. Поэтому уравнение реакции принимает вид



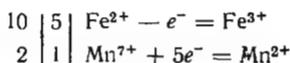
Рассмотрим уравнение реакции



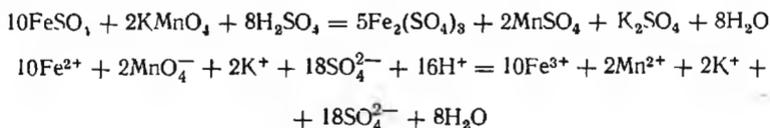
Сначала, написав схему реакции без коэффициентов, находим, что ионы Fe^{2+} и Mn^{7+} изменяют свой заряд. Составляем электронные уравнения:



Здесь железо окисляется, отдавая 1 электрон, а Mn^{7+} , переходя в Mn^{2+} , приобретает 5 электронов. Чтобы ионы железа отдали, а ионы марганца приобрели необходимое число электронов, необходимо на каждый ион MnO_4^- ввести в реакцию 5 ионов Fe^{2+} . Так как в результате реакции образуется сульфат железа (III), в молекулу которого входит 2 иона Fe^{2+} , нужно взять удвоенное количество как восстановителя, так и окислителя, т. е. 10 молекул FeSO_4 и 2 молекулы KMnO_4 . Тогда уравнения электронного баланса примут вид



Уравнение реакции в молекулярной и полной ионной форме будет иметь следующий вид:



или



Правильность написания уравнения реакции проверяют путем подсчета атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения. Числа одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должны быть одинаковыми. Проверая ионное уравнение, необходимо следить, чтобы сумма зарядов исходных веществ и сумма зарядов продуктов реакции были одинаковы.

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции методом электронного баланса необходимо соблюдать такую последовательность:

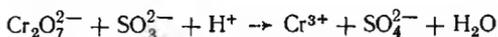
- 1) установить состав и формулы взятых и полученных веществ;
- 2) определить степень окисления участвующих в реакции элементов в исходных и полученных веществах;
- 3) установить, что является окислителем и восстановителем в данной реакции, а также определить количество перемещенных электронов;

4) подобрать коэффициенты в левой части уравнения на основе правила электронного баланса и в правой части согласно закону сохранения массы (баланс атомов).

Ионно-электронный метод подбора коэффициентов. Для подбора коэффициентов сначала составляют отдельно уравнения окислительного и восстановительного процессов. При этом учитывают, что в водной среде кроме окислителя и восстановителя в реакции могут участвовать ионы H^+ , OH^- и молекулы H_2O . В качестве примера рассмотрим реакцию между водными растворами $K_2Cr_2O_7$ и Na_2SO_3 в кислой среде (например, в присутствии H_2SO_4):



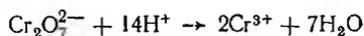
Схема реакции в ионной форме:



Записываем схемы превращения ионов окислителя и восстановителя:

- а) $Cr_2O_7^{2-}$ переходит в $2Cr^{3+}$;
- б) SO_3^{2-} переходит в SO_4^{2-} .

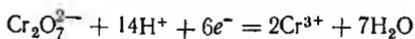
Рассмотрим превращение $Cr_2O_7^{2-}$ в $2Cr^{3+}$. При восстановлении $Cr_2O_7^{2-}$ выделяются ионы кислорода, которые должны быть связаны в молекулы H_2O ионами водорода. Так как один ион $Cr_2O_7^{2-}$ отдает 7 атомов кислорода, для превращения их в воду потребуется 14 ионов водорода:



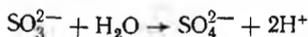
После уравнивания числа атомов элементов необходимо составить баланс зарядов ионов. Действительно, слева алгебраическая сумма зарядов равна плюс двенадцати ($-2 + 14$), справа — плюс шести ($2 \cdot 3$). Баланс зарядов в системе достигается прибавлением к левой части * уравнения 6 электронов: если к 12 положительным

* Прибавлять или вычитать электроны следует только в левой части уравнения, так как окислительно-восстановительная реакция происходит между исходными веществами, а оба они входят в левую часть уравнения.

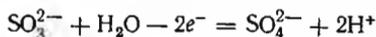
зарядам прибавить 6 отрицательных (6 электронов), в сумме получится 6 положительных зарядов:



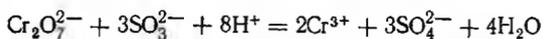
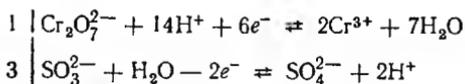
Рассмотрим теперь реакцию окисления: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Для баланса атомов необходимо добавить к левой части уравнения еще один атом кислорода, поэтому вводим в уравнение молекулу воды. Тогда в правой части уравнения остаются 2 иона водорода:



При подсчете суммы зарядов ионов оказывается, что в левой части заряд равен минус двум, в правой — нулю. Следовательно, баланс зарядов будет достигнут, если от левой части уравнения отнять 2 электрона. Уравнение принимает вид



Суммируем оба уравнения, но предварительно каждое уравнение нужно умножить на такое число, чтобы количество электронов, принятых окислителем, равнялось числу электронов, отданных восстановителем:



Правильность составленного суммарного уравнения проверяют, подсчитывая алгебраическую сумму зарядов с каждой стороны его: слева: $-2 \cdot 1 + (-3 \cdot 2) + 8 \cdot 1 = 0$,

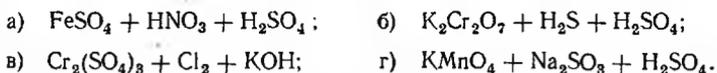
справа: $+2 \cdot 3 + (-3 \cdot 2) = 0$.

После подстановки найденных коэффициентов молекулярное уравнение принимает вид



Вопросы

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Как изменяется степень окисления элементов при потере и приобретении электронов?
3. Что такое окислитель? Привести пример.
4. Что такое восстановитель? Привести пример.
5. Составить в молекулярной и ионной формах уравнения следующих реакций и указать, какие ионы или атомы при этом окисляются и какие восстанавливаются:



6. Составить уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций: 1) реакцию взаимодействия перманганата калия с соляной кислотой; 2) реак-

цию взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой; 3) реакцию взаимодействия концентрированной серной кислоты с медью; 4) реакцию взаимодействия бихромата калия с соляной кислотой; 5) реакцию окисления сульфата натрия перманганатом калия в нейтральной среде; 6) реакцию взаимодействия цинка с разбавленной азотной кислотой; 7) реакцию взаимодействия сульфида натрия с перманганатом калия в кислой среде; 8) реакцию взаимодействия сульфата железа (II) с перманганатом калия в сернокислой среде; 9) реакцию взаимодействия фосфора с азотной кислотой; 10) реакцию окисления мышьяка азотной кислотой; 11) реакцию окисления сульфата марганца диоксидом свинца в присутствии азотной кислоты; 12) реакцию взаимодействия сульфата железа (II) с бертолетовой солью в присутствии серной кислоты; 13) реакцию взаимодействия хлора с водой на холоду; 14) реакцию взаимодействия хлора со щелочью на холоду и при нагревании; 15) реакцию взаимодействия хлорида хрома (III) с перманганатом калия в щелочной среде; 16) реакцию взаимодействия сульфида натрия с перманганатом калия в щелочной среде; 17) реакцию взаимодействия концентрированной серной кислоты с цинком; 18) реакцию взаимодействия перманганата калия с перекисью водорода в кислой среде; 19) реакцию окисления сульфата хрома (III) бромной водой в щелочной среде; 20) реакцию взаимодействия стannита натрия с гидроксидом висмута; 21) реакцию взаимодействия сульфита натрия с перманганатом калия в щелочной среде; 22) реакцию взаимодействия диоксида марганца с соляной кислотой; 23) реакцию взаимодействия нитрата калия с иодидом калия в кислой среде; 24) реакцию взаимодействия нитрата натрия с медью в присутствии серной кислоты; 25) реакцию взаимодействия сульфата хрома (III) с хлорной водой в щелочном растворе; 26) реакцию взаимодействия сернистой кислоты с сероводородом; 27) реакцию взаимодействия нитрита натрия с иодидом калия в кислой среде; 28) реакцию взаимодействия диоксида азота со щелочью; 29) реакцию взаимодействия нитрата натрия с сульфатом железа (II) в кислой среде; 30) реакцию взаимодействия нитрата натрия с алюминием в щелочной среде; 31) реакцию взаимодействия нитрита калия с перманганатом калия в щелочной среде; 32) реакцию взаимодействия хромита калия с перекисью водорода в щелочной среде.

Глава XVI. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

§ 61. Понятие о коллоидных растворах

Система веществ, в которой одно вещество в виде мельчайших частиц равномерно распределено в другом веществе, называется *дисперсной системой*. Совокупность раздробленных частиц этой системы называется *дисперсной фазой*, а вещество, в котором они распределены, *дисперсионной средой*. Дисперсные системы различаются между собой степенью дисперсности, т. е. отношением поверхности частиц к их общему объему. В зависимости от размера частиц дисперсной фазы системы делят на три группы: 1) истинные растворы (молекулярные) — размеры частиц до 1 мкм*, 2) коллоидные растворы — размер частиц от 1 до 100 мкм, 3) взвеси — размер частиц больше 100 мкм. Взвеси, содержащие твердые частицы, называются *суспензиями*, жидкие — *эмульсиями*. Примером суспензии является система, которая образуется при взбалтывании в воде тончайшего порошка мела или песка. Примером

* 1 мкм (микромметр) = 10^{-6} м.

эмульсии может служить молоко, в котором во взвешенном состоянии находятся мельчайшие капельки жира.

В истинных растворах частицы представляют собой отдельные молекулы (растворы неэлектролита, например сахара) или ионы (разбавленный раствор сильного электролита, например NaCl).

В коллоидных растворах каждая частица представляет собой соединение относительно большого числа молекул или ионов, называемое *агрегатом*. Коллоидные растворы, их называют также *золями*, не проникают через мембрану (перегородку) животного или растительного происхождения, тогда как истинные растворы через поры этих мембран легко проходят (диффундируют). Однако поры фильтровальной бумаги, а также других фильтров (стеклянные, керамические) больше коллоидных частиц. Поэтому через такие фильтры проходят и истинные, и коллоидные растворы.

Коллоидные растворы отличаются от истинных растворов не только размером частиц. Коллоидные системы являются гетерогенными (неоднородными) системами, так как существует граница раздела между фазой и средой.

Золи одного и того же вещества могут иметь различную окраску в зависимости от размера частиц. Например, золи золота бывают синими, фиолетовыми и красными. В отличие от истинных растворов для зелей характерно явление опалесценции, состоящее в том, что они кажутся прозрачными при рассмотрении их в проходящем свете и мутными при боковом освещении.

Различают два типа коллоидных систем: *лиофильные* и *лиофобные золи*. В том случае, когда растворитель вода, их называют *гидрофильными* и *гидрофобными*. Лиофильные (гидрофильные) коллоиды имеют большое сродство к растворителю и весьма сильно сольватируются (гидратируются). Лиофобные коллоиды такого сродства к растворителю не обнаруживают. К лиофильным коллоидам относят желатин, крахмал, различные белки, гуммиарабик, клей, некоторые другие органические вещества и кремниевую кислоту. Лиофобными коллоидами являются золи металлов и их гидроксидов, сульфидов и др.

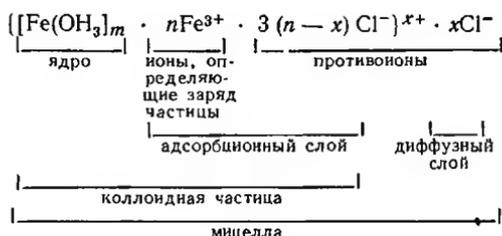
Под устойчивостью любого раствора, в том числе и коллоидного, понимают способность раствора сохранять неизменным свое состояние, прежде всего однородность. В отличие от истинных растворов с молекулярной дисперсностью коллоидные растворы ограничено устойчивы. В них постепенно происходит слипание (свертывание) частиц. Такой процесс укрупнения частиц называется *коагуляцией*.

Для того чтобы золи были устойчивыми, необходимо присутствие в растворе стабилизатора. Для лиофильных коллоидов стабилизатором является их сольватная (гидратная) оболочка, тогда как для лиофобных коллоидов стабилизатором служит электролит, близкий по своей природе к частицам, составляющим ядро. Так, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ устойчив в присутствии электролита FeCl или NaCl.

Коллоидные частицы данной системы адсорбируют на свою поверхность ионы, одинаковые по знаку заряда, и, следовательно,

имеют одноименные электрические заряды. Например, золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заряжается положительно, так как адсорбирует ион Fe^{3+} . Одинаковые электрические заряды коллоидных частиц препятствуют их слипанию. Благодаря этому более крупные агрегаты не образуются и вся система приобретает устойчивость. Наряду с заряженными коллоидными частицами в растворе присутствуют ионы противоположного знака, называемые *противоионами*. Часть противоионов входит в состав адсорбционного слоя коллоидной частицы, другая же часть находится на некотором расстоянии от коллоидной частицы и составляет диффузный слой противоионов. Заряженная коллоидная частица вместе с противоионами диффузного слоя называется *мицеллой*.

Строение мицеллы гидроксида железа (III) в присутствии электролита FeCl_3 можно представить следующей схемой:



где m — число молекул в ядре; n — число ионов, адсорбированных на ядре; $3(n-x)$ — число противоионов адсорбированного слоя; x — число противоионов диффузного слоя.

Из схемы видно, что мицелла электрически нейтральна, а коллоидная частица несет электрический заряд (в примере — положительный). Диффузный слой и заряд коллоидных частиц обуславливают устойчивость гидрофобных (лиофобных) золь.

Устойчивость лиофильных золь, как уже было сказано, обуславливается их сольватацией (гидратацией), т. е. адсорбцией ими молекул растворителя. В результате этого коллоидные частицы лиофильного (гидрофильного) коллоида окружаются сольватной (гидратной) оболочкой, которая препятствует их слипанию в более крупные агрегаты, т. е. препятствует их коагуляции. При коагуляции лиофильных золь дисперсная среда не отделяется от дисперсионной фазы, и слипающиеся частицы образуют гель, или студень. При коагуляции лиофобного коллоида дисперсная фаза отделяется от дисперсионной среды, образующиеся крупные агрегаты осаждаются под влиянием силы тяжести. Такой процесс осаждения называется *седиментацией*.

Коагуляцию можно ускорить, нагревая коллоидный раствор до кипения или прибавляя к нему электролит, который называется *коагулянтом*. При нагревании уменьшается адсорбция ионов коллоидными частицами (уменьшается их заряд) или разрушается их сольватная оболочка. Все это способствует коагуляции. Добавле-

ние электролита также способствует коагуляции коллоида, при этом коагуляцию вызывают ионы коагулянта, которые имеют заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. Чем выше заряд коагулирующего иона, тем меньше электролита необходимо для коагуляции коллоидного раствора. В качестве коагулянтов обычно используют кислоты (если они не растворяют осадок) или аммонийные соли. Для коагуляции сульфидов нельзя применять кислоты, так как они растворяют некоторые сульфиды. Обычно применяют растворы сероводорода или аммонийных солей.

Итак, при осаждении, фильтровании или центрифугировании и промывании осадков, легко переходящих в коллоидное состояние, необходимо соблюдать особые правила предосторожности. Осаждение нужно проводить при нагревании и в присутствии электролита. Фильтровать или центрифугировать осадки следует сейчас же после осаждения также в горячем состоянии и промывать осадок горячей водой, к которой прибавлен какой-либо электролит, не растворяющий осадок и не мешающий дальнейшему ходу анализа. Обычно такими электролитами служат аммонийные соли, легко удаляемые прокаливанием.

§ 62. Использование коллоидных свойств при химическом анализе

В химическом анализе коллоиды иногда играют и положительную роль. Так, золи многих соединений имеют характерную яркую окраску, чем пользуются для открытия следов некоторых ионов. Примером может служить голубой коллоидный раствор берлинской лазури для обнаружения малых количеств железа (III).

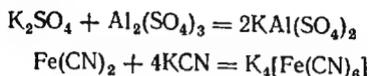
Адсорбционные свойства коллоидов используют для повышения чувствительности реакций. Например, некоторые гидроксиды, особенно при малых концентрациях ионов, образуют малозаметные коллоидные осадки. Видимость осадков может быть значительно усилена, если использовать адсорбционные свойства коллоидных частиц. Это наблюдается, например, при открытии иона Mg^{2+} щелочным раствором иода. Последний адсорбируется осадком $Mg(OH)_2$ и сообщает ему красно-бурю окраску.

Вопросы

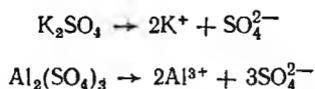
1. Чем отличаются коллоидные растворы от истинных растворов?
2. Что такое суспензия и эмульсия?
3. Как можно отделить коллоидные частицы от ионов растворенного вещества?
4. Какие золи называются лиофильными, лиофобными, гидрофильными, гидрофобными?
5. Чем обуславливается устойчивость лиофильных и лиофобных коллоидов?
6. Объяснить причину возникновения заряда коллоидной частицы
7. Что такое мицелла? Дать схему мицеллы.
8. Что такое коагуляция коллоидных растворов и как ее можно вызвать?
9. Какого вещества — $MgSO_4$, $AlCl_3$ или Na_3PO_4 — потребуется больше, чтобы вызвать коагуляцию коллоидного раствора гидроксида железа (III)?
10. Что такое золь и гель?

§ 63. Комплексные соединения и ионы

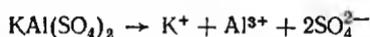
В аналитической химии часто приходится иметь дело с двойными и комплексными солями. Примером двойных солей служат алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, примером комплексных солей — гексациано-(II) феррат калия или ферроцианид калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Эти соли могут быть получены соединением двух солей, например:



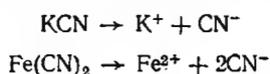
Двойные соли отличаются от комплексных характером диссоциации в водных растворах. При диссоциации двойных солей образуются такие же ионы, как при диссоциации простых солей, из которых получена двойная соль. Так, K_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$ диссоциируют по уравнениям:



При диссоциации двойной соли $KAl(SO_4)_2$ образуются те же два катиона K^+ и Al^{3+} и анион SO_4^{2-} :



Простые соли KCN и $Fe(CN)_2$, послужившие для образования комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$, диссоциируют так:



Диссоциация же комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ выражается уравнением



Таким образом, в водном растворе $K_4[Fe(CN)_6]$ имеются катионы K^+ и анионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$, но нельзя обнаружить обычными реакциями ионы Fe^{2+} и CN^- . Из этого следует, что ионы Fe^{2+} и CN^- соединились и образовали сложный ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Такие сложные ионы, способные существовать как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, называют *комплексными*.

Соли, содержащие комплексные ионы, называют *комплексными солями*. Состав комплексной соли изображают химической формулой, в которой комплексный ион заключают в квадратные скобки, например $K_4[Fe(CN)_6]$.

Согласно координационной теории Вернера любое комплексное соединение содержит центральный ион, обычно заряженный

положительно; называют этот ион *комплексообразователем* или *центральной ионом*. Последний удерживает (координирует) в непосредственной близости от себя некоторое число ионов с противоположным зарядом или полярные молекулы, которые называются *лигандами* или *аддентами*. Комплексообразователь вместе со своими лигандами образуют *внутреннюю координационную сферу соединения*. Остальные, более удаленные от комплексообразователя ионы, находятся во внешней сфере; например, в молекуле гексациано-(II) феррата калия $K_4[Fe(CN)_6]$ комплексообразователем является ион Fe^{2+} , лигандами — ионы CN^- ; во внешней сфере находятся ионы K^+ .

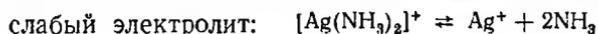
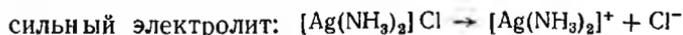
В соединении $[Ag(NH_3)_2]Cl$ комплексообразователь — ион Ag^+ , лиганды — молекулы NH_3 , а во внешней сфере — анион Cl^- .

Число лигандов, расположенных вокруг комплексообразователя, называют *координационным числом* данного иона. У большинства комплексообразователей (Fe^{3+} , F^{2+} , Zn^{2+} и др.) оно равно 6. Иногда координационное число комплексообразователя имеет переменное значение. Например, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ является координационно насыщенным, а $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ координационно ненасыщенным.

Заряд комплексного иона равен заряду центрального иона, если лигандами являются нейтральные молекулы, например NH_3 , H_2O . Если же комплексообразователь связан с лигандами, которые являются ионами, например Cl^- , NO_3^- , CN^- и др., заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов простых ионов.

§ 64. Устойчивость комплексов

Диссоциация комплексного соединения проходит по двум ступеням: а) диссоциация на комплексный и простой ионы с сохранением внутренней сферы комплекса и б) диссоциация внутренней сферы, приводящая к разрушению комплекса. Диссоциация по первой ступени проходит по типу диссоциации сильных электролитов, а диссоциация комплексного иона — по типу диссоциации слабых электролитов. Так, диссоциацию $[Ag(NH_3)_2]Cl$ можно представить следующими уравнениями:



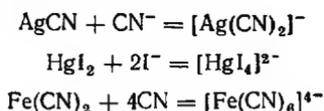
Диссоциация внутренней сферы комплекса, как всякого слабого электролита, — процесс обратимый. В таком растворе в момент равновесия устанавливается определенное соотношение между концентрациями комплексного иона и продуктов его диссоциации (простых ионов или молекул). Константа равновесия при диссоциации комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ как слабого электролита выражается уравнением

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

Здесь K называется *константой диссоциации* или *константой нестойкости* комплексного иона. Чем больше эта константа, тем интенсивнее комплекс распадается на простые ионы или молекулы, входящие в его состав, и, следовательно, тем менее он устойчив.

§ 65. Влияние комплексообразования на растворимость осадков. Аналитическая маскировка ионов

В некоторых случаях растворимость осадка от добавления электролита с одноименным ионом не только не уменьшается, но, наоборот, увеличивается. Примерами могут служить растворы AgCN с KCN , HgI_2 с KI , $\text{Fe}(\text{CN})_2$ с KCN . В этих случаях образуются растворимые комплексные соли, что может быть представлено следующими краткими ионными уравнениями:



Малорастворимая соль часто растворяется не только в реактиве, имеющем общий ион, но и во всяком другом растворителе, который способен связывать ион данной соли в комплекс. Например, осадок AgCl растворяется в водном растворе аммиака, образуя комплексную соль:



Если добавить достаточное количество растворителя (в данном примере аммиака), то растворится весь осадок.

Часто, открывая тот или иной ион, в смеси используют способность ионов переходить в прочные комплексы. При этом концентрация иона-комплексообразователя в растворе понижается настолько сильно, что он не мешает открытию других ионов. Так, при открытии ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в присутствии Fe^{3+} последний связывают в комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, добавляя к раствору исследуемой смеси KF или NaF . Этот прием называется *аналитической маскировкой ионов*.

Пример 1. Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, зная, что $K_{\text{нест}} = 7,2 \cdot 10^{-8}$.
Решение. Комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диссоциирует:



Константа нестойкости этого иона равна

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

Обозначим концентрацию ионов серебра $[\text{Ag}^+]$ через x моль/л, тогда концентрация ионов NH_3 равна $2x$ моль, а концентрация недиссоциированных молей комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,1 - x$ моль/л. Подставив эти значения в уравнение

константы нестойкости, получим

$$K = \frac{x(2x)^2}{0,1-x} = \frac{4x^3}{0,1-x}$$

$0,1-x \approx 0,1$, так как x величина незначительная. Тогда

$$K = 7,2 \cdot 10^{-8} = \frac{4x^3}{0,1}$$

Решая это уравнение, получим

$$7,2 \cdot 10^{-8} = 4x^3$$

или

$$1,8 \cdot 10^{-8} = x^3 \text{ и } x = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, $[Ag^+] = 1,2 \cdot 10^{-3}$, а концентрация $[NH_3] = 2,4 \cdot 10^{-3}$.

Зная константу нестойкости комплексного иона и произведение растворимости малорастворимой соли, можно определить отношение комплексного иона к тому или иному реактиву.

Пример 2. Выпадет ли осадок Ag_2S при насыщении сероводородом $0,1 \text{ M}$ $[Ag(NH_3)_2]Cl$, если константа нестойкости иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ равна $7,2 \cdot 10^{-8}$, а $PP_{Ag_2S} = 1,6 \cdot 10^{-49}$.

Решение. В $0,1 \text{ M}$ $[Ag(NH_3)_2]Cl$ концентрация ионов Ag^+ равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л (см. решение примера 1). Концентрация сульфид-ионов S^{2-} в насыщенном растворе H_2S равна $[S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-13}$. Следовательно, произведение концентрации ионов $[Ag^+]^2 [S^{2-}] = (1,2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} = 1,8 \cdot 10^{-19}$. Так как это произведение концентрации ионов в растворе больше PP_{Ag_2S} , т. е. $1,8 \cdot 10^{-19} > 1,6 \cdot 10^{-49}$, то Ag_2S в данном случае выпадет в осадок.

Задачи

1. По данной величине константы нестойкости соответствующего комплекса вычислить концентрацию ионов комплексообразователя и аддендов в следующих растворах (результаты представить в виде таблицы):

Комплексное соединение	Константа нестойкости	Концентрация соли, моль/л	Концентрация комплексообразователя, г-ион/л	Концентрация аддендов
$K[Ag(CN)_2]$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	0,1	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$
$K_2[Ni(CN)_4]$	$5,0 \cdot 10^{-16}$	0,22		
$K_4[Fe(CN)_6]$	$1,0 \cdot 10^{-37}$	0,4		

2. Рассчитать, выпадет ли в осадок FeS из $0,1 \text{ M}$ $K_4[Fe(CN)_6]$, если раствор насытить сероводородом до концентрации сульфид-иона, равной $1,0 \cdot 10^{-15}$ г-ион/л.
Ответ: не выпадет.

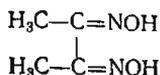
§ 66. Органические реактивы в аналитической химии

Применение органических реактивов дает ряд преимуществ по сравнению с применением неорганических реактивов. В частности, органические реактивы обладают большей избирательной способностью по отношению к ионам, т. е. при соответствующих условиях реагируют только с ионами одного вида, хотя в растворе присутствуют различные ионы. Поэтому органические реактивы можно применять для открытия ионов без предварительного разделения

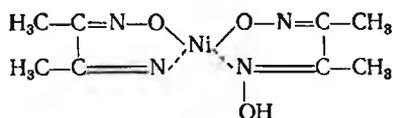
последних. Благодаря большой молекулярной массе органического реактива выпадающие осадки комплексных солей легко обнаружить даже при малых концентрациях открываемого иона. Этому способствует свойство полученных комплексных соединений не растворяться в воде, а также их яркая окраска.

Наиболее часто в анализе применяют следующие органические реактивы.

Диметилглиоксим:

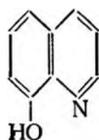


впервые синтезирован Л. А. Чугаевым и предложен для открытия никеля. В молекулу диметилглиоксима входят две оксимые группы ($=\text{N}-\text{OH}$). При образовании комплексного соединения водород одной из этих групп замещается на ион металла. Между атомом азота второй оксимной группы и атомом металла возникает координационная связь. Структурная формула соединения диметилглиоксимата никеля:

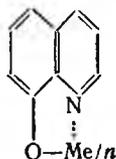


Диметилглиоксим образует с ионом никеля осадок красного цвета.

8-Оксихинолин (оксин):



Водород гидроксильной группы 8-оксихинолина замещается атомом металла, который, кроме того, координационно связывается азотом:



8-Оксихинолин образует малорастворимые соли с ионами Al, Mg, Fe и др.

§ 67. Характеристика группы

К третьей аналитической группе относятся катионы металлов третьей группы периодической системы Д. И. Менделеева и катионы всех переходных металлов, находящихся в четвертом периоде, за исключением меди. Химические свойства элементов зависят от величины и знака зарядов их ионов. Одинаковый заряд обуславливает сходство между элементами различных групп периодической системы. Следовательно, элементы, стоящие в разных группах периодической системы, могут образовывать сходные соединения, если в этих соединениях они обнаруживают одинаковую степень окисления. Так, алюминий, хром и железо (элементы третьей, шестой и восьмой групп периодической системы), имеющие одинаковую степень окисления, образуют соединения, кристаллизующиеся в одинаковой кристаллической форме, — это квасцы*, сходные по растворимости и реакционной способности.

Групповой реактив катионов третьей группы — сульфид аммония (NH₄)₂S в нейтральной или щелочной среде. Сульфиды катионов этой группы в отличие от сульфидов катионов первой и второй групп не растворяются в воде, но растворяются в разбавленных сильных кислотах. Сульфиды катионов четвертой и пятой аналитических групп не растворяются ни в воде, ни в разбавленных кислотах. Гидроксиды катионов третьей аналитической группы нерастворимы в воде. Гидроксиды алюминия, хрома и цинка амфотерны, т. е. растворяются в кислотах и щелочах.

Аммиак осаждает гидроксиды трехзарядных ионов металлов в присутствии аммонийных солей, тогда как катионы двухзарядных ионов металлов в этих условиях не осаждаются. Аммиак, взятый в избытке, образует с солями цинка аммиакаты, например [Zn(NH₃)₄]SO₄.

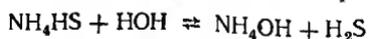
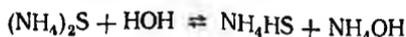
Карбонаты и фосфаты элементов, катионы которых относятся к третьей аналитической группе, не растворяются в воде, но растворяются в кислотах. В уксусной кислоте растворяются карбонаты и фосфаты двухзарядных ионов металлов. Фосфаты трехзарядных ионов металлов (железа, хрома и алюминия) в уксусной кислоте не растворяются.

§ 68. Групповой реактив катионов третьей группы

Сульфид аммония (NH₄)₂S — групповой реактив на катионы третьей группы. Эта соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, подвергается гидролизу согласно уравнениям ре-

* Квасцы алюминиевые, хромовые и железные представляют собой двойные соли сульфатов щелочного металла или аммония с формулой Me⁺¹Me⁺³(SO₄)₂ · 12H₂O, например KAl(SO₄)₂.

акций:



Следовательно, в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ содержатся ионы NH_4^+ , OH^- , HS^- и S^{2-} .

Сульфид аммония осаждает катионы третьей группы в виде гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и в виде сульфидов Fe_2S_3 , FeS , MnS и ZnS .

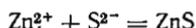
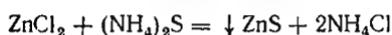
§ 69. Общие реакции катионов третьей группы

Результаты опытов с катионами третьей группы рекомендуется записывать в рабочую тетрадь в следующей форме:

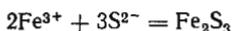
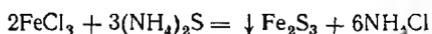
Реактивы	Катионы					
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ [Действие разбавленной HCl на осадок, образовавшийся от добавления $(\text{NH}_4)_2\text{S}$] Едкий натр NaOH : в эквивалентном количестве в избытке на холоду в избытке при нагревании Гидроксид аммония NH_4OH Смесь растворов гидроксида аммония и хлорида аммония $(\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl})$ Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4						

1. Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ осаждает все катионы третьей группы в виде сульфидов, кроме ионов алюминия и хрома, которые выпадают в виде гидроксидов. Сульфиды рассматриваемых катионов отличаются окраской: FeS , Fe_2S_3 — черные, ZnS — белый, MnS — розовый. Реакция осаждения сульфидов:

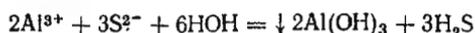
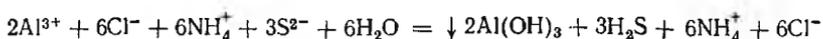
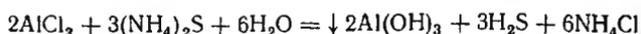
а) двухзарядных катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} , например:



б) трехзарядных катионов, например:

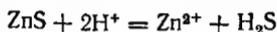
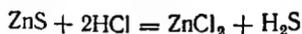


в) ионов алюминия и хрома, например:

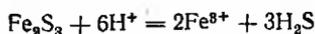
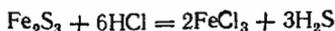


Сульфиды катионов рассматриваемой группы растворяются в 2 н. соляной кислоте. Реакции, протекающие при растворении осадка сульфидов, образованных катионами третьей группы, в 2 н. растворе HCl, выражаются следующими уравнениями:

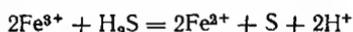
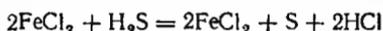
а) растворение сульфида двухзарядного катиона (например, ZnS):



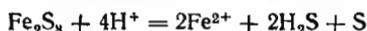
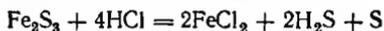
б) растворение сульфида железа (III) Fe₂S₃:



Выделившийся сероводород восстанавливает ионы Fe³⁺ до Fe²⁺:



Суммарно эти реакции можно выразить следующими уравнениями:

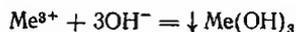
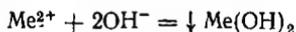


Выполнение реакции. В отдельные пробирки помещают по 3—5 капель соли каждого катиона третьей группы — алюминия, хрома, железа (II), железа (III), марганца и цинка. В каждую из пробирок прибавляют по 3—5 капель свежеприготовленного раствора (NH₄)₂S. В пробирках образуются осадки характерного цвета: Al(OH)₃ — белого, Cr(OH)₃ — серо-зеленого, FeS и Fe₂S₃ — черного, MnS — розового, ZnS — белого. Отделив осадки центрифугированием, их обрабатывают 2 н. раствором HCl. Все осадки растворяются.

2. Едкие щелочи NaOH и KOH, добавленные в эквивалентном количестве к растворам солей всех катионов третьей группы, образуют нерастворимые в воде гидроксиды: Al(OH)₃, Zn(OH)₂ — белого, Cr(OH)₃ — серо-зеленого, Fe(OH)₃ — красно-бурого, Fe(OH)₂ — белого цвета (на воздухе постепенно окисляется до Fe(OH)₃, приобретая грязно-белый, затем темно-зеленый и, наконец, грязно-бурый цвет), Mn(OH)₂ — белого цвета (на воздухе окисляется до MnO₂ темно-коричневого цвета).

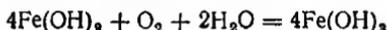
Гидроксиды катионов третьей группы растворяются в кислотах.

Уравнения реакций образования гидроксидов двух- и трехзарядных катионов:

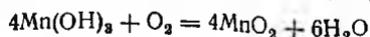
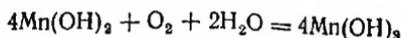


(Me²⁺ и Me³⁺ — соответственно двух- и трехзарядные катионы).

Окисление гидроксида железа (II):



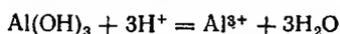
Окисление гидроксида марганца (II):



Выполнение реакции. В отдельные пробирки помещают по 3—5 капель растворов солей алюминия, хрома, железа (II), марганца и цинка. В каждую пробирку прибавляют по 1—2 капли 2 н. раствора NaOH или KOH. Во всех пробирках выпадает осадок. Цвет каждого осадка отмечают в рабочей тетради.

Гидроксиды алюминия, цинка и хрома амфотерны, т. е. растворяются не только в кислотах, но и в щелочах. При растворении в щелочах получают соответственно алюминаты, цинкаты и хромиты.

Реакция растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ в кислоте:

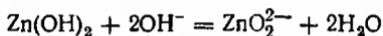


Реакция растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ в щелочи:

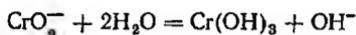


Реакции растворения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ протекают аналогично.

Реакция растворения $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в щелочи:



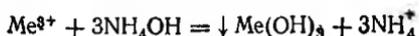
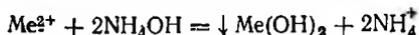
При кипячении растворов, содержащих ионы CrO_2^- , происходит вследствие гидролиза разрушение хромит-иона и вновь образуется гидроксид хрома:



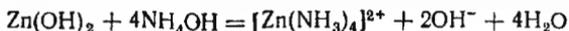
Выполнение реакции. В отдельные пробирки помещают по 3—5 капель растворов солей алюминия, хрома (III) и цинка. В каждую пробирку прибавляют по каплям 2 н. раствор NaOH или KOH, пока выпавшие осадки не растворятся. Полученные растворы разбавляют 1—2 мл воды и кипятят 1—2 мин. Осадок выпадает только в пробирке с солью хрома.

3. Аммиак NH_4OH , добавленный к растворам солей катионов третьей группы в эквивалентном количестве, осаждает гидроксиды алюминия, хрома, двух- и трехзарядного иона железа, марганца и цинка. Аммиак, взятый в избытке, образует с ионами Zn^{2+} бесцветную, растворимую в воде комплексную соль, содержащую аммиакат-ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Реакции осаждения аммиаком гидроксидов двух- и трехзарядных ионов металлов:



Растворение гидроксида цинка в избытке аммиака:



Аммиакат цинка бесцветен.

Выполнение реакции. В отдельные пробирки помещают по 3—5 капель раствора солей катионов третьей группы и добавляют по 1—2 капли 2 н. раствора аммиака. При действии небольшого количества аммиака все катионы третьей группы образуют осадки такого же цвета, что и при действии едкой щелочи.

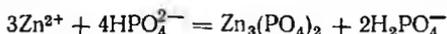
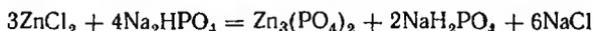
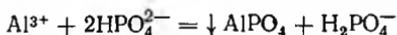
К полученным осадкам добавляют избыток аммиака. Осадок цинка растворяется. Гидроксид хрома растворяется частично.

4. Аммиак в присутствии аммонийных солей, например $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, не осаждают двухзарядные катионы, но осаждают трехзарядные катионы. Это объясняется тем, что ион аммония NH_4^+ настолько понижает диссоциацию NH_4OH , что концентрация гидроксильных ионов в растворе становится меньше, чем нужно для достижения произведения растворимости гидроксида двухзарядных катионов третьей группы. В то же время она достаточна для достижения произведения растворимости гидроксида трехзарядных катионов.

Выполнение реакции. В отдельные пробирки помещают по 3—5 капель растворов солей катионов третьей группы. В каждую из них прибавляют по 3—4 капли 2 н. раствора NH_4Cl (или другой аммонийной соли) и по 2—3 капли 2 н. раствора аммиака. Соли трехзарядных катионов образуют осадки гидроксидов, а в растворах солей металлы со степенью окисления (+2) не образуются.

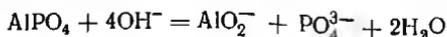
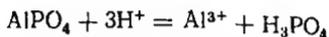
5. Гидрофосфат щелочного металла Na_2HPO_4 или K_2HPO_4 осаждают все катионы третьей группы в виде средних фосфатов, так как фосфаты менее растворимы в воде, чем гидрофосфаты.

Фосфаты AlPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ — белого, CrPO_4 — зеленого, FePO_4 — желтовато-белого цвета. Реакция осаждения фосфатов трех- и двухзарядных катионов, например, Al^{3+} и Zn^{2+} :



Фосфаты двухзарядных катионов третьей аналитической группы железа (II), марганца и цинка растворяются в уксусной и минеральных кислотах, а фосфаты трехзарядных катионов — алюминия, хрома и железа (III) — растворяются только в минеральных кислотах и не растворяются в уксусной кислоте. Кроме того, фосфаты алюминия, хрома и цинка растворяются в едких щелочах, например:





Выполнение реакции: В несколько пробирок помещают по 3—4 капли растворов солей катионов третьей группы и прибавляют к ним по 3—4 капли Na_2HPO_4 . Во всех пробирках выпадают осадки.

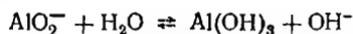
Цвет каждого осадка отмечают в рабочей тетради.

Осадок AlPO_4 делят на три части и обрабатывают одну часть соляной кислотой, другую — уксусной, третью — едким натром. В сильных кислотах и едких щелочах осадок растворится, а в уксусной кислоте — нет.

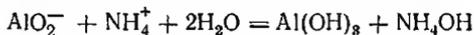
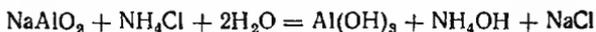
§ 70. Алюминий. Характерные реакции на ион Al^{3+}

Алюминий во всех соединениях проявляет степень окисления (+3). Он образует только один оксид — Al_2O_3 амфотерного характера, растворимый и в кислотах, и в щелочах. Соединения, содержащие ионы Al^{3+} , бесцветны.

1. **Щелочь**, взятая в избытке, образует с солями алюминия алюминат щелочного металла (с. 137). Алюминаты как соли слабых кислот гидролизуются:



Чтобы равновесие реакции сдвинуть вправо, необходимо в растворе понизить концентрацию OH^- -ионов. Это достигается, например, введением сухой соли аммония или ее концентрированного раствора в раствор алюмината щелочного металла. Реакция между алюминатом и аммонийной солью выражается уравнениями:



Ионы Cr^{3+} реагируют со щелочами так же, как ионы алюминия, и поэтому мешают открытию Al^{3+} .

Выполнение реакции. К нескольким каплям исследуемого раствора добавляют 2 н. раствор NaOH до сильнощелочной реакции (проба на лакмус). Если выпадет осадок, смесь центрифугируют. К центрифугату добавляют небольшими порциями твердый NH_4Cl и смесь кипятят до тех пор, пока после введения новой порции NH_4Cl не перестанет выделяться NH_3 . В присутствии алюминия выпадает осадок белого цвета.

2. **Ализарин красный S** с ионами Al^{3+} образует комплексную соль красного цвета, нерастворимую в уксусной кислоте. Реакцию с ализарином следует вести в слабокислой среде при pH 4,2—4,6. Ион Fe^{3+} мешает реакции, так как образует окрашенный осадок.

Выполнение реакции. К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют 2 н. раствор NaOH до сильнощелочной реакции (проба на лакмус). Если выпадет осадок, смесь центрифугируют, осадок отбрасывают, а к центрифугату прибавляют 1—2 капли 0,2%-ного раствора ализарина. Жидкость окрашивается в фиолетовый цвет. В нее по каплям вводят 2 н. раствор CH_3COOH до кислой реакции. В присутствии ионов алюминия в зависимости от концентрации либо выпадает осадок красного цвета, либо раствор окрашивается в красный цвет.

Реакцию можно также выполнять и капельным методом. Для этого полоску фильтровальной бумаги пропитывают раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, высушивают ее и смачивают одной каплей испытуемого раствора. При этом все катионы третьей аналитической группы, кроме Al^{3+} , осаждаются в виде ферроцианидов и остаются в центре образовавшегося пятна, а алюминий за счет капиллярных сил перемещается на периферию. Пятно смачивают каплей 0,1%-ного раствора ализарина и держат полоску над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака. Бумага при этом окрашивается в фиолетовый цвет. Затем ее высушивают и смачивают 1 н. раствором CH_3COOH . В присутствии алюминия бумага окрашивается в красный цвет. В отсутствие Al^{3+} она обесцветится.

§ 71. Хром. Характерные реакции на ионы Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-}

Хром в своих соединениях проявляет различную степень окисления: известны катионы двухзарядного Cr^{2+} и трехзарядного Cr^{3+} хрома и хромат- и бихромат-анионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, содержащие хром (VI).

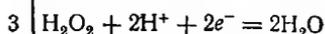
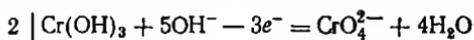
Ионы Cr^{2+} (соли голубого или красного цвета) легко окисляются кислородом воздуха до Cr^{3+} (соли зеленого цвета). Действием окислителя Cr^{3+} можно перевести в ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} .

Бихромат-ион в кислой среде — сильный окислитель. В щелочной среде он превращается в хромат-ион, являющийся слабым окислителем.

Соли хрома (III) могут быть окислены сильными окислителями в кислой среде до бихроматов. Такими окислителями являются персульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и перманганат-ион MnO_4^- . Для окисления хрома (III) в щелочной среде, т. е. для окисления $\text{Cr}(\text{OH})_3$ или CrO , можно применять более слабые окислители: хлор, бром, перекись водорода и др. Процесс окисления хрома (III) до хрома (VI) сопровождается изменением окраски раствора: из зеленой или сине-фиолетовой, характерной для растворов солей хрома (III), в желтую (CrO_4^{2-}) или оранжево-красную ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Поэтому реакция окисления Cr^{3+} в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или CrO может служить реакцией для открытия ионов хрома (III).

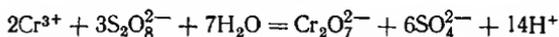
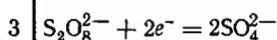
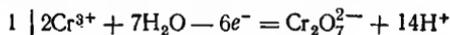
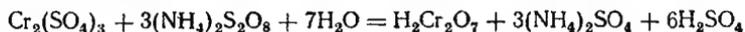
1. Окисление Cr^{3+} перекисью водорода или перекисью натрия до CrO_4^{2-} . Рассмотрим реакцию окисления Cr^{3+} перекисью натрия

в щелочной среде:

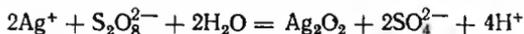


Выполнение реакции. В фарфоровой чашке обрабатывают 3—5 мл исследуемого раствора 3—5 каплями 2 н. раствора щелочи и 3—5 каплями 3%-ного раствора перекиси водорода (можно ввести кристаллик перекиси натрия вместо H_2O_2). Раствор кипятят до тех пор, пока полностью не прекратится выделение пузырьков кислорода. В присутствии хрома раствор окрасится в желтый цвет.

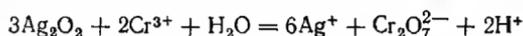
2. Окисление Cr^{3+} персульфатом аммония в кислой среде до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Окисление персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или персульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в азотнокислом растворе в присутствии нитрата серебра:



В этой реакции Ag^+ служит катализатором. Персульфат реагирует сначала с Ag^+ и переводит его в перекись серебра (Ag_2O_2):



Перекись серебра окисляет Cr^{3+} в кислой среде до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



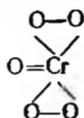
Выполнение реакции. В пробирку вносят 3—5 капель 2 н. раствора HNO_3 , 2—3 капли 0,1 н. раствора AgNO_3 , 3—5 капель исследуемого раствора и 5—8 капель 50%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или небольшой кристаллик $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь нагревают почти до кипения. В присутствии хрома раствор окрасится в оранжево-желтый цвет.

Хром (III) можно окислить и другим способом: в пробирку помещают пять капель 0,1 н. раствора AgNO_3 и 2 н. раствора HNO_3 , вносят кристаллик $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь нагревают почти до кипения и затем охлаждают. В другой пробирке смешивают 3—5 капель 2 н. раствора H_2SO_4 , 5—8 капель 3%-ного раствора перекиси водорода и 5—8 капель диэтилового эфира. В эту смесь прибавляют несколько капель полученного ранее холодного прозрачного раствора и сильно взбалтывают. В присутствии хрома эфирный слой окрашивается в синий цвет.

3. Окисление ионов хрома (VI) перекисью водорода в кислой среде до CrO_5 . После окисления хрома (III) до шестивалентного можно провести дополнительную реакцию окисления шестивалент-

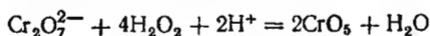
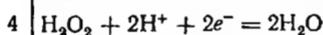
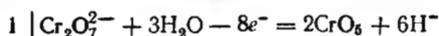
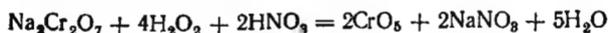
ного хрома до перекиси хрома CrO_5 , имеющей синюю окраску. Таким образом, эта реакция является характерной как для трехвалентного, так и для шестивалентного хрома.

Структурная формула перекиси хрома CrO_5 :



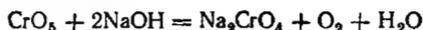
Перекись водорода в кислой среде окисляет ионы Cr_2O_7 до перекиси хрома CrO_5 , которая окрашена в синий цвет.

Реакция специфична:



Растворяясь в воде, перекись хрома образует надхромовую кислоту H_2CrO_6 (ее структурная формула точно еще не установлена). Надхромовая кислота и ее соли окрашены в синий цвет. Соли, так же как и сама кислота, в эфирном растворе устойчивы и окрашивают его в синий цвет. В водном растворе эти соединения разлагаются: в щелочном — с образованием хромат-иона желтого цвета, в кислотом — с образованием иона хрома (III) зеленого цвета:

в щелочном растворе:



в кислотом растворе:



Выполнение реакции. В пробирке смешивают 5—8 капель 3%-ного раствора перекиси водорода, 3—5 капель 2 н. раствора H_2SO_4 и 5—8 капель диэтилового эфира. В эту смесь прибавляют 3—5 капель исследуемого раствора и тотчас же сильно взбалтывают ее, затем дают смеси отстояться. В присутствии ионов хромата или бихромата эфирный слой окрашивается в синий цвет.

4. Капельная реакция Н. А. Таломая служит для открытия иона CrO_4^{2-} , полученного действием окислителя, например, перекисью натрия Na_2O_2 на катион Cr^{3+} .

Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят 2—3 капли раствора Na_2O_2 и каплю анализируемого раствора. Получающийся при этом хромат обладает хорошей растворимостью и перемещается по капиллярам бумаги к периферии пятна. Затем

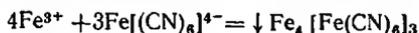
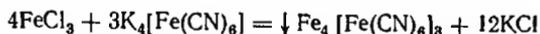
на наружный край пятна помещают каплю уксуснокислого раствора бензидина. В присутствии CrO_4^{2-} появляется синее кольцо (продукт окисления бензидина).

§ 72. Железо. Характерные реакции на ионы Fe^{3+} , Fe^{2+}

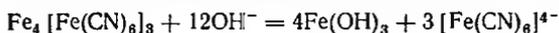
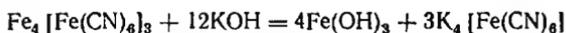
В соединениях железо проявляет степень окисления (+2) и (+3).

Реакции ионов Fe^{3+}

1. Ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, или желтая кровяная соль калия, осаждает ионы Fe^{3+} в виде ферроцианида железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, называемого берлинской лазурью, темно-синего цвета:

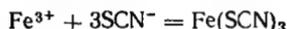


Осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами, образуя гидроксид железа (III) и ферроцианид щелочного металла:



Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора приливают 1—2 капли 2 н. раствора HCl и 1—2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Fe^{3+} выпадает осадок темно-синего цвета.

2. Роданид калия KSCN или роданид аммония NH_4SCN , взаимодействуя с ионами Fe^{3+} , образует роданид железа кроваво-красного цвета:



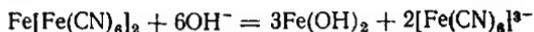
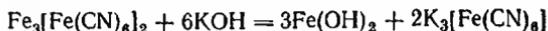
Выполнение реакции. В пробирку помещают 1—2 капли исследуемого раствора, 1—2 капли 2 н. HCl и 3—4 капли роданида калия или аммония. В присутствии железа (III) появляется кроваво-красное окрашивание.

Реакция ионов Fe^{2+}

3. Феррицианид калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, или красная кровяная соль, с ионами железа (II) дает осадок темно-синего цвета $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (турнбулева синь):



Осадок $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ не растворяется в кислотах, но разлагается едкими щелочами с образованием гидроксида железа (II):



Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора добавляют 2—3 капли 2 н. раствора HCl и 2—3 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В присутствии Fe^{2+} тотчас же выпадает осадок темно-синего цвета.

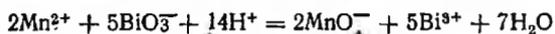
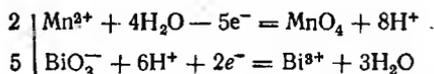
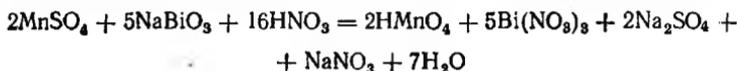
§ 73. Марганец. Характерные реакции на ион Mn^{2+}

Марганец проявляет степень окисления (+2), (+3), (+4), (+6) и (+7). Рассмотрим только соединения Mn^{2+} , соли трех- и четырехвалентного марганца неустойчивы и легко разлагаются. Шести- и семивалентный марганец не образует катионов, а входит в состав анионов.

Соли марганца (II) Mn^{2+} сравнительно легко окисляются сильными окислителями в кислой среде до MnO_4^- -иона. Окисление Mn^{2+} сопровождается характерной переменной окраски раствора: почти бесцветные растворы солей марганца (II), окисляясь до MnO_4^- , приобретают фиолетово-розовую окраску. Таким образом, окислители, способные перевести Mn^{2+} в MnO_4^- , являются характерными реактивами на Mn^{2+} . К таким окислителям относятся висмутат натрия $NaBiO_3$, персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, диоксид свинца PbO_2 или сурик Pb_3O_4 и др.

Открытию Mn^{2+} мешают хлориды (бромиды и иодиды), так как ионы Cl^- , Br^- и I^- , окисляясь перманганатом, обеспечивают раствор.

1. Висмутат натрия $NaBiO_3$ в азотнокислом растворе на холоду окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- :

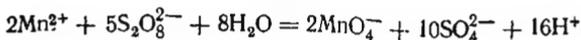
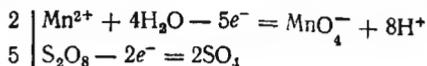
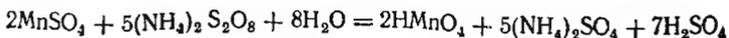


Выполнение реакции. В пробирку помещают немного $NaBiO_3$, 3—4 капли HNO_3 (пл. 1,2 г/см³), 3—4 капли 0,1 н. раствора $AgNO_3$, 1—2 капли исследуемого раствора. Смесь перемешивают стеклянной палочкой и дают ей отстояться. В присутствии Mn^{2+} жидкость над осадком окрашивается в фиолетово-розовый цвет. Реакцию можно проводить на фарфоровой пластинке.

Характерная реакция на Mn^{2+} с висмутатом натрия ($NaBiO_3$) весьма чувствительна; выполнять ее можно на холоду.

2. Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии катализатора $AgNO_3$ окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- , при этом раствор становится фиолетово-розовым.

При малой концентрации Mn^{2+} раствор окрашивается в розовый цвет, а в присутствии избытка Mn^{2+} он становится бурым вследствие образования MnO_2 :

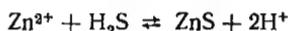


Выполнение реакции. Берут 2—3 кристаллика $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, прибавляют 5—8 капель 2 н. раствора HNO_3 и 2—3 капли 0,1 н. раствора AgNO_3 . Смесь нагревают почти до кипения, но не кипятят. В горячий раствор погружают стеклянную палочку, предварительно смоченную исследуемым раствором, нагревают примерно до 50°C 1—2 мин. В присутствии марганца раствор окрашивается в фиолетово-розовый цвет.

§ 74. Цинк. Характерные реакции на ион Zn^{2+}

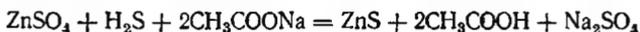
Цинк в соединениях проявляет степень окисления только (+2). Он образует оксид ZnO и гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ белого цвета; оба соединения амфотерны.

Сероводород осаждает Zn^{2+} в виде сульфида ZnS белого цвета:



Сульфид цинка выпадает в осадок при $\text{pH} 2,5$; сульфиды катионов третьей группы при такой кислотности раствора не выпадают в осадок.

Осаждение Zn^{2+} сероводородом из раствора солей неорганических кислот не может быть количественным вследствие накопления в ходе реакции H^+ -ионов, направляющих реакцию в обратную сторону. Полное осаждение Zn^{2+} в виде сульфида достигается лишь при добавлении ацетата щелочного металла. В этом случае ионы водорода образуют с ионами ацетата малодиссоциированную уксусную кислоту CH_3COOH , концентрация H^+ -ионов уменьшается и ZnS не растворяется:

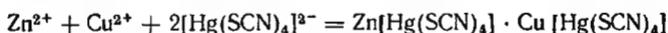


Для осаждения сульфида цинка наиболее подходяща среда с $\text{pH} 2-3$. В более кислых растворах происходит неполное осаждение, а в более щелочных образуется слизистый, плохо фильтрующийся осадок. Требуемую концентрацию ионов водорода можно создать, добавляя к раствору буфер — смесь муравьиной кислоты HCOOH с формиатом аммония HCOONH_4 . Осаждение сульфидов других катионов третьей группы при pH от 2 до 3 не происходит.

При этой концентрации ионов водорода сероводород служит характерным реактивом на ион цинка.

Выполнение реакции. Обрабатывают 5—8 капель исследуемого раствора равным объемом формиатного буфера, приготовленного из 2 н. раствора муравьиной кислоты и 2 н. раствора формиата аммония, взятых в объемных отношениях 1:1, и через расвор пропускают ток сероводорода. В присутствии цинка выпадает осадок белого цвета ZnS .

Тетрароданомеркуриат аммония $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ в смеси с сульфатом меди выделяет в присутствии ионов Zn^{2+} фиолетовый осадок. Соли цинка и соли меди образуют с тетрароданомеркуриатом аммония нерастворимые в воде комплексные соли: $Zn[Hg(SCN)_4]$ белого и $Cu[Hg(SCN)_4]$ травянистого цвета, но если в растворе одновременно присутствуют ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , то при добавлении $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ выпадает осадок фиолетового цвета, представляющий собой смешанные кристаллы роданомеркуриата цинка и меди:



Реакции мешают ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Выполнение реакции. К 1—2 каплям исследуемого раствора прибавляют каплю 0,1%-ного раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и каплю раствора $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$. Стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. В присутствии ионов цинка выпадает темно-фиолетовый осадок. Концентрация раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ не должна быть выше 0,1%, так как при большей концентрации может получиться окрашенная соль $Cu[Hg(CSN)_4]$.

В табл. 7 приведены реакции катионов третьей аналитической группы.

Схема анализа сульфидов и гидроксидов катионов III группы

1. Получают осадок сульфидов, гидроксидов катионов третьей группы (см. с. 135)

2. Осадок FeS , Fe_2S_3 , MnS , ZnS , $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ обрабатывают 2 н. раствором HCl (см. с. 136, п. 1)

3. Раствор $Fe^{2+}(Fe^{3+})$, Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} обрабатывают смесью 2 н. $NaOH$ и 3%-ной H_2O_2 (см. с. 136, п. 2)

4. Раствор AlO_2^- , ZnO_2^{2-} и CrO_4^{2-} обрабатывают NH_4Cl при продолжительном кипячении

5. Раствор ZnO_2^{2-} и CrO_4^{2-} . Желтая окраска раствора указывает на присутствие хрома. Проводят поверочную реакцию на хром (VI). К раствору ZnO_2^{2-} и CrO_4^{2-} прибавляют CH_3COOH до кислой реакции и действуют H_2S . Выпадение белого осадка, растворимого в 2 н. HCl , — признак присутствия цинка

6. Белый осадок $Al(OH)_3$

7. Осадок $Fe(OH)_3$ и $MnO(OH)_2$. Растворяют осадок в 2 н. растворе HNO_3 . Проводят характерные реакции на Fe^{3+} и Mn^{2+} (если предварительно не было обнаружено Fe^{3+} и Mn^{2+})

Реакции катионов третьей аналитической группы

Реактивы	Катионы					
	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
Сульфид аммония (NH ₄) ₂ S	Белый осадок Al(OH) ₃	Серо-зеленый осадок Cr(OH) ₃	Черный осадок Fe ₂ S ₃	Черный осадок FeS	Розовый осадок MnS	Белый осадок ZnS
Щелочь NaOH или KOH	Белый осадок Al(OH) ₃ растворяется в избытке щелочи с образованием NaAlO ₂	Серо-зеленый осадок Cr(OH) ₃ растворяется в избытке щелочи с образованием иона SiO ₂ ⁻ , при кипячении снова выпадает осадок Cr(OH) ₃	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃	Белый осадок Fe(OH) ₂ на воздухе буреет	Белый осадок Mn(OH) ₂ на воздухе окисляется до MnO ₂ темнокоричневого цвета	Белый осадок Zn(OH) ₂ растворяется в избытке с образованием иона ZnO ₂ ²⁻
Аммиак (NH ₄)OH	Белый осадок Al(OH) ₃	Серо-зеленый осадок Cr(OH) ₃	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃	Белый осадок Fe(OH) ₂ на воздухе буреет до Fe(OH) ₃	Белый осадок Mg(OH) ₂ , на воздухе темно-коричневый осадок MnPO ₂	Белый осадок Zn(OH) ₂ в избытке аммиака растворяется с образованием комплексного иона [Zn(NH ₃) ₆] ²⁺ Нет осадка
Аммиак в присутствии солей аммония NH ₄ OH + NH ₄ Cl	Белый осадок Al(OH) ₃	Серо-зеленый осадок Cr(OH) ₃	Красно-бурый осадок Fe(OH) ₃	Нет осадка	Нет осадка	Нет осадка
Гидрофосфат щелочного металла Na ₂ HPO ₄	Белый осадок не растворяется в CH ₃ COOH	Зеленый осадок CrPO ₄ не растворяется в CH ₃ COOH	Желтовато-белый осадок FePO ₄ , не растворим в CH ₃ COOH	Белый осадок Fe ₃ (PO ₄) ₂ растворим в CH ₃ COOH	Белый осадок Mn ₃ (PO ₄) ₂ растворим в CH ₃ COOH	Белый осадок Zn ₃ (PO ₄) ₂ растворим в CH ₃ COOH

§ 75. Ускоренный метод анализа смеси катионов третьей аналитической группы

1. **Предварительные испытания.** В отдельных пробах анализируемого раствора открывают при помощи соответствующих характерных реакций ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и Cr^{3+} (с. 150).

2. **Отделение ионов алюминия и цинка от других катионов.** К 1—2 мл исследуемого раствора добавляют 2 н. раствор NaOH до сильнощелочной реакции. Смесь кипятят 1—2 мин и центрифугуют. Ионы Al^{3+} и Zn^{2+} переходят в центрифугат в виде алюмината и цинката.

Открытие ионов цинка. Одну часть центрифугата подкисляют 2 н. раствором CH_3COOH до кислой реакции (проба на лакмус), прибавляют формиатный буфер и пропускают ток H_2S . Выпадение осадка ZnS белого цвета — признак присутствия Zn^{2+} .

Открытие ионов алюминия. В другую часть центрифугата добавляют небольшими порциями твердый NH_4Cl до тех пор, пока при кипячении не прекратится выделение NH_3 (с. 139). Образование аморфного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ белого цвета — признак присутствия Al^{3+} . Алюминий можно также открыть реакцией с ализарином красным S (с. 139, п. 2).

§ 76. Систематический анализ смеси катионов первой, второй и третьей групп в отсутствие фосфат- и сульфат-ионов

Все катионы третьей группы осаждаются сульфид-ионами в аммиачном растворе (при $\text{pH} > 7$) в виде нерастворимых в воде сульфидов или гидроксидов и тем самым отделяются от катионов первой и второй групп. Чтобы предотвратить выпадение гидроксида магния при добавлении аммиака и сульфида аммония, предварительно в раствор вносят хлорид аммония в таком количестве, чтобы концентрация ионов NH_4^+ в растворе была равна приблизительно 1,0 г-ион/л.

При осаждении катионов третьей группы присутствие хлорида аммония необходимо не только для того, чтобы удержать ионы магния в растворе, но и для уменьшения растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (вследствие своей амфотерности эти гидроксиды частично растворяются в NH_4OH), а также для коагуляции сульфидов и гидроксидов катионов третьей группы.

Для успешного отделения осадка фильтрованием или центрифугированием большое значение имеет характер этого осадка, поэтому необходимо осаждать катионы третьей группы в строго определенных условиях. Чтобы получить хорошо отделяемые осадки сульфидов, применяют один из следующих приемов: а) пропускают сероводород в кислый раствор с последующим подщелачиванием раствора аммиаком; б) пропускают сероводород в щелочной раствор; в) осаждают сульфидом аммония. Во всех случаях следует избегать избытка аммиака, так как в его присутствии осадок проходит через фильтр.

Осаждая катионы третьей группы сероводородом в кислой среде, анализируемый раствор подкисляют 2 н. раствором соляной кислоты, нагревают до кипения и в горячий раствор медленно пропускают сероводород. Затем по каплям добавляют 2 н. раствор аммиака до слабощелочной реакции (проба на лакмус). Вновь нагревают до кипения, после чего дополнительно пропускают ток сероводорода. Образовавшемуся осадку дают осесть. Прибавляют еще 1—2 капли 2 н. раствора NH_4OH . Нагревают до кипения и при непрерывном помешивании кипятят 1—2 мин. Смесь центрифугируют или фильтруют и проверяют полноту осаждения.

Перед осаждением сероводородом в щелочной среде к анализируемому раствору добавляют раствор NH_4Cl и по каплям 2 н. раствор NH_4OH до щелочной реакции. Смесь нагревают до кипения и в горячий раствор пропускают ток сероводорода.

Несколько проще осаждение свежеприготовленным раствором сульфида аммония. Реакцию ведут следующим образом. К исследуемому раствору прибавляют 2—3 мл 2 н. раствора NH_4Cl и по каплям 2 н. раствор NH_4OH до слабощелочной реакции. Смесь нагревают до кипения. Добавляют по каплям, тщательно помешивая, свежеприготовленный раствор сульфида аммония до прекращения выпадения осадка. Смесь вновь нагревают до кипения, кипятят 1—2 мин, центрифугируют, убеждаются в полноте осаждения. Отделяют раствор от осадка.

Железо, марганец, цинк и кобальт при действии H_2S в щелочной среде или сульфида аммония осаждаются в виде сульфидов, а ионы алюминия и хрома — в виде гидроксидов (с. 135). Осадки сульфидов и гидроксидов, образованные катионами третьей группы, растворяют в азотной кислоте (пл. 1,2 г/см³) в присутствии небольшого количества KNO_2 или NaNO_2 .

При анализе смеси катионов первой, второй и третьей групп прежде всего обращают внимание на окраску анализируемого раствора, так как по окраске часто можно ориентировочно установить наличие или отсутствие некоторых ионов. Зеленый цвет раствора указывает на присутствие ионов Cr^{3+} , зеленоватый — Fe^{2+} , желтоватый — Fe^{3+} . Если в растворе присутствует несколько окрашенных ионов, то по окраске его нельзя точно установить наличие того или иного иона.

Анализ смесей катионов первой, второй и третьей групп проводится в следующем порядке.

1. Открытие катионов третьей группы. К 1 мл исследуемого раствора добавляют 2—5 капель 2 н. раствора NH_4Cl и 2 н. раствора NH_4OH до слабощелочной реакции. Смесь нагревают до кипения. Прибавляют 3—5 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или пропускают ток сероводорода*. Выпадение осадка указывает на присутствие катионов третьей группы.

* Нельзя применять раствор полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, в котором находятся ионы S_2^{2-} , S_3^{2-} и др., но нет ионов S^{2-} .

2. Предварительные испытания. В отдельных порциях исследуемого раствора предварительно открывают ионы NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и Cr^{3+} .

Открытие Fe^{2+} . Это испытание проводят в первую очередь, так как Fe^{2+} легко окисляется кислородом воздуха до Fe^{3+} и в долго стоявшем растворе ионы Fe^{2+} трудно открыть.

В пробирку вносят 2—3 капли исследуемого раствора, 2—3 капли 2 н. раствора HCl и 1 каплю раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Fe^{2+} выпадает осадок турбулевой сини темно-синего цвета. Появление осадка другого цвета не является признаком присутствия Fe^{2+} .

Открытие Fe^{3+} . Выполняют одну из следующих реакций.

1. К 2—3 каплям исследуемого раствора на капельной пластинке или в пробирке добавляют 1—2 капли 2 н. раствора HCl и каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образование осадка синего цвета указывает на присутствие Fe^{3+} . Присутствие следов железа вызывает синее окрашивание раствора.

2. На фильтровальную бумагу или в пробирку помещают каплю исследуемого раствора и каплю раствора KSCN или NH_4SCN . Появление интенсивного красного окрашивания — признак присутствия Fe^{3+} .

Слабое покраснение раствора свидетельствует о присутствии только следов железа.

Открытие Mn^{2+} . В пробирку вносят немного NaBiO_3 , 3—4 капли HNO_3 (пл. 1,2 г/см³) и 1—2 капли исследуемого раствора.

Смесь перемешивают палочкой и дают ей постоять 1—2 мин. В присутствии марганца жидкость над осадком окрашивается в фиолетово-розовый цвет.

Ионы Mn^{2+} можно открывать также персульфатом аммония (с. 144, п. 2).

Открытие Cr^{3+} . Помещают 1—2 мл исследуемого раствора в небольшую чашку или тигель. Вносят 1—2 мл 2 н. раствора щелочи и 5—8 капель перекиси водорода. Раствор кипятят до полного прекращения выделения пузырьков кислорода. Центрифугируют смесь и отделяют осадок от центрифугата.

В другой пробирке смешивают 5—6 капель 2 н. раствор H_2SO_4 , 8—10 капель 3%-ного раствора перекиси водорода и 5—6 капель диэтилового эфира.

В эту смесь вносят 3—4 капли охлажденного центрифугата и встряхивают пробирку. Синяя окраска эфирного слоя — признак присутствия хрома.

Иногда эфирный слой не окрашивается, но в момент приливания полученного и предварительно охлажденного центрифугата к смеси H_2SO_4 , H_2O и эфира в водном растворе появляется синяя окраска, которая быстро исчезает. Появление синей неустойчивой окраски водного слоя — также признак присутствия хрома.

Открытие NH_4^+ . К 5—6 каплям исследуемого раствора добавляют 2 н. раствор NaOH или KOH до полного осаждения гидроксидов. Отцентрифугировав смесь, прозрачный раствор переливают в другую пробирку и добавляют к нему 3—5 капель реактива Несслера. Выпадение осадка красно-бурого цвета или появление красно-бурого окрашивания указывают на присутствие NH_4^+ .

3. Отделение катионов третьей группы от катионов первой и второй групп. К 5—8 мл исследуемого раствора прибавляют 2 н. раствор HCl до кислой реакции (проба на лакмус). Нагревают смесь до кипения. В горячий раствор в течение 2—3 мин пропускают медленный ток сероводорода. Затем медленно, по каплям, прибавляют 2 н. раствор NH_4OH до щелочной реакции. Смесь снова нагревают до кипения и вновь пропускают H_2S . Осадку дают отстояться и добавляют в пробирку 1—2 капли 2 н. раствора NH_4OH . Для образования более компактного осадка смесь нагревают, непрерывно помешивая палочкой, и кипятят 1—2 мин. Затем смесь центрифугируют и проверяют полноту осаждения: не удаляя осадок, к отстоявшемуся раствору прибавляют 1—2 капли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или пропускают через него H_2S . При этом раствор над осадком не должен мутнеть. Убедившись в полноте осаждения, отделяют осадок 1 от центрифугата 1.

Осадок 1: сульфиды и гидроксиды катионов третьей группы (см. примечание 1) анализируют по п. 5.

Центрифугат 1: катионы первой и второй групп и избыток аммонийных солей (см. примечание 2) анализируют по п. 4.

Примечания: 1. Влажный осадок сульфидов катионов третьей группы легко окисляется на воздухе, образуя растворимые сульфаты. Поэтому осадок следует немедленно отделить от раствора и тотчас же растворить (п. 5 и далее).

2. Обработать центрифугат 1 необходимо сразу же после отделения осадка катионов третьей группы, так как $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на воздухе окисляется, образуя ионы SO_4^{2-} , вследствие чего катионы второй группы, особенно Ba^{2+} , выпадают в осадок в виде сульфатов.

4. Подготовка центрифугата 1 к анализу на катионы первой и второй групп. К центрифугату 1 приливают по каплям концентрированный раствор HCl до кислой реакции (проба на лакмус). Кипятят смесь до полного удаления H_2S . Проба на полноту удаления: фильтровальную бумагу, на которую нанесены 2—3 капли раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 2—3 капли 2 н. раствора NaOH или KOH , держат над кипящим раствором — бумага не должна чернеть. Если выпадает осадок, его следует отделить центрифугированием и отбросить.

Центрифугат, содержащий катионы первой и второй групп, переносят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха и прокалывают до прекращения выделения белого дыма, т. е. до удаления солей аммония. Затем чашку охлаждают, осадок размельчают стеклянной палочкой и растворяют в 3—5 мл 2 н. раствора CH_3COOH . Полученный раствор проверяют на присутствие катионов второй группы, как указано на с. 93, п. 2.

5. Растворение осадка 1*. Осадок 1 сульфидов и гидроксидов, образованных катионами третьей группы, переносят по возможности полностью в фарфоровую чашку. Для перенесения осадка используют 5—6 мл раствора HNO_3 (пл. 1,2 г/см³) и кипятят до полного окисления сульфида (исчезновение черных крупинок).

6. Отделение трехзарядных катионов третьей группы от двухзарядных. К полученному по п. 5 раствору прибавляют концентрированный раствор NH_4OH до сильнощелочной реакции (проба на лакмус).

Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и кипятят 1—2 мин при непрерывном помешивании. Отцентрифугировав осадок 2, отделяют его от центрифугата 2.

Осадок 2: гидроксиды железа, алюминия и хрома; анализируют по п. 9 и далее.

Центрифугат 2: ионы марганца и аммиакат цинка; анализируют по п. 7 и далее.

7. Открытие Mn^{2+} . Если при предварительном испытании Mn^{2+} обнаружен, поверочную реакцию для обнаружения Mn^{2+} можно не делать.

8. Открытие Zn^{2+} . К 5—8 каплям прозрачного центрифугата 3 добавляют 6 н. раствор CH_3COOH до кислой реакции (проба на лакмус) и пропускают сероводород. Выпадение осадка белого цвета — признак присутствия ионов цинка.

9. Отделение ионов железа от ионов алюминия и хрома. Осадок 2 промывают горячей водой, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 2—3 мл 6 н. раствора едкой щелочи и 5—8 капель 3%-ного раствора H_2O_2 . Смесь кипятят до полного разложения H_2O_2 (прекращают выделяться пузырьки газа), затем центрифугируют и отделяют осадок 4, содержащий гидроксид железа, от центрифугата 4, в котором находятся ионы алюмината и хромата. Осадок отбрасывают, а центрифугат исследуют по пп. 10 и 11.

10. Поверочная реакция на ионы хрома. Желтая окраска центрифугата указывает на присутствие ионов хрома. (Поверочную реакцию см. на с. 150).

11. Открытие ионов алюминия проводят при помощи одной из следующих реакций.

1. К 2—3 мл центрифугата 4 при помешивании добавляют 2 н. раствор H_2SO_4 до кислой реакции (проба на лакмус), затем концентрированный раствор аммиака — до сильнощелочной реакции. Смесь кипятят 1—2 мин. В присутствии алюминия выпадает хлопьевидный осадок гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ белого цвета.

2. К 1—2 мл центрифугата 4 прибавляют небольшими порциями твердый NH_4Cl . Смесь сильно кипятят, пока от последней порции твердого NH_4Cl не перестанет выделяться аммиак. Выпадение белого осадка — признак присутствия алюминия.

* Растворение осадка 1 следует проводить в вытяжном шкафу.

Схема анализа смеси катионов первой, второй и третьей групп

1. Предварительная проверка присутствия катионов третьей группы. К 1—2 мл исследуемого раствора прибавляют 2 н. раствор NH_4Cl и несколько капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В присутствии катионов третьей группы выпадает осадок

2. Предварительные испытания. Открывают ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} (с. 150) и NH_4^+ (§ 36, п. п. 1, 2)

3. Осаждение катионов третьей группы. К 3—5 мл исследуемого раствора прибавляют 2 н. раствор HCl , нагревают до кипения и пропускают H_2S . Нейтрализуют раствор аммиаком до слабощелочной реакции, снова пропускают H_2S . Кипятят смесь 1—2 мин. Центрифугируют и отделяют осадок 1 от центрифугата 1

Осадок 1: сульфиды и гидроксиды катионов третьей группы

Центрифугат 1: катионы первой и второй групп и избыток $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

4. Подготовка центрифугата к отделению катионов первой группы. Центрифугат 1 подкисляют концентрированной HCl и кипятят до удаления H_2S . Если выпадает осадок, его отделяют центрифугированием. Прозрачный раствор переносят в чашку, выпаривают досуха, прокалывают до удаления солей аммония, сухой остаток растворяют в CH_3COOH и анализируют раствор (с. 94, п. 6)

5. Растворение сульфидов и гидроксидов катионов третьей группы. Осадок 1 промывают горячей водой, к которой прибавлены NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, обрабатывают осадок на холоду 2 н. раствором HCl и центрифугируют (центрифугат 2)

Центрифугат 2: хлориды катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и Zn^{2+}

Осадок 2: отбрасывают

6. Отделение цинка от марганца, железа, алюминия и хрома. Центрифугат 2 кипятят до полного удаления H_2S . (Проба с бумагой, смоченной ацетатом свинца). Прибавляют каплю концентрированной HNO_3 и нагревают до кипения. Затем прибавляют NH_4OH до слабокислой реакции и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до щелочной реакции и еще 1 мл $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Кипятят 1—2 мин и центрифугируют

7. Открытие цинка. Подкисляют центрифугат 3 уксусной кислотой и пропускают H_2S . Белый осадок указывает на присутствие цинка

Осадок 3: карбонат марганца и гидроксида железа, алюминия и хрома. Исследуют по п. 8

Центрифугат 3: аммиачная комплексная соль цинка. Исследуют по п. 7.

8. Отделение железа и марганца от алюминия и хрома. Осадок 3 переносят в чашку и прибавляют 1—2 мл 6 н. раствора NaOH и 3—5 капель 3%-ного раствора H_2O_2 . Кипятят до полного разложения перекиси водорода, центрифугируют

Осадок 4: гидроксиды железа и марганца. Исследуют по п. 9

Центрифугат 4: алюминат и хромат. Исследуют по п. 11

9. Открытие марганца и железа. Осадок 4 растворяют в 2 н. растворе HNO_3 . Марганец открывают или персульфатом аммония, или висмутатом (см. с. 150); железо открывают $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (см. с. 143)

10. Открытие хрома. Желтый цвет центрифугата 4 указывает на присутствие хрома. Поверочная реакция: образование перекиси хрома (см. с. 142)

11. Отделение и открытие алюминия. К центрифугату 4 прибавляют концентрированный раствор HCl до кислой реакции. Нагревают до кипения и прибавляют 6 н. раствор NH_4OH до щелочной реакции. Кипятят смесь, центрифугируют и промывают осадок, растворяют его в уксусной кислоте и открывают алюминий реакцией с ализарином красным S (см. с. 139)

Вопросы

1. Чем отличаются катионы третьей аналитической группы от катионов первой и второй групп?

2. В виде каких соединений выпадают в осадок катионы третьей группы под действием группового реактива?

3. Гидроксиды каких катионов третьей группы обладают амфотерным характером?

4. Составить таблицу гидроксидов катионов третьей группы и указать в ней, какие гидроксиды растворимы в каждом из следующих растворителей: HCl , CH_3COOH , NaOH , NH_4Cl и NH_4OH .

5. Как используется амфотерность гидроксидов некоторых катионов третьей группы при систематическом анализе этой группы?

6. Указать возможные методы осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из алюмината натрия.

7. Как отделить ионы Al^{3+} от ионов Zn^{2+} ?

8. Как открыть ионы Al^{3+} , Zn^{2+} и Cr^{3+} при их совместном присутствии в растворе?

9. Составить уравнения химических реакций, протекающих при систематическом ходе анализа катионов третьей группы.

10. Составить уравнения реакций разделения и открытия катионов из растворов, содержащих ионы: а) Fe^{3+} , Mn^{2+} ; б) Al^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} .

Для разделения ионов выбрать методы, сопряженные с возможно меньшим числом операций.

11. С помощью каких восстановителей можно Fe^{3+} перевести в Fe^{2+} ? Составить уравнение реакции с одним из этих восстановителей.

12. Назвать несколько окислителей, которыми можно окислить Cr^{3+} до CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Составить уравнения реакций с каждым из этих окислителей.

13. Назвать несколько окислителей, которыми можно окислить Mn^{2+} до MnO_4^- , и составить уравнения реакций с этими окислителями.

14. Составить уравнения следующих реакций: $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+$, $\text{Mn}^{2+} + \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}^+$, $\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2 + \text{OH}^-$, $\text{NO}_3^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}^+$, $\text{Mn}^{2+} + \text{Br}_2 + \text{OH}^-$.

15. В какой среде хромат-, бихромат- и перманганат-ионы являются окислителями?

16. Как реагируют перманганат- и бихромат-ионы с перекисью водорода и соляной кислотой?

ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Глава XIX. РЕАКЦИИ И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+})

§ 77. Характеристика группы

К четвертой аналитической группе относятся катионы переходных металлов: меди, серебра, ртути, свинца и висмута. Эта группа характеризуется тем, что сульфиды катионов, образующих эту группу, нерастворимы в воде, разбавленных кислотах (кроме азотной) и в полисульфиде аммония. Нерастворимость сульфидов в воде отличает их от сульфидов катионов первой и второй групп, а нерастворимость в разбавленных кислотах — от сульфидов катионов третьей группы; наконец, нерастворимость в полисульфиде аммония отличает эту группу от пятой аналитической группы.

Четвертая группа делится на две подгруппы: подгруппу серебра и подгруппу меди. Хлориды катионов подгруппы серебра (Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+}) не растворяются в воде, а хлориды катионов подгруппы меди (Hg^{2+} , Cu^{2+} и Bi^{3+}) в воде растворяются.

Вследствие сравнительно большой растворимости хлорида свинца в воде ионы Pb^{2+} при систематическом ходе анализа попадают в обе подгруппы.

§ 78. Подгруппа серебра (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^+ , Pb^{2+})

Катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} с ионами F^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , ClO_4^- и MnO_4^- образуют растворимые в воде соединения, а с ионами Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} — соединения, мало растворимые в воде.

Катионы подгруппы серебра отделяют от катионов подгруппы меди и катионов всех других групп действием на растворы их солей соляной кислотой.

§ 79. Общие реакции катионов подгруппы серебра

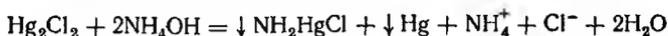
Результаты анализа катионов подгруппы серебра записывают в следующей форме:

Реактивы	Катионы		
	Ag^+	Pb^{2+}	H_2^+
Соляная кислота HCl . (Действие аммиаком и горячей водой на осадок, полученный от действия HCl) Едкий натр NaOH Аммиак NH_4OH Иодид калия KI Хромат калия K_2CrO_4 Сероводород H_2S			

1. Соляная кислота и растворимые хлориды с ионами подгруппы серебра образуют белые осадки хлоридов: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , которые нерастворимы в азотной кислоте. Хлорид свинца растворим в горячей воде. Хлорид серебра растворим в аммиаке, при этом образуется комплексная соль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, растворимая в воде:



Белый осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 при взаимодействии с аммиаком чернеет вследствие выделения металлической ртути:

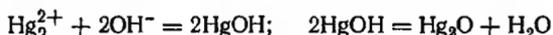


NH_2HgCl — нерастворимый амидохлорид ртути.

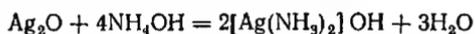
Выполнение реакции. В отдельные пробирки помещают по 2—3 капли солей серебра, ртути (I) и свинца. В каждую пробирку прибавляют по 2—3 капли 2 н. раствора HCl . Во всех трех пробирках выпадают осадки белого цвета: AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 .

Часть выпавших осадков переносят в чистые пробирки и обрабатывают аммиаком, а к другой части этих осадков прибавляют 5—8 капель воды и нагревают до кипения. Осадок AgCl растворяется в аммиаке, белый осадок Hg_2Cl_2 при взаимодействии с аммиаком чернеет, а PbCl_2 растворяется в горячей воде.

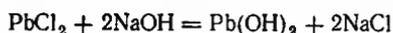
2. Едкая щелочь с Ag^+ и Hg_2^{2+} образует оксиды: Ag_2O — коричневого цвета и Hg_2O — черного цвета. Промежуточной реакцией является образование гидроксидов, но гидроксиды этих катионов непрочны и в момент образования разлагаются на оксид и воду:



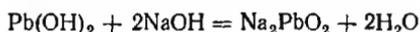
Оксид серебра Ag_2O и оксид ртути (I) Hg_2O нерастворимы в избытке щелочи, но растворимы в азотной кислоте. Оксид серебра, кроме того, растворим в аммиаке:



Едкая щелочь в эквивалентном количестве осаждает ионы свинца в виде гидроксида $\text{Pb}(\text{OH})_2$ белого цвета:

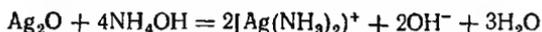
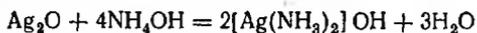


В избытке щелочи $\text{Pb}(\text{OH})_2$ растворяется, образуя плюмбит:

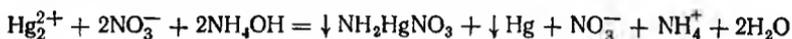
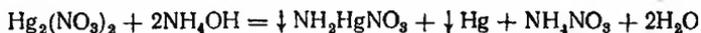


Выполнение реакции. К 2—3 каплям растворов солей серебра, ртути (I) и свинца в отдельных пробирках прибавляют по 2—3 капли едкой щелочи. (Обратите внимание на цвет выпавших осадков!) На осадок оксида серебра действуют аммиаком; осадок растворяется. Осадок гидроксида свинца обрабатывают едкой щелочью, в которой он растворяется.

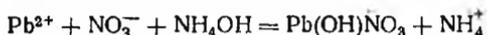
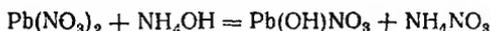
3. Аммиак, прибавленный по каплям к раствору соли серебра, вызывает образование осадка Ag_2O черно-коричневого цвета. Осадок легко растворяется в избытке аммиака, образуя комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



При добавлении раствора аммиака к солям ртути (I) образует осадок черного цвета, состоящий из смеси черной порошкообразной металлической ртути и белого амидонитрата ртути NH_2HgNO_3 :



В растворе аммиака Pb^{2+} образует белый осадок основной соли, например $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$, который в избытке аммиака не растворяется:

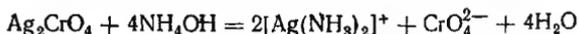
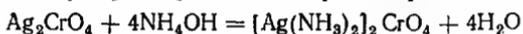


Выполнение реакции. В три пробирки помещают отдельно 2—3 капли растворов солей серебра, ртути и свинца. Прибавляют по каплям 2 н. раствор NH_4OH . Осадок оксида серебра растворим в избытке аммиака, осадки ртути и гидроксида свинца нерастворимы.

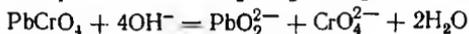
4. Иодид калия образует с Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} бледно-желтый осадок иодида серебра AgI , зеленовато-желтый осадок иодида ртути (I) Hg_2I_2 и желтый кристаллический осадок иодида свинца PbI_2 . В отличие от AgI и Hg_2I_2 иодид свинца растворяется в горячей воде.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям растворов солей серебра, ртути и свинца, помещенным в отдельные пробирки, прибавляют по 2—3 капли 2 н. раствора KI . В рабочей тетради отмечают цвет выпадающих осадков. Пробирку со смесью, в которой выпал осадок иодида свинца, нагревают. Полученный прозрачный раствор медленно охлаждают, при этом снова выпадают золотисто-желтые кристаллы иодида свинца.

5. Хромат калия K_2CrO_4 с ионами Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} образуют окрашенные осадки: хромата серебра Ag_2CrO_4 — кирпично-красного, хромата ртути (I) Hg_2CrO_4 — красного и хромата свинца PbCrO_4 — желтого цвета. Осадки хорошо растворимы в азотной кислоте. Хромат серебра, кроме того, растворим в аммиаке:



Хромат свинца растворяется в едкой щелочи:

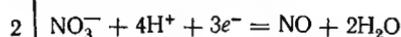
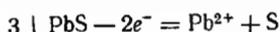
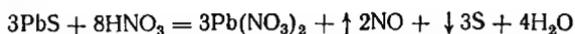


Выполнение реакции. К 2—3 каплям растворов солей серебра, ртути (I) и свинца в разных пробирках прибавляют по 2—3 капли раствора K_2CrO_4 . Во всех пробирках выпадают окрашенные осадки.

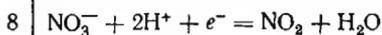
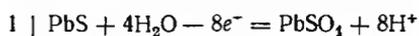
6. Сероводород образует с Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} черные осадки сульфидов Ag_2S , Hg_2S и PbS . Сульфид ртути (I) разлагается на сульфид ртути (II) и металлическую ртуть:



Сульфид ртути HgS не растворяется в разбавленной азотной кислоте, сульфиды свинца и серебра растворяются при нагревании в 2 н. растворе HNO_3 с образованием нитратов, выделяя серу и оксид азота:



Сульфид свинца при нагревании окисляется концентрированной азотной кислотой до сульфата, азотная кислота при этом восстанавливается до диоксида азота:



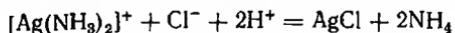
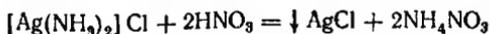
Выполнение реакции. Помещают по 2—3 капли растворов солей серебра, ртути (I) и свинца в различные пробирки и пропускают ток сероводорода. В каждой пробирке выпадает черный осадок. Часть осадка из каждой пробирки обрабатывают при нагревании 2 н. раствором HNO_3 . В отличие от сульфидов серебра и свинца сульфид ртути нерастворим.

§ 80. Серебро. Характерные реакции на ион Ag^+

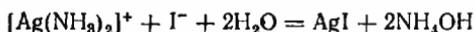
Серебро в соединениях проявляет степень окисления (+1). Хорошо растворяются в воде соли серебра $AgNO_3$, AgF , $AgClO_3$, $AgNO_3$, малорастворимы $AgNO_2$, Ag_2SO_4 и CH_3COOAg .

Соляная кислота с Ag^+ образует белый творожистый осадок хлорида серебра $AgCl$, растворимый в растворах аммиака, цианида калия KCN и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. При этом образуются комплексные ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$ и $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. При подкислении полученного аммиачного раствора хлорида серебра азотной кислотой или при добавлении раствора KI выпадают осадки: в первом случае — $AgCl$ (белый), во втором — AgI (светло-желтый). AgI значительно менее растворим, чем $AgCl$.

Уравнение реакции комплексного аммиаката серебра с азотной кислотой:



Взаимодействие аммиакатов серебра с иодидом калия:



Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли 2 н. раствора HCl. Прозрачную жидкость сливают с осадка и растворяют его в растворе аммиака (NH₄OH прибавляют по каплям). К полученному прозрачному аммиачному раствору прибавляют 2 н. раствор HNO₃ до кислой реакции (проба на лакмус) или раствор KI. В присутствии серебра появляется муть.

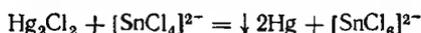
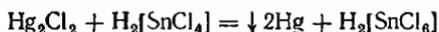
§ 81. Ртуть. Характерные реакции на ион Hg₂²⁺

Ртуть в соединениях проявляет степень окисления (+1) и (+2). Ртуть со степенью окисления (+2) в водном растворе образует ион Hg²⁺, а со степенью окисления (+1) — ион Hg₂²⁺ или Hg⁺. Оба иона бесцветны.

1. Соляная кислота с ионами одноцветной ртути образует белый осадок хлорида ртути (I) Hg₂Cl₂ (каломель), чернеющий под действием аммиака.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям раствора Hg₂(NO)₂ в пробирке приливают 3—4 капли 2 н. HCl и центрифугируют. Обрабатывают белый осадок хлорида раствором аммиака. В присутствии ионов ртути (I) осадок чернеет.

2. Хлорид олова (II) восстанавливает ионы Hg²⁺ и Hg₂²⁺ до металлической ртути, выпадающей в виде осадка черного цвета:



Выполнение реакции (капельный метод). На полоску фильтровальной бумаги помещают каплю исследуемого раствора и каплю раствора хлорида олова (II). В присутствии ионов ртути образуется черное пятно.

§ 82. Свинец. Характерные реакции на ион Pb²⁺

Свинец в соединениях проявляет степень окисления (+2) и (+4).

1. Иодид калия осаждает желтый иодид свинца PbI₂, который растворяется в горячей воде. При охлаждении раствора вновь выпадает осадок PbI₂ в виде золотисто-желтых пластинчатых кристаллов.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1—2 капли раствора KI. Выпадает желтый осадок. Смесь нагревают до кипения. Если осадок растворится не полностью, его отделяют центрифугированием. Центрифугат отбирают капилляром в другую пробирку и медленно охлаждают. Выпадение золотисто-желтого осадка свидетельствует об образовании PbI_2 .



Рис. 22. Кристаллы хлорида свинца ($\times 60$)

Реакцию можно выполнить также микрорентгеноскопическим методом. На предметном стекле к капле исследуемого раствора прибавляют каплю 2 н. раствора CH_3COOH и каплю 0,1 н. раствора KI. В присутствии Pb^{2+} выпадают желтые кристаллы, имеющие форму треугольников или шестиугольников (рис. 22).

2. Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают Pb^{2+} в виде белого свинца $PbSO_4$, растворимого в едких щелочах, в растворах аммонийных солей уксусной и винной кислот.

Таблица 8
Реакции катионов четвертой группы подгруппы серебра

Реактивы	Катионы		
	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}
Соляная кислота HCl или хлориды	Белый осадок $AgCl$, растворимый в аммиаке с образованием комплекса соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$	Белый осадок $PbCl_2$, растворимый в горячей воде	Белый осадок Hg_2Cl_2 , при прибавлении NH_4OH он чернеет
Едкая щелочь NaOH или КОН	Черно-коричневый осадок Ag_2O , растворимый в NH_4OH	Белый осадок $Pb(OH)_2$, растворимый в избытке щелочи с образованием иона PbO_2^{2-}	Черный осадок Hg_2O или HgO
Аммиак NH_3OH	Образуется растворимая комплексная соль с образованием иона $[Ag(NO_3)_2]^+$	Белый осадок основной соли $PbOHCl$	Черный осадок Hg_2O или HgO
Иодид калия KI	Бледно-желтый осадок AgI	Желтый кристаллический осадок PbI_2 , растворимый в горячей воде	Зеленовато-желтый осадок Hg_2I_2
Хромат калия K_2CrO_4	Кирпично-красного цвета Ag_2CrO_4 , растворимый в аммиаке	Желтый осадок $PbCrO_4$	Красного цвета Hg_2CrO_4
Сероводород H_2S	Черный осадок Ag_2S	Черный осадок PbS	Черный осадок Hg_2S

3. Хромат калия с Pb^{2+} образует желтый осадок хромата свинца $PbCrO_4$, который не растворяется в уксусной и соляной кислотах, но растворяется в едких щелочах и азотной кислоте.

В табл. 8 приведены реакции катионов четвертой группы серебра.

§ 83. Анализ смеси катионов подгруппы серебра четвертой группы

Отделение катионов подгруппы серебра от других катионов основано на том, что $AgCl$, Hg_2Cl_2 и $PbCl_2$ нерастворимы в воде.

Хлорид свинца заметно растворим в холодной воде, поэтому добавление ионов Cl^- при малой концентрации Pb^{2+} может не вызвать выпадения осадка $PbCl_2$. При большой концентрации Pb^{2+} осадок $PbCl_2$ выпадает, но осаждение неполное.

Соляную кислоту для осаждения хлоридов следует добавлять в виде разбавленного раствора и в небольшом избытке, который способствует полному осаждению хлоридов и препятствует переходу осадка в коллоидное состояние. Не рекомендуется добавлять большой избыток HCl , особенно концентрированной, так как могут образоваться растворимые в воде комплексные соли, содержащие ионы $[AgCl_3]^{2-}$ и $[PbCl_4]^{2-}$, и осаждение хлоридов не будет количественным.

Разделение хлоридов катионов подгруппы серебра основано на растворимости $PbCl_2$ в горячей воде и растворимости $AgCl$ в растворе аммиака.

Обработывая осадки хлоридов серебра и ртути аммиаком, отделяют серебро и открывают ионы ртути; Hg_2Cl_2 от действия раствора аммиака чернеет.

Анализ смеси катионов подгруппы серебра проводят следующим образом.

1. Отделение катионов подгруппы серебра от других катионов. Нагревают 3—5 мл исследуемого раствора до кипения и прибавляют к ним по каплям, энергично помешивая, 1—2 мл 2 н. раствора HCl . Смесь снова нагревают до кипения (но не кипятят). Охладив смесь, отделяют осадок центрифугированием и проверяют полноту осаждения. Для этого, не отделяя осадок от раствора, осторожно по стенкам пробирки добавляют каплю 2 н. раствора HCl , при этом не должна появляться муть. После достижения полноты осаждения смесь центрифугируют еще раз (если жидкость над осадком непрозрачна) и отделяют осадок 1 от центрифугата 1.

Осадок 1: хлориды серебра, ртути (I) и свинца.

Центрифугат 1: раствор солей катионов других групп.

2. Отделение хлорида свинца от хлоридов ртути (I) и серебра. Осадок 1 промывают 1—2 раза холодной водой. Промытый осадок переносят в чашку или стакан, прибавляют 2—3 мл горячей воды. Тщательно перемешивая, кипятят смесь 2—3 мин и тотчас же центрифугируют ее. Отделяют осадок 2 от центрифугата 2.

Осадок 2: хлориды серебра и ртути (I) анализируют по п. 4.

Центрифугат 2: хлорид свинца анализируют по п. 3.

3. Открытие Pb^{2+} в центрифугате 2. Для обнаружения Pb^{2+} используют одну из следующих характерных реакций: а) с раствором KI (с. 157); б) с раствором $K_2Cr_2O_4$ (с. 157).

4. Открытие ртути (I) в осадке 2 и растворение хлорида серебра. Осадок 2 промывают 2—3 раза горячей водой и прибавляют 3—5 капель концентрированного раствора аммиака. Тщательно перемешивают смесь стеклянной палочкой и слегка нагревают. Почернение осадка указывает на присутствие ионов ртути (I). Осадок 3 отделяют центрифугированием.

Осадок 3: металлическую ртуть и амидохлорид ртути не исследуют.

Центрифугат 3: аммиакат серебра анализируют по п. 5.

5. Открытие Ag^+ в центрифугате 3. К центрифугату 3 прибавляют, помешивая, 2 н. раствор HNO_3 до кислой реакции (проба на лакмус). Выпадение осадка белого цвета или появление мути свидетельствует о присутствии серебра.

Схема анализа смеси катионов подгруппы серебра четвертой группы

1. Отделение катионов подгруппы серебра от других катионов. Нагревают 2—3 мл исследуемого раствора до кипения и прибавляют 1 мл 2 н. раствора HCl. Смесь тщательно перемешивают, нагревают до кипения, охлаждают и центрифугируют.

Осадок 1: $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$.
Исследуют по п. 2

Центрифугат 1: катионы
всех других групп

2. Отделение свинца от серебра и ртути. Осадок 1 промывают 2 н. раствором HCl, переносят в стакан или чашку, прибавляют 1 мл горячей воды, тщательно перемешивают, нагревают до кипения и центрифугируют

Осадок 2: Hg_2Cl_2 и $AgCl$.
Исследуют по п. 4

Центрифугат 2; $PbCl_2$.
Исследуют по п. 3

4. Открытие ртути и растворение хлорида серебра. Осадок 2 промывают горячей водой и прибавляют 3—5 капли концентрированного раствора аммиака. Раствор тщательно перемешивают и центрифугируют

3. Открытие свинца. Свинец открывают одной из характерных реакций: а) раствором KI; б) раствором $K_2Cr_2O_4$ с добавкой 2 н. раствора CH_3COOH

Осадок 3: $Hg+HgNH_2Cl$. Черный осадок указывает на присутствие ртути

Центрифугат 3: $[Ag(NH_3)_2]Cl$.
Исследуют по п. 5

5. Открытие серебра. К центрифугату 3 прибавляют 2 н. раствор HNO_3 до кислой реакции. Выпадение белого осадка указывает на присутствие серебра

6. Открытие серебра в присутствии большого количества ртути. Если осадок 3 окрашен в черный цвет, в нем присутствует ртуть. Переносят осадок 3 в чашку или тигель, прибавляют 3—5 капель царской водки и нагревают на небольшом пламени до исчезновения черных частиц и выделения бурых окислов азота. Смесь разбавляют 3—5 каплями воды, центрифугируют, осадок промывают горячей водой и прибавляют к нему 3—5 капель концентрированного раствора аммиака. К полученному аммиачному раствору прибавляют 2 н. раствор HNO_3 до кислой реакции. Выпадение белого осадка указывает на присутствие серебра

Вопросы и упражнения

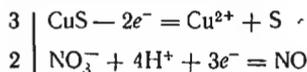
1. Чем различаются химико-аналитические свойства катионов подгруппы серебра от свойств катионов остальных групп?
2. Почему Pb^{2+} можно открыть в обеих подгруппах четвертой группы?
3. Написать уравнения реакций взаимодействия NH_4OH и $NaOH$ с катионами подгруппы серебра.
4. Написать уравнения реакции растворения $PbSO_4$ в едкой щелочи.
5. Описать ход анализа катионов подгруппы серебра при помощи уравнений химических реакций.

§ 84. Подгруппа меди (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+})

Групповым реактивом для катионов подгруппы меди служит сероводород в кислой среде. Катионы этой группы осаждаются сероводородом в солянокислом растворе (приблизительно 0,3 н. HCl). Сульфиды, образованные катионами подгруппы меди (кроме сульфида ртути), растворяются в горячем 2 н. растворе HNO_3 .

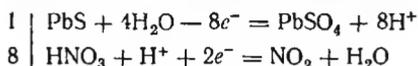
Азотная кислота при растворении сульфидов действует как окислитель и в зависимости от концентрации кислоты восстанавливается до NO или NO_2 , окисляя сульфид-ион до свободной серы или сульфат-иона.

Уравнение реакции растворения сульфида меди в 2 н. растворе HNO_3 :



В этой реакции HNO_3 участвует и как окислитель, и как электролит, дающий NO_3^- -ионы, необходимые для образования растворимых солей. Для окисления 3 моль CuS необходимо 2 моль HNO_3 , для растворения 3 моль CuS — 6 моль HNO_3 . Следовательно, всего следует взять 8 моль HNO_3 .

При растворении сульфида свинца в концентрированной азотной кислоте S^{2-} окисляется до SO_4^{2-} , кислота при этом восстанавливается до диоксида азота:



Едкие щелочи осаждают катионы подгруппы меди (кроме Hg^{2+}) в виде гидроксидов, которые легко дегидратируются, переходя в соответствующие оксиды, нерастворимые в едких щелочах*.

При взаимодействии аммиака со всеми катионами подгруппы меди (кроме ртути) образуются основные соли. Основные соли меди растворяются в избытке аммиака, образуя комплексные аммиакаты $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Ионы Hg^{2+} при взаимодействии с аммиаком образуют нерастворимую амидосоль NH_2HgCl .

* Гидроксид свинца растворим в щелочах.

Большинство солей катионов подгруппы меди, за исключением нитратов, нитритов, хлоридов*, ацетатов и сульфатов**, нерастворимо в воде.

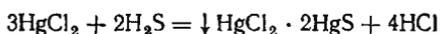
§ 85. Общие реакции катионов подгруппы меди

Результаты опытов с катионами подгруппы меди записывают в следующей форме:

Реактивы	Катионы			
	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺
Сероводород H ₂ S. [Обработать полученные сульфиды при нагревании 2 н. раствором HNO ₃]				
Едкий натр NaOH: в эквивалентном количестве в избытке				
Аммиак NH ₄ OH: в эквивалентном количестве в избытке				
Иодид калия KI				

1. Сероводород переводит все катионы подгруппы меди в нерастворимые сульфиды: PbS и CuS — черного, Bi₂S₃ — темно-коричневого цвета.

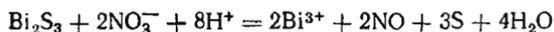
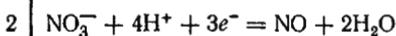
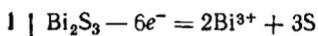
При действии H₂S на Hg²⁺ сначала образуется белый осадок. При дальнейшем пропускании сероводорода осадок становится желтым, затем бурым и, наконец, черным. Окраска осадка изменяется вследствие образования промежуточных продуктов, например HgCl₂·2HgS. Конечный продукт — черный сульфид ртути HgS. Белый осадок получается в результате реакции



При дальнейшем пропускании сероводорода происходит следующая реакция:



Сульфиды свинца, меди и висмута растворяются в 2 н. растворе HNO₃. Уравнение реакции растворения сульфида висмута в азотной кислоте:



Сульфиды меди и висмута растворяются также в концентрированной HCl.

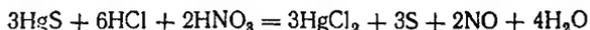
* Хлорид свинца слабо растворим в холодной воде.

** Сульфат свинца в воде нерастворим.

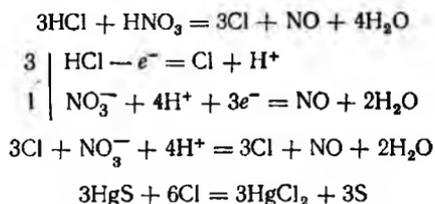
Аналогично протекает реакция растворения сульфида меди.

Сульфид ртути отличается от других сульфидов подгруппы меди тем, что он нерастворим при нагревании в 2 н. растворе HNO_3 , но растворим в сильных окислителях: концентрированной азотной кислоте, царской водке и разбавленной соляной кислоте в присутствии окислителя, например перекиси водорода. Сульфид ртути растворяется также в растворе K_2S или Na_2S и не растворяется в растворе сульфида или полисульфида аммония.

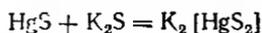
Уравнение реакции растворения сульфида ртути в царской водке:



В этой реакции соляная кислота, входящая в состав царской водки (3 объема HCl и 1 объем HNO_3), при нагревании окисляется азотной кислотой до свободного хлора, который в момент выделения окисляет HgS до HgCl_2 , и свободной серы:

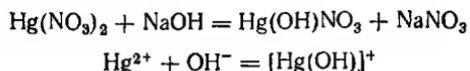


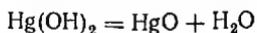
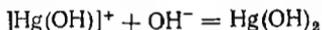
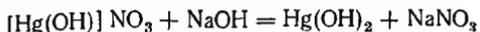
При растворении сульфида ртути в растворе сульфида щелочно-го металла образуется комплексная соль:



Выполнение реакции. В отдельные пробирки, содержащие растворы солей ртути (II), свинца, меди и висмута, пропускают медленный ток сероводорода. Во всех пробирках выпадают осадки. В пробирке с солью ртути сначала выпадает осадок белого цвета, который постепенно желтеет, буреет и, наконец, становится черным. В пробирках с растворами солей свинца и меди выпадают осадки черного цвета; соли висмута образуют осадок темно-коричневого цвета. Полученные осадки распределяют по пробиркам, прибавляют по несколько капель 2 н. HNO_3 и пробирки нагревают. Все осадки, за исключением HgS , растворяются. В течение 1—2 мин часть осадка сульфида ртути кипятят с 2 н. раствором HCl и несколькими каплями перекиси водорода. Осадок растворяется.

2. Щелочь, добавленная в небольшом количестве к раствору соли ртути (II), образует основную красно-коричневую соль, например основной нитрат ртути $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$. При дальнейшем добавлении щелочи образуется гидроксид $\text{Hg}(\text{OH})_2$, который разлагается на желтый оксид ртути и воду:

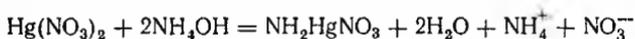




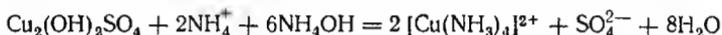
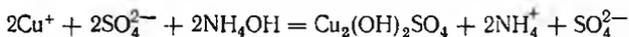
Медь и висмут осаждаются щелочью из растворов солей в виде хлопьевидных осадков следующих гидроксидов: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — голубого и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — белого цвета. Оба гидроксида нерастворимы в избытке щелочи.

Выполнение реакции. Помещают в отдельные пробирки по 2—3 капли растворов солей ртути (II), меди и висмута. Добавляют в каждую пробирку по 2—3 капли 2 н. раствора едкой щелочи. Во всех пробирках выпадают осадки: HgO — желтого, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — голубого и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — белого цвета.

3. Аммиак образует с ртутью (II) осадок NH_2HgNO_3 белого цвета — амидонитрат ртути, нерастворимый в избытке аммиака:



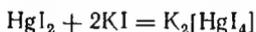
Аммиак в небольших количествах образует с Cu^{2+} зеленовато-голубой осадок основной соли, легко растворимый в избытке аммиака. Раствор окрашивается в интенсивный темно-синий цвет, обусловленный присутствием иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Эта реакция — характерная реакция на ион Cu^{2+} . Уравнение реакции:



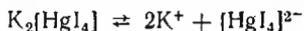
Ионы висмута осаждаются аммиаком в виде белого осадка основной соли висмута, например $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям растворов солей ртути (II), меди и висмута в отдельных пробирках добавляют по каплям 2 н. раствор аммиака. Ионы Hg^{2+} и Bi^{3+} дают осадки белого цвета, не растворяющиеся в избытке аммиака. Соли меди под действием небольших количеств аммиака образуют осадок зеленовато-голубого цвета, который легко растворяется в избытке аммиака, образуя раствор темно-синего цвета.

4. Иодид калия (небольшое количество) с Hg^{2+} образует осадок иодида ртути красного цвета HgI_2 , который растворяется в избытке KI с образованием комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$:



$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ — бесцветная соль. Она диссоциирует по уравнению



Раствор $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ в концентрированном растворе едкой щелочи известен под названием реактива Несслера и применяется в каче-

стве чувствительного реактива на ион аммония и на аммиак (с. 71).

С солями висмута KI дает осадок иодида висмута BiI_3 черного цвета.

Взаимодействие Cu^{2+} и I^- является реакцией окисления — восстановления: ионы Cu^{2+} восстанавливаются до Cu^+ , а иодид-ионы окисляются до иода:



Белая окраска иодида меди (I) маскируется выделяющимся иодом, поэтому осадок кажется окрашенным в красновато-коричневый цвет.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям растворов солей Hg^{2+} , Cu^{2+} и Bi^{3+} в отдельных пробирках добавляют по каплям KI. Окраску полученных осадков отмечают в рабочей тетради.

§ 86. Характерная реакция на ион Hg^{2+}

Хлорид олова (II) SnCl_2 восстанавливает хлорид ртути (II) до хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 (каломель) белого цвета, нерастворимого в воде. При дальнейшем прибавлении SnCl_2 каломель восстанавливается до порошкообразной металлической ртути черного цвета (с. 159). Реакция весьма чувствительная.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора добавляют по каплям раствор SnCl_2 . В присутствии ионов Hg^{2+} сначала выпадает белый осадок, темнеющий при последующем добавлении SnCl_2 .

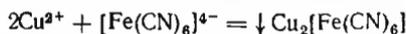
§ 87. Медь. Характерные реакции на ион Cu^{2+}

Медь в своих соединениях бывает со степенью окисления (+1) и (+2).

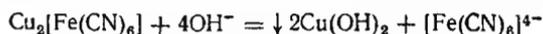
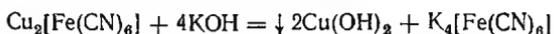
1. Аммиак, добавленный в избытке к солям меди (II), образует аммиакат интенсивно темно-синего цвета (с. 166).

Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1—2 капли 2 н. раствора аммиака. К образовавшейся суспензии основной соли продолжают добавлять аммиак по каплям. В присутствии Cu^{2+} появляется интенсивная темно-синяя окраска.

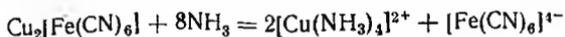
2. Ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с Cu^{2+} в нейтральном или уксуснокислом растворе красновато-коричневый осадок ферроцианида меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Эта соль растворима в разбавленных кислотах и разлагается щелочью с образованием голубого осадка:



$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ растворяется в аммиаке, образуя аммиакат меди:



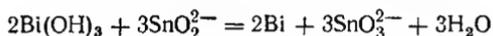
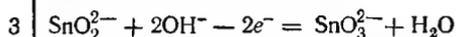
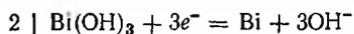
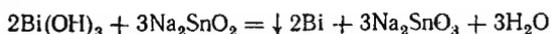
Этой реакции мешают ионы Fe^{3+} , образующие с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ берлинскую лазурь (с. 143).

Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 3—4 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Cu^{2+} выпадает красновато-коричневый осадок.

§ 88. Висмут. Характерная реакция на ион Bi^{3+}

Висмут в соединениях проявляет степень окисления (+3) и (+5).

Станнит натрия или калия Na_2SnO_2 или K_2SnO_2 в щелочном растворе восстанавливает гидроксид висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$ до металлического висмута:



Выполнение реакции. Готовят свежий раствор станнита, для этого к 1—2 каплям 5%-ного раствора SnCl_2 приливают по каплям 2 н. раствор NaOH или KOH до почти полного растворения осадка $\text{Sn}(\text{OH})_2$, хотя небольшое помутнение может остаться. Раствор должен быть сильнощелочным (проба на лакмус). Для получения осадка гидроксида или основной соли висмута в пробу исследуемого раствора добавляют избыток щелочи или аммиака. Полученный белый осадок перемешивают со свежеприготовленным раствором станнита. В присутствии висмута осадок чернеет.

В табл. 9 приведены реакции катионов четвертой группы подгруппы меди.

Таблица 9
Реакции катионов четвертой группы подгруппы меди

Реактивы	Катионы			
	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}
Сероводород H_2S	Белый, переходящий в черный осадок Hg_2S	Черный осадок PbS	Желто-коричневый осадок Bi_2S_3	Черный осадок CuS
Едкая щелочь NaOH или KOH	Осадок основной соли красно-кирпичного цвета, переходящий в желтый осадок HgO	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке щелочи	Белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$	Голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Реактивы	Катионы			
	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺
Аммиак NH ₄ OH	Белый осадок Hg(OH) ₂	Белый осадок Pb(OH) ₂	Белый осадок Bi(OH) ₃	Зеленовато-голубой осадок основной соли, растворимый в аммиаке с образованием комплексного иона [Cu(NH ₃) ₆] ²⁺ синего цвета
Иодид калия KI	Осадок красного цвета HgI ₂ , растворимый в избытке KI с образованием комплексной соли	Желтый осадок PbI ₂ , растворимый в горячей воде	Черный осадок BiI ₃	Смесь белого осадка CuI и иода

§ 89. Теория осаждения сульфидов катионов третьей и четвертой групп

Сульфиды катионов третьей группы значительно более растворимы, чем сульфиды катионов четвертой группы (см. приложение 11).

Известно, что если два различных катиона образуют малорастворимые соли с одним и тем же анионом, то при постепенном прибавлении этого аниона к раствору солей, содержащему оба катиона, сначала выпадает менее растворимая соль, требующая для осаждения меньшую концентрацию осадителя. Следовательно, при пропускании сероводорода в раствор, содержащий смесь катионов третьей и четвертой аналитических групп, сначала осаждаются сульфиды четвертой группы. В качестве примера рассмотрим сульфид свинца PbS — наиболее распространенный сульфид четвертой группы ($\Pi_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$) и сульфид цинка ZnS — наименее растворимый сульфид третьей группы ($\Pi_{\text{ZnS}} = 1,6 \cdot 10^{-24}$). Вычислим, во сколько раз концентрация сульфид-иона должна быть больше, чтобы осадился ион Zn²⁺, по сравнению с его концентрацией для Pb²⁺. При одной и той же молярной концентрации солей свинца и цинка концентрация сульфид-иона S²⁻ для осаждения ZnS должна быть во столько раз больше, во сколько $\Pi_{\text{ZnS}} > \Pi_{\text{PbS}}$:

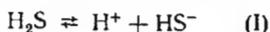
$$\frac{1,6 \cdot 10^{-24}}{2,5 \cdot 10^{-27}} = 6,4 \cdot 10^2 = 647 \text{ раз}$$

Применяя для осаждения сульфидов катионов третьей группы 0,1 М раствор (NH₄)₂S, в котором активность иона S²⁻ равна

* В 0,1 М растворе (NH₄)₂S коэффициент активности сульфид-иона $f_{\text{S}^{2-}} = 0,2$ и активность этого иона $a = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02$.

0.02 г-ион/л *, добиваются полного осаждения катионов этой группы. В растворе же сероводорода концентрация сульфид-иона значительно меньше, и он не полностью осаждает катионы третьей группы.

Вычислим концентрацию сульфид-иона в водном растворе сероводорода. Водный раствор сероводорода — слабая двухосновная кислота. Ее диссоциация протекает по двум ступеням:



Константа второй ступени диссоциации H_2S

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

При диссоциации H_2S по первой ступени $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$. Количество ионов H^+ , появляющихся при диссоциации второй ступени, можно пренебречь, так как оно мало по сравнению с количеством ионов H^+ , получаемых при диссоциации по первой ступени. Поэтому величины $[\text{H}^+]$ и $[\text{HS}^-]$ в выражении для K_2 можно сократить. Тогда

$$K_2 = [\text{S}^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

Таким образом, в насыщенном водном растворе сероводорода концентрация сульфид-иона равна численному значению второй константы диссоциации H_2S , т. е. $[\text{S}^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-15}$ г-ион/л.

Эта концентрация достаточна для осаждения всех катионов четвертой группы. Что же касается катионов третьей группы, то одни из них — те, у которых ПР достаточно велико (например, у MnS), не осаждаются сероводородом в нейтральной среде. Другие же (например, ZnS) осаждаются. Следовательно, с помощью сероводорода нельзя полностью в нейтральной среде отделить катионы четвертой группы от катионов третьей группы.

При добавлении кислоты к сероводородному раствору степень диссоциации H_2S уменьшается (влияние одноименного иона водорода) и концентрация сульфид-иона может значительно понизиться. Но даже незначительной концентрации S^{2-} в кислом растворе достаточно для осаждения сульфидов катионов четвертой группы. Осаждения же катионов третьей группы при этом совсем не происходит.

§ 90. Анализ смеси катионов первой, второй, третьей и четвертой групп в отсутствие сульфатов щелочноземельных металлов

Для отделения сульфидов катионов четвертой группы от сульфидов катионов третьей группы необходимо создать в растворе концентрацию S^{2-} , достаточную для осаждения сульфидов катионов четвертой группы и недостаточную для осаждения сульфидов катионов третьей группы. Такую концентрацию S^{2-} можно получить,

поддерживая определенную концентрацию ионов водорода. В 0,3 н. растворе HCl катионы четвертой группы можно полностью отделить сероводородом от катионов первых трех групп. Если концентрация HCl выше, сульфиды некоторых катионов четвертой группы или совсем не выпадают, или выделяются не полностью. Это особенно относится к PbS. Если же концентрация HCl оказывается меньше 0,3 н., то вместе с сульфидами катионов четвертой группы выпадают частично и сульфиды катионов третьей группы.

Концентрация соляной кислоты в центрифугате после отделения катионов подгруппы серебра обычно неизвестна, поэтому рекомендуется сначала нейтрализовать аммиаком избыток соляной кислоты. Затем к полученному нейтральному раствору нужно прибавить такое количество HCl, чтобы концентрация ее была приблизительно 0,3 н. ($\text{pH} \approx 0,5$).

Для разделения катионов подгруппы меди используют следующие свойства их соединений: а) способность всех сульфидов, кроме HgS, растворяться в горячей разбавленной азотной кислоте; б) нерастворимость PbSO₄ в воде и разбавленной H₂SO₄; в) способность основных солей меди растворяться, а Bi(OH)₃ не растворяться в избытке аммиака.

Анализ выполняют в следующем порядке.

1. Предварительные испытания. В отдельных пробах исследуемого раствора дробным методом открывают ионы NH₄⁺, Fe²⁺ и Fe³⁺ (с. 150).

2. Отделение катионов подгруппы серебра. К 3—5 мл исследуемого раствора, нагретого до кипения, прибавляют по каплям 2 н. раствор HCl до прекращения выпадения осадка. Смесь нагревают до кипения, охлаждают, центрифугируют и проверяют полноту осаждения хлоридов (с. 161). Убедившись в полноте осаждения, отделяют осадок 1 от центрифугата 1.

Осадок 1: хлориды катионов подгруппы серебра: AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂; анализируют по п. 3.

Центрифугат 1: катионы первой, второй третьей групп и подгруппы меди; анализируют по п. 4.

3. Анализ осадка хлоридов подгруппы серебра. Осадок 1 промывают 2 н. раствором HCl. Промывную жидкость присоединяют к центрифугату 1. Осадок исследуют по методике, описанной при анализе катионов подгруппы серебра (с. 174).

4. Отделение катионов подгруппы меди от катионов первых трех групп. К центрифугату 1 прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака (см. примечание 1, с. 174) до слабокислой реакции ($\text{pH} \approx 3-5$). Если при нейтрализации был добавлен избыток аммиака (лакмусовая бумажка синее), то нужно прилить по каплям 2 н. раствор HCl до слабокислой реакции ($\text{pH} \approx 3-5$). К слабокислому раствору прибавляют 2—3 мл 2 н. раствора HCl ($\text{pH} \approx 0,5$). В нагретый до кипения раствор пропускают 1—2 мин H₂S. Затем добавляют равный объем холодной дистиллированной или сероводородной воды и снова пропускают H₂S 1—2 мин (см. примечание 2, с. 174). Смесь центрифугируют и проверяют полноту

осаждения, пропустив ток H_2S или прибавив к раствору несколько капель сероводородной воды. В случае полного осаждения в центрифугате не должно появляться помутнения. Убедившись в полноте осаждения, отделяют осадок 2 от центрифугата 2.

Осадок 2: сульфиды катионов подгруппы меди; анализируют по п. 6 (см. примечание 3, с. 174).

Центрифугат 2: катионы первой, второй, третьей групп и избыток H_2S , анализируют по п. 5.

5. Подготовка центрифугата 2 к открытию катионов первых трех групп. Центрифугат 2 кипятят до полного удаления сероводорода (бумага, смоченная раствором ацетата свинца и внесенная в выделяющиеся пары кипящей жидкости, не должна чернеть, с. 151). Удаление сероводорода нужно провести немедленно после отделения центрифугата 2: если раствор будет стоять, S^{2-} окислится кислородом воздуха до SO_4^{2-} , и выпадает осадок нерастворимых сульфатов второй группы. Удалив сероводород, отделяют осадок от раствора центрифугированием или фильтрованием. Осадок (серу) отбрасывают. После этого исследуют раствор согласно схеме, приведенной на с. 153.

6. Отделение Hg^{2+} от других катионов подгруппы меди. Осадок 2 промывают 2—3 раза горячей водой, насыщенной сероводородом и содержащей 5% NH_4NO_3 (см. примечание 4, с. 174). Промытый осадок переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 5—8 мл 2 н. раствора HNO_3 и кипятят 1—2 мин. Смесь центрифугируют и отделяют осадок 3 от центрифугата 3.

Осадок 3: сульфид ртути; анализируют по п. 7.

Центрифугат 3: нитраты свинца, висмута, меди; анализируют по п. 8.

7. Открытие катионов Hg^{2+} . Осадок 3 промывают горячей водой и переносят в фарфоровую чашку. Прибавляют 2—3 мл 2 н. раствора HCl и 1 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Выпаривают жидкость в вытяжном шкафу так, чтобы исчезли черные частицы и разложилась перекись водорода (прекращают выделяться пузырьки газа). Сильного выпаривания следует избегать, так как соли ртути летучи. К раствору прибавляют 3—5 капель воды и 2—3 капли профильтрованного прозрачного раствора $SnCl_2$. Выпадение осадка белого, серого или черного цвета — признак присутствия ионов Hg^{2+} .

8. Отделение Pb^{2+} . Центрифугат 3 переносят в фарфоровую чашку, приливают 2—3 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и выпаривают под тягой до появления густых белых паров (почти досуха). При этом удаляется избыток азотной кислоты и выпадает осадок $PbSO_4$. Содержание чашки охлаждают и прибавляют 1—2 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . Тщательно перемешивают смесь. Отделяют осадок 4 от центрифугата 4.

Осадок 4: сульфат свинца; анализируют по п. 9.

Центрифугат 4: сульфаты висмута и меди; анализируют по п. 10.

Схема анализа смеси катионов первой, второй, третьей и четвертой групп

1. Отделение катионов подгруппы серебра четвертой группы. К 2—3 мл исследуемого раствора, нагретого до кипения, прибавляют 2 н. раствор HCl. Делают пробу на полноту осаждения и центрифугируют

Осадок 1: хлориды катионов подгруппы серебра AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 .

Анализ катионов подгруппы серебра (см. с. 162)

Центрифугат 1: все остальные катионы. Исследуют по п. 2 и далее

2. Отделение катионов подгруппы меди от катионов первых трех групп. К центрифугату 1 прибавляют концентрированный раствор аммиака до слабокислой реакции и 1—2 мл 2 н. раствора HCl. Нагревают до кипения и пропускают H_2S . Разбавляют равным объемом воды и снова пропускают H_2S . Делают пробу на полноту осаждения и центрифугируют

Осадок 2: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS . Исследуют по п. 4

Центрифугат 2: катионы первой, второй и третьей групп. Исследуют по п. 3.

4. Отделение сульфида ртути от других катионов подгруппы меди. Осадок 2 промывают 5%-ным раствором NH_4NO_3 , насыщенным сероводородом. Переносят осадок в чашку, прибавляют 2—3 мл 2 н. раствора HNO_3 . Кипятят 1—2 мин, затем центрифугируют

3. Подготовка центрифугата 2 к открытию катионов первых трех групп. Центрифугат кипятят до удаления H_2S — проба с бумагой, смоченной $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Центрифугируют, осадок серы отбрасывают и полученный прозрачный центрифугат исследуют (см. с. 153).

Осадок 3: сульфид ртути. Исследуют по п. 5.

Центрифугат 3: Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} и избыток HNO_3 . Исследуют по п. 6

5. Открытие ртути. Осадок промывают горячей водой, переносят в чашку, прибавляют 0,5 мл концентрированной HCl и 2—3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Выпаривают в вытяжном шкафу до исчезновения черных частиц и разложения перекиси водорода. Прибавляют 2—3 капли воды и 2—3 капли раствора SnCl_2 . Белый, серый или черный осадок указывает на присутствие ртути

6. Отделение свинца от висмута и меди. Центрифугат переносят в чашку, прибавляют 2—3 капли концентрированного раствора H_2SO_4 , нагревают смесь до выделения густых белых паров SO_3 и центрифугируют

Осадок 4: PbSO_4 . Исследуют по п. 7

Центрифугат 4: ионы Bi^{3+} , Cu^{2+} и избыток H_2SO_4 . Исследуют по п. 8

7. Открытие свинца. Осадок промывают горячей водой, растворяют в $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, к полученному раствору прибавляют KI или K_2CrO_4 . Выпадение желтого осадка указывает на присутствие Pb^{2+}

8. Отделение висмута от меди. К центрифугату прибавляют концентрированный раствор аммиака до сильнощелочной реакции, нагревают до кипения и центрифугируют

Осадок 5: $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Исследуют по п. 9

Центрифугат 5: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, избыток NH_4OH . Исследуют по п. 10

9. Открытие висмута. Промывают осадок и обрабатывают его станнитом. Почернение осадка указывает на присутствие Bi^{3+}

10. Открытие меди. Синий цвет раствора указывает на присутствие меди. Поверочная реакция; к 2—3 каплям центрифугата прибавляют 1—2 капли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадение красно-коричневого осадка или появление такой же окраски служит доказательством присутствия меди

Примечания: 1. Для нейтрализации кислоты применяют концентрированный раствор аммиака, чтобы несильно разбавлять раствор; когда кислотность раствора уменьшится или раствор станет щелочным, может образоваться осадок, который или растворяется при дальнейшем прибавлении кислоты, или превращается в сульфид при пропускании H_2S .

2. Сероводород пропускают в холодный разбавленный раствор, чтобы полностью осадить относительно более растворимые сульфиды, которые не осаждаются из горячих растворов. Цвет осадка сульфидов часто указывает на присутствие тех или иных катионов. Осадок черного цвета свидетельствует о присутствии CuS , Bi_2S_3 , PbS ; белый или желтовато-белый осадок, превращающийся в черный при дальнейшем пропускании H_2S , указывает на присутствие HgS .

3. Сульфиды, если их оставить на воздухе, превращаются в растворимые в воде сульфаты, а PbS переходит в нерастворимый PbSO_4 . Поэтому осадок 2 сульфидов четвертой группы следует по возможности быстрее обработать согласно п. 6.

Для того чтобы довести анализ до переведения всех осадков в раствор, рекомендуется начинать осаждение катионов четвертой и третьей групп, имея в запасе достаточно времени. Если, однако, работу приходится прервать вскоре после осаждения, то пробирку, в которой находится осадок, заполняют доверху сероводородной водой и неплотно закрывают пробкой.

4. Промывную жидкость готовят, растворяя 10 г NH_4NO_3 в 200 мл воды и насыщая полученный раствор H_2S .

9. Открытие Pb^{2+} . Осадок 4 промывают горячей водой 2—3 раза, переносят в фарфоровую чашку, прибавляют 2—3 мл 6 н. раствора NaOH или KOH , нагревают до кипения и центрифугируют. К центрифугату прибавляют 2 н. раствор H_2SO_4 до кислой реакции. Выпадение осадка белого цвета — признак присутствия ионов свинца.

10. Отделение Bi^{3+} от Cu^{2+} . К центрифугату 4 осторожно, по каплям, постепенно помешивая, добавляют концентрированный раствор аммиака до сильнощелочной реакции (проба на лакмус). Нагревают смесь до кипения и центрифугируют. Отделяют осадок 5 от центрифугата 5.

Осадок 5: основная соль висмута; анализируют по п. 11.

Центрифугат 5: аммиакат меди; анализируют по п. 12.

11. Открытие Bi^{3+} . Осадок 5 промывают горячей водой и обрабатывают свежеприготовленным раствором станнита калия или натрия (с. 168). Почернение осадка свидетельствует о присутствии ионов висмута.

12. Открытие Cu^{2+} . Синий цвет центрифугата 5 — признак присутствия ионов меди. Если раствор бесцветен, необходимо провести поверочную реакцию на ион меди. К 3—5 каплям центрифугата 5

прибавляют 2 н. раствор CH_3COOH до кислой реакции (проба на лакмус) и 2—3 капли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадение осадка красно-коричневого цвета или окрашивание раствора в такой же цвет указывает на присутствие ионов меди.

АНИОНЫ

Глава XX. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

Общепринятой аналитической классификации анионов не существует. Принятая в данном руководстве классификация основана на различном отношении анионов к двум реактивам: AgNO_3 и BaCl_2 . Все анионы разделяются по отношению к этим реактивам на три группы (табл. 10).

Таблица 10

Аналитическая классификация анионов

Аналитическая группа	Характеристика группы	Анионы
Первая	С AgNO_3 — осадок, нерастворимый в HNO_3 . С BaCl_2 — осадка нет	Хлорид Cl^- , бромид Br^- , йодид I^- , сульфид S^{2-}
Вторая	С AgNO_3 — осадок, растворимый в HNO_3^* . С BaCl_2 — осадок, растворимый в HNO_3^*	Карбонат CO_3^{2-} , борат BO_3^{3-} сульфат SO_4^{2-} *, сульфит SO_3^{2-} , тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, фосфат PO_4^{3-} , хромат CrO_4^{2-} , силикат SiO_3^{2-}
Третья	С AgNO_3 и BaCl_2 осадок не образуется	Нитрат NO_3^- , нитрит NO_2^-

* Сульфат-ион SO_4^{2-} — исключение в этой группе. Он образует осадок с AgNO_3 только в концентрированных растворах; с BaCl_2 дает осадок, нерастворимый в HNO_3 .

Глава XXI. ПЕРВАЯ ГРУППА АНИОНОВ (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-})

Соли, содержащие анионы первой аналитической группы, с AgNO_3 образуют осадок солей серебра, нерастворимый в HNO_3 . С BaCl_2 они не дают осадка.

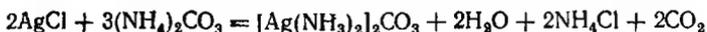
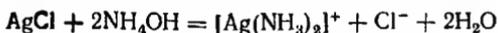
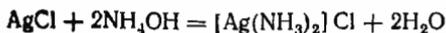
К первой группе относятся анионы следующих кислот: соляной, бромистоводородной, иодистоводородной и сероводородной.

§ 91. Реакции анионов первой группы

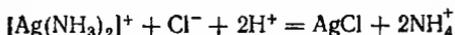
При изучении реакций анионов первой группы пользуются обычными растворами NaCl или KCl , NaBr или KBr , NaI или KI , Na_2S или K_2S или сероводородной водой.

1. Нитрат серебра с солями, содержащими ионы Cl^- , дает творожистый белый осадок хлорида серебра AgCl , ионы Br^- — бледно-желтый осадок бромида серебра AgBr , ионы I^- — творожистый желтый осадок иодида серебра AgI , ионы S^{2-} — черный осадок сульфида серебра Ag_2S .

Все эти осадки нерастворимы в азотной кислоте. Хлорид серебра легко растворим в аммиаке и 10%-ном растворе карбоната аммония:



Если к полученному аммиачному раствору хлорида серебра добавить минеральную кислоту, вновь выпадает осадок AgCl в результате разрушения комплексного аммиаката $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



Бромид серебра слабо растворяется в растворе аммиака и не растворяется в карбонате аммония. Иодиды и сульфиды серебра не растворяются ни в аммиаке, ни в карбонате аммония.

Выполнение реакции. В четыре пробирки помещают отдельно по 2—3 капли растворов NaCl , NaBr , NaI и Na_2S (или KCl , KBr , KI и K_2S) и добавляют по 2—3 капли 0,1 н. раствора AgNO_3 . В тетради отмечают цвет каждого из выпавших осадков. Осадки обрабатывают раствором аммиака: AgCl легко растворяется в NH_4OH , AgBr — мало растворяется, AgI и Ag_2S совсем не растворяются. К полученным аммиачным растворам AgCl и AgBr добавляют 2 н. раствор HNO_3 до кислой реакции, при этом снова выпадут осадки AgCl и AgBr .

§ 92. Характерная реакция на ион Cl^-

Ион Cl^- — анион соляной кислоты; это одна из самых сильных кислот. Соли ее называются хлоридами. Все хлориды растворимы в воде, за исключением AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , CuCl и основных хлоридов висмута и сурьмы BiOCl , SbOCl . Ион Cl^- — бесцветен.

Нитрат серебра в азотнокислой среде вызывает выпадение из растворов хлоридов белого творожистого осадка, растворимого в аммиаке и 10%-ном растворе карбоната аммония. При подкислении азотной кислотой аммиачного раствора хлорида серебра снова выпадает белый осадок AgCl .

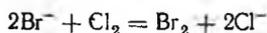
Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора добавляют 2—3 капли 0,1 н. раствора AgNO_3 . Осадок отделяют центрифугированием и отбирают капилляром прозрачную жидкость. Осадок обрабатывают 2—3 каплями 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или 2 н. раствором NH_4OH . Смесь тщательно перемешивают. Если осадок растворился не полностью, его отделяют цент-

рифигурованием. К полученному прозрачному аммиачному раствору прибавляют по каплям 2 н. раствор HNO_3 до кислой реакции (проба на лакмус). В присутствии ионов Cl^- появляется осадок или муть.

§ 93. Характерная реакция на ион Br^-

Ион Br^- — анион бромистоводородной кислоты HBr , представляющей собой раствор бромистого водорода в воде. Бромистоводородная кислота — сильная кислота, соли ее называются бромидами. Растворимость их близка к растворимости хлоридов. Нерастворимы AgBr , PbBr_2 , HgBr_2 и CuBr . Ион Br^- бесцветен.

Хлорная вода (водный раствор хлора) окисляет бромид-ион до свободного брома:



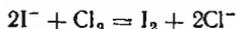
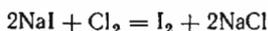
Образующийся элементарный бром, растворяясь в органических растворителях — бензоле, сероуглероде, хлороформе и др., окрашивает их в соломенно-желтый цвет. При добавлении к этим растворам избытка хлорной воды окраска практически исчезает.

Выполнение реакции. К 1—2 каплям исследуемого раствора добавляют 2—3 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и 0,5 мл бензола или какого-нибудь другого органического растворителя, не смешивающегося с водой. К смеси по каплям добавляют хлорную воду. После добавления каждой капли тщательно перемешивают смесь. Слой органического растворителя в присутствии бромид-ионов сначала окрашивается в соломенно-желтый цвет, а при дальнейшем добавлении хлорной воды обесцвечивается.

§ 94. Характерные реакции на ион I^-

Ион I^- — анион иодистоводородной кислоты HI , представляющий собой раствор иодистого водорода в воде. Иодистоводородная кислота — сильная кислота и сильный восстановитель, соли ее называются иодидами. Все они, за исключением AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 , BiI_3 и CuI , растворимы в воде. Ион I^- — бесцветен.

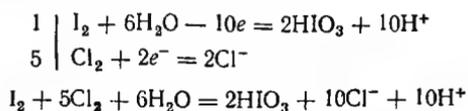
1. Хлорная вода окисляет иодид-ион до элементарного иода:



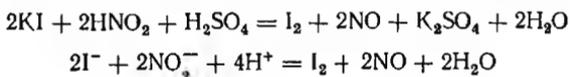
Выделяющийся иод можно обнаружить при помощи крахмала (синее окрашивание) или взбалтывая раствор с органическим растворителем, приобретающим в присутствии I_2 красно-фиолетовую окраску.

Выполнение реакции. 1. К капле исследуемого раствора прибавляют 0,5 мл раствора крахмала и 1—2 капли хлорной воды. Смесь взбалтывают. В присутствии иодид-ионов раствор окрашивается в синий цвет.

2. К капле исследуемого раствора прибавляют 0,5 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , 0,5 мл бензола (или любого другого органического растворителя) и 2—3 капли хлорной воды. Смесь энергично взбалтывают и дают ей отстояться. Слой органического растворителя в присутствии иодид-ионов окрашивается в красно-фиолетовый цвет. В избытке хлорной воды окраска исчезнет, так как свободный иод окисляется до иодноватой кислоты HIO_3 :



2. Нитрит калия или натрия в кислых растворах окисляет иодид-ион до элементарного иода (в отличие от ионов хлора и брома):

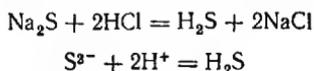


Выполнение реакции. К 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1—2 капли 2 н. раствора H_2SO_4 , 2—3 капли раствора крахмала и 1—2 капли раствора KNO_2 или NaNO_2 . В присутствии иодид-ионов раствор окрашивается в синий цвет.

§ 95. Характерные реакции на ион S^{2-}

Ион S^{2-} — анион сероводородной кислоты, представляющий собой раствор сероводорода в воде. Сероводородная кислота — слабая кислота и сильный восстановитель. Ион S^{2-} бесцветен. Нормальные соли сероводородной кислоты называются сульфидами, кислые соли — гидросульфидами. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов и аммония растворимы в воде, другие сульфиды в воде нерастворимы.

1. Соляная кислота и другие разбавленные кислоты при взаимодействии с растворимыми сульфидами и некоторыми нерастворимыми сульфидами выделяют сероводород:



который можно обнаружить по запаху и почернению бумаги, пропитанной раствором соли свинца, или по окрашиванию в оранжевый цвет бумаги, смоченной раствором соли сурьмы.

Выполнение реакции. Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором ацетата свинца или хлорида сурьмы. К 2—3 каплям анализируемого раствора добавляют 3—4 мл 2 н. раствора HCl . Пробирку накрывают полоской фильтровальной бумаги и слегка нагревают. В присутствии сульфид-ионов бумага чернеет, если она смочена раствором соли свинца, и окрашивается в оранжевый цвет, если она смочена раствором соли сурьмы.

2. **Нитропруссид натрия** $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ в присутствии сульфид-ионов в щелочном растворе вызывает красно-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{2-}$. Присутствие ионов SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_4^{2-} не мешает реакции.

Выполнение реакции. На капельную пластину помещают каплю анализируемого раствора, каплю 2 н. раствора едкой щелочи и каплю 1%-ного раствора нитропруссид натрия. В присутствии сульфид-ионов смесь окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

В табл. 11 приведены реакции анионов первой аналитической группы.

Таблица 11
Реакции анионов первой аналитической группы

Реактив	Ионы			
	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}
Нитрат серебра в присутствии HNO_3 Обработка полученных солей серебра раствором NH_4OH Обработка полученных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Хлорная вода в присутствии органического растворителя Сильные окислители (KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) Нитрит натрия или калия Растворимые соли свинца	Белый осадок AgCl Растворяется с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ Растворяется $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{CO}_3$ — — — —	Бледно-желтый осадок AgBr Слегка растворим с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ Не растворяется Соломенно-желтая окраска Выделяют Br_2 — —	Желтый осадок AgI Не растворяется Не растворяется Красно-фиолетовая окраска Выделяют I_2 Выделяет I_2 Желтый кристаллический осадок PbI_2 , растворимый в горячей воде —	Черный осадок Ag_2S Не растворяется Не растворяется — Выделяют серу — Черный осадок PbS $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, фиолетовая окраска
Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	—	—	—	—

§ 96. Анализ смеси анионов первой группы

1. **Открытие анионов первой группы.** К 3—5 каплям анализируемого раствора добавляют 2—3 мл 2 н. раствора HNO_3 и по каплям 0,1 н. раствор AgNO_3 . Если осадок не образуется, значит анионы первой группы отсутствуют, если осадок выпадает — анионы первой

группы присутствуют. При этом осадок в присутствии ионов S^{2-} окрашивается в черный цвет, в присутствии ионов I^- — в желтый, в присутствии ионов Br^- — светло-желтый и в присутствии ионов Cl^- — в белый.

Растворимость AgI значительно меньше растворимости $AgBr$ и $AgCl$, поэтому при постепенном добавлении раствора $AgNO_3$ к раствору, содержащему Cl^- , Br^- и I^- сначала выпадает осадок AgI желтого, затем $AgBr$ светло-желтого и $AgCl$ белого цвета.

2. Предварительные испытания. 1. На иодкрахмальную бумагу наносят каплю 2 н. раствора HCl , каплю раствора KNO_2 и каплю анализируемого раствора. Посинение бумаги указывает на присутствие иодид-ионов.

2. Фильтровальную бумагу смачивают щелочным раствором соли свинца* и наносят на нее каплю анализируемого раствора. Почернение бумаги указывает на присутствие сульфид-ионов.

3. Открытие сульфид ионов (см. § 95).

4. Открытие иодид-ионов (см. § 94).

5. Открытие бромид-ионов. К 1 мл анализируемого раствора добавляют 1 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , 2 мл бензола (или другого органического растворителя) и несколько капель хлорной воды. Смесь сильно встряхивают. В присутствии ионов I^- в анализируемом растворе нет, в присутствии бромид-ионов слой бензола окрасится в соломенно-желтый цвет. Если в анализируемом растворе нет ни I^- , ни Br^- , слой бензола остается бесцветным.

Если при добавлении хлорной воды к анализируемому раствору бензол окрасится в красно-фиолетовый цвет, то для обнаружения Br^- постепенно продолжают добавлять хлорную воду, энергично встряхивая смесь, пока слой бензола не окрасится в желтый цвет (при наличии ионов Br^-) или не обесцветится (если Br^- нет).

Этой реакции мешают ионы SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, так как эти более сильные восстановители, чем I^- и Br^- , окисляются хлорной водой раньше I^- и Br^- . Поэтому фиолетовое или желтое окрашивание, обусловленное ионами I^- или Br^- , не появляется. В присутствии ионов SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ сначала добавляют 1 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и несколько капель H_2O_2 , а затем хлорную воду.

6. Открытие хлорид-ионов. 1. Если ионов Br^- , I^- и S^{2-} в растворе нет, то ионы Cl^- обнаруживают следующим образом. К 3—5 каплям анализируемого раствора приливают 3—5 капель раствора $AgNO_3$ и 1 мл 6 н. раствора HNO_3 . Смесь нагревают до кипения и центрифугируют. Осадок промывают 2—3 раза горячей водой и обрабатывают NH_4OH . К прозрачному аммиачному раствору добавляют 2 н. HNO_3 до кислой реакции (проба на лакмус). Выпадение осадка белого цвета указывает на присутствие ионов Cl^- .

* К $Pb(CH_3COO)_2$ прибавляют избыток $NaOH$ до растворения выпавшего вначале осадка. Этим раствором смачивают фильтровальную бумагу.

2. В присутствии Br^- и I^- ионы Cl^- открываются следующим образом. К 1 мл анализируемого раствора прибавляют 2 мл 6 н. раствора HNO_3 и 1 мл раствора AgNO_3 . Смесь взбалтывают, помещают в кипящую водяную баню и через несколько минут центрифугируют. Проверяют полноту осаждения галогенидов серебра, для этого к центрифугату прибавляют 1—2 капли 0,1 н. раствора AgNO_3 . При полном осаждении не появляется даже небольшой мути.

Убедившись в полноте осаждения галогенидов серебра, смесь центрифугируют и отбрасывают центрифугат. Осадок промывают горячей водой до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать осадок с HCl (удаление из осадка ионов Ag^+). Осадок переносят в пробирку. Добавляют 2—3 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 3—5 мл водного раствора аммиака (1:1). В этой смеси AgCl растворяется, а AgI и AgBr не растворяются. Смесь энергично встряхивают 1 мин и центрифугируют. Центрифугат делят на две части. К одной части добавляют 2 н. раствор HNO_3 до кислой реакции (проба на лакмус); появление белой мути служит признаком присутствия ионов Cl^- . К другой части добавляют 3—5 капель раствора KI ; появление осадка желтого цвета или мути указывает на присутствие ионов Cl^- , так как AgI значительно менее растворим, чем AgCl , и I^- осаждает Ag^+ из комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Глава XXII. ВТОРАЯ ГРУППА АНИОНОВ (CO_3^{2-} , BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-})

Анионы второй аналитической группы образуют осадки с BaCl_2 и AgNO_3 , растворимые в HNO_3 . Исключение составляет сульфат-ион SO_4^{2-} , который в разбавленных растворах с AgNO_3 осадка не образует, а с BaCl_2 дает осадок, нерастворимый в HNO_3 .

Ионы SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ являются восстановителями SO_4^{2-} (в концентрированной H_2SO_4), CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — окислителями*.

§ 97. Общие реакции анионов второй группы

Для изучения общих реакций следует в каждом опыте брать по 3—5 капель анализируемых растворов соответствующих натриевых или калиевых солей.

1. Хлорид бария при взаимодействии с солями анионов второй группы дает осадки белого цвета, за исключением BaCrO_4 , который окрашен в желтый цвет. Все осадки, кроме BaSO_4 , растворимы в азотной кислоте.

Выполнение реакции. К помещенным в отдельные пробирки растворам солей Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

* Химико-аналитические свойства CrO_4^{2-} -анионов рассмотрены при изучении катионов.

Na_2HPO_4 и Na_2SiO_3 добавляют по 2—3 капли раствора хлорида бария. Во всех пробирках выпадают белые осадки. Осадок $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ образуется лишь в концентрированных растворах. Осадок BaS_2O_3 образуется только в избытке BaCl_2 . Каждый из полученных осадков обрабатывают азотной кислотой. Все осадки, за исключением BaSO_4 , растворяются.

2. Нитрат серебра дает осадки с солями всех анионов второй группы. Осадок сульфата серебра образуется только при взаимодействии концентрированных растворов AgNO_3 и растворимых сульфатов. Соли серебра всех анионов этой группы растворимы в HNO_3 . Исключение составляет $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который при действии HNO_3 переходит в Ag_2S (с. 186).

Осадки Ag_2CO_3 , AgBO_2 , Ag_2SO_4 , Ag_2SO_3 — белого, Ag_3PO_4 , Ag_2SiO_3 — светло-желтого цвета. Тиосульфат серебра $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — осадок белого цвета, весьма неустойчив: он быстро желтеет, затем становится коричневым и, наконец, черным вследствие образования Ag_2S .

Выполнение реакции. В отдельные пробирки помещают по 2—3 капли натриевых солей анионов второй группы и добавляют по 2—3 капли AgNO_3 . В тетради отмечают цвет каждого из выпавших осадков. Осадки обрабатывают 2 н. раствором HNO_3 . Все они растворимы в HNO_3 , за исключением осадка тиосульфата серебра.

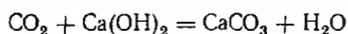
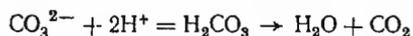
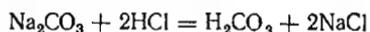
3. Минеральные кислоты разлагают карбонаты, сульфиты и тиосульфаты. При этом выделяются соответственно CO_2 , SO_2 и S . Карбонаты разлагаются даже уксусной кислотой.

Выполнение реакции. К 2—3 каплям растворов солей угольной, сернистой и серноватистой кислот, помещенным в отдельные пробирки, добавляют по 2—3 капли 2 н. раствора HCl . Во всех пробирках выделяется газ.

§ 98. Характерная реакция на ион CO_3^{2-}

Ион CO_3^{2-} — анион угольной кислоты H_2CO_3 , которая существует только в водном растворе. Угольная кислота относится к слабым кислотам, нормальные ее соли называются карбонатами, кислые — гидрокарбонатами. Растворимы в воде только карбонаты щелочных металлов и аммония. Нерастворимые в воде карбонаты растворяются в уксусной и минеральных кислотах.

Разбавленные кислоты, в том числе уксусная, разлагают все карбонаты, выделяя CO_2 , которую можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды:



Выполнение реакции. Собирают прибор, изображенный на рис. 23. Капилляр пипетки заполняют известковой или барито-

вой водой. В пробирку прибора помещают 5—8 капель исследуемого раствора и 5—8 капель 2 н. раствора HCl. Пробирку быстро, но неплотно закрывают пробкой со вставленной в нее пипеткой. Пробирку погружают в кипящую водяную баню. В присутствии CO_3^{2-} раствор в капилляре мутнеет. При продолжительном действии оксида углерода (IV) на раствор в капилляре муть исчезает, так как образуется гидрокарбонат щелочноземельного металла, растворимый в воде:



Соли сернистой и сероватистой кислот при взаимодействии с минеральными кислотами выделяют сернистый ангидрид, который, так же как и оксид углерода (IV), дает с известковой или баритовой водой муть вследствие образования нерастворимых солей BaSO_3 и BaS_2O_3 . Поэтому для открытия CO_3^{2-} в присутствии SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в раствор предварительно добавляют 1—2 капли перекиси водорода и кипятят 2—3 мин, чтобы ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окислились до ионов SO_4^{2-} .



Рис. 23. Прибор с капилляром для обнаруживания газов

§ 99. Характерная реакция на ионы BO_2^-

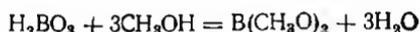
Свободная борная кислота (ортоборная) H_3BO_3 — твердое кристаллическое вещество белого цвета, довольно хорошо растворимое в воде. Она принадлежит к числу самых слабых кислот. Соли ее неизвестны. Бораты — это производные метаборной кислоты HBO_2 и тетраборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Важное значение имеет тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, называемый бурой. Тетраборат натрия — соль очень слабой кислоты, водный раствор ее подвергается гидролизу и имеет сильнощелочную реакцию ($\text{pH} \approx 11$):



В воде растворимы только бораты щелочных металлов.

1. Спирт и концентрированная серная кислота при взаимодействии с сухими солями борной кислоты образуют борный эфир, который окрашивает пламя горящего спирта в характерный зеленый цвет.

При использовании для этой реакции метилового спирта образуется летучий борнометиловый эфир $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$:



Аналогично протекает реакция с этиловым спиртом. Обнаружению борат-ионов по этой реакции мешает присутствие солей бария, хлорида и бромида меди, которые также окрашивают пламя в зеленый цвет.

Выполнение реакции. (Работу проводят в вытяжном шкафу!) В фарфоровой чашке или тигле упаривают досуха 0,5—1 мл анализируемого раствора. Сухой остаток охлаждают, смачивают 2—3 мл метилового или этилового спирта, прибавляют 2—3 капли концентрированной H_2SO_4 . Смесь перемешивают стеклянной палочкой и поджигают. В присутствии борат-ионов пламя окрашивается в зеленый цвет.

§ 100. Характерная реакция на ион SO_4^{2-}

SO_4^{2-} — анион серной кислоты H_2SO_4 . Серная кислота — сильная кислота, ее соли называются сульфатами. Все сульфаты, кроме сульфатов бария, стронция, кальция, свинца и серебра, хорошо растворимы в воде.

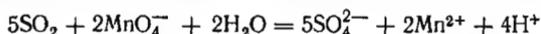
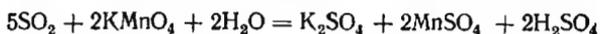
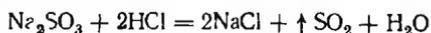
Хлорид бария при взаимодействии с растворами сульфатов образует осадок BaSO_4 белого цвета, нерастворимый в кислотах.

Выполнение реакции. К 3—5 каплям анализируемого раствора добавляют 1 мл 2 н. раствора HNO_3 и 2—3 капли 2 н. раствора BaCl_2 . В присутствии сульфат-ионов образуется белый осадок, который при добавлении новой порции HNO_3 не растворяется.

§ 101. Характерные реакции на ион SO_3^{2-}

SO_3^{2-} — анион сернистой кислоты H_2SO_3 , которая существует только в водном растворе. Сернистая кислота — непрочная кислота средней силы: она разлагается на SO_2 и H_2O . Ее соли называются сульфитами. В воде растворимы лишь сульфиты щелочных металлов и аммония. Сернистая кислота и сульфиты — сильные восстановители и слабые окислители.

1. Разбавленные минеральные кислоты выделяют из растворов любых сульфитов сернистый ангидрид, который обесцвечивает раствор перманганата и иода:

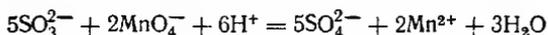
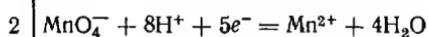
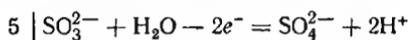
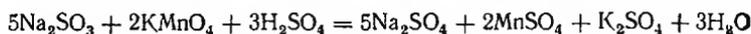
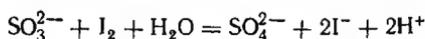
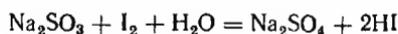


Выполнение реакции. В пробирку прибора (см. рис. 23) помещают 5—8 капель анализируемого раствора и 5—6 капель 2 н. HCl . Капилляр пипетки заполняют разбавленным раствором KMnO_4 (розового цвета). Пробирку слегка нагревают на водяной бане. В присутствии ионов SO_3^{2-} жидкость в капилляре обесцвечивается.

2. Цинк в присутствии соляной кислоты восстанавливает сульфиты до сульфидов. Образующийся ион S^{2-} можно обнаружить по его реакции с Pb^{2+} . Если в анализируемом растворе присутствуют S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, то таким способом сульфиты открыть нельзя.

Выполнение реакции. В пробирку прибора (см. рис. 23) помещают 5—8 капель исследуемого раствора, кусочек цинка и 5—8 капель 2 н. раствора HCl . Капилляр пипетки заполняют раствором $Pb(CH_3COO)_2$. Пробирку нагревают на водяной бане. В присутствии сульфит-ионов жидкость в капилляре чернеет вследствие образования осадка PbS .

3. Иод или бром в водном растворе (бромная, иодная вода) и перманганат калия в кислом растворе окисляют SO_3^{2-} в SO_4^{2-} . Растворы реагентов при этом обесцвечиваются, например:

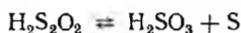


Присутствие восстановителей в растворе мешает обнаружению сульфит-ионов.

Выполнение реакции. К 5—6 каплям анализируемого раствора добавляют 5—8 капель 2 н. раствора H_2SO_4 и по каплям раствор иодной или бромной воды или разбавленный раствор $KMnO_4$. В присутствии SO_3^{2-} эти реактивы обесцвечиваются.

§ 102. Характерные реакции на ион $S_2O_3^{2-}$

$S_2O_3^{2-}$ — анион тиосерной (серноватистой) кислоты $H_2S_2O_3$. Тиосерная кислота неустойчива даже в водных растворах* и разлагается на сернистую кислоту и элементарную серу:

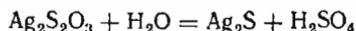


Соли тиосерной кислоты называются тиосульфатами. В воде растворимы тиосульфаты катионов первой, второй и третьей аналитических групп; тиосульфаты группы сероводорода нерастворимы. Исключение составляет хорошо растворимый тиосульфат кадмия и малорастворимый тиосульфат бария. Тиосульфаты — сильные восстановители и слабые окислители.

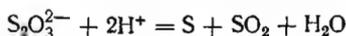
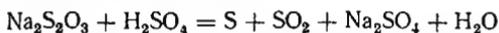
1. Нитрат серебра с растворимыми тиосульфатами образует белый осадок тиосульфата серебра $Ag_2S_2O_3$, который быстро разла-

* В свободном состоянии тиосерная кислота не выделена, она разлагается даже в разбавленных водных растворах.

гается, при этом цвет его сначала становится желтым, затем коричневым и, наконец, черным. Изменение цвета обусловлено переходом белого осадка тиосульфата серебра в черный сульфид серебра:

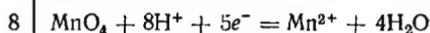
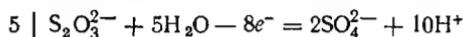
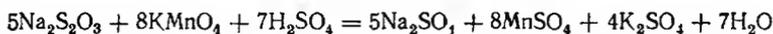
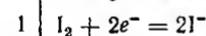
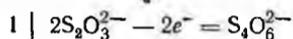
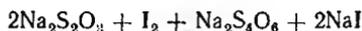


2. Минеральные разбавленные кислоты разлагают тиосульфаты, при этом выделяются сера и SO_2 :



Выполнение реакции. К 3—5 каплям исследуемого раствора добавляют 3—5 капель 2 н. H_2SO_4 . В присутствии $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ выпадает осадок серы бело-желтого цвета.

3. Раствор иода или перманганата, добавленный к раствору тиосульфата, обесцвечивается. При этом $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окисляется иодом до тетраионат-иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, а перманганатом — до сульфат-иона SO_4^{2-} :



Выполнение реакции. К 5—6 каплям исследуемого раствора прибавляют 2—3 капли 2 н. H_2SO_4 и раствор иода или разбавленный раствор KMnO_4 . В присутствии тиосульфат-ионов оба реактива обесцвечиваются. Эту реакцию нельзя использовать для открытия $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, если в растворе присутствуют восстановители.

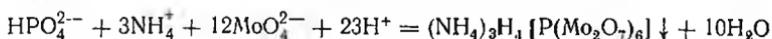
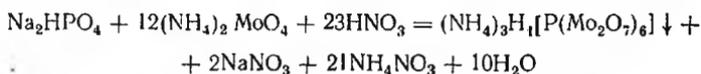
§ 103. Характерные реакции на ион PO_4^{3-}

Фосфат-ион PO_4^{3-} бесцветен. Соответствующая ему фосфорная (ортофосфорная) кислота представляет собой твердое кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухе. Трехосновная фосфорная кислота в водных растворах отщепляет первый ион водорода, как кислота средней силы, второй и третий ионы водорода, как слабая кислота. В воде растворимы только сульфаты щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов, например $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

1. Магнезиальная смесь (водный раствор соли магния, содержащий NH_4Cl и NH_4OH) осаждает PO_4^{3-} -ионы из растворов в виде белого кристаллического осадка MgNH_4PO_4 , легко растворимого в кислотах и нерастворимого в растворе аммиака.

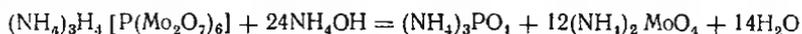
Выполнение реакции. К 5—6 каплям анализируемого раствора добавляют 1 мл 2 н. раствора HCl и 3—5 капель раствора соли магния. Осадок в этих условиях не должен выпадать. Если осадок образуется, добавляют по каплям 2 н. раствор HCl до тех пор, пока осадок не растворится. К прозрачному раствору приливают одну каплю фенолфталеина. По каплям, встряхивая пробирку, приливают 6 н. раствор аммиака, пока раствор не приобретает не исчезающую розовую окраску. В присутствии фосфат-ионов выпадает белый кристаллический осадок.

2. Молибденовая жидкость, т. е. раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте, образует с ионами PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок фосфорномолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$:



Фосфорномолибдат аммония является аммонийной солью фосфорномолибденовой кислоты $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

Осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ легко растворяется в едких щелочах и в аммиаке и не растворяется в азотной кислоте. Растворение осадка в аммиаке:



При выполнении реакции надо действовать избытком реактива, так как осадок фосфорномолибдата аммония растворим в Na_2HPO_4 .

Выполнение реакции. К 1 мл молибденовой жидкости, предварительно нагретой на водяной бане, прибавляют 3—4 капли анализируемого раствора и несколько кристаллов NH_4PO_4 . Дают постоять смеси 2—3 мин. В присутствии ионов PO_4^{3-} выпадает желтый осадок.

Нитрат аммония прибавляется для понижения растворимости осадка $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ (влияние одноименного иона).

Выполнению реакции мешают ионы SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} , которые восстанавливают молибден (VI) в так называемую молибденовую синь, т. е. в смесь соединений молибдена с низкой степенью окисления.

§ 104. Характерные реакции на ион SiO_3^{2-}

SiO_3^{2-} — анион кремниевой (метакремниевой) кислоты H_2SiO_3 . Кремниевая кислота — слабая кислота, практически нерастворимая в воде. В технике высушенная кремниевая кислота называется силикагелем.

Реакции анионов второй группы

Реактив	Ионы						
	CO_3^{2-}	VO_2^-	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
Хлорид бария BaCl_2	Белый осадок BaCO_3	Белый осадок $\text{Ba}(\text{VO}_2)_2$	Белый осадок BaSO_4	Белый осадок BaSO_3	Белый осадок BaS_2O_3	Белый осадок BaHPO_4	Белый осадок BaSiO_3
Отношение бариевых солей к HNO_3	Растворяется с выделением CO_2	Растворяется	Не растворяется	Растворяется с выделением SO_2	Растворяется с выделением $\text{SO}_2 + \text{S}$	Растворяется	Разлагается с выделением H_2SiO_3
Нитрат серебра AgNO_3	Белый осадок Ag_2CO_3	Белый осадок AgVO_2	Белый осадок в концентрированном растворе CaSO_4	Белый осадок Ag_2SO_3	Белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, переходящий в черный осадок Ag_2S	Светло-желтый осадок Ag_3PO_4	Светло-желтый осадок Ag_2SiO_3
Отношение серебряных солей к HNO_3	Растворяется с выделением CO_2	Растворяется	Растворяется	Растворяется с выделением SO_2	Растворяется с выделением $\text{SO}_2 + \text{S}$	Растворяется	Разлагается с выделением H_2SiO_3
Окислители KMnO_4 или H_2O_2	—	—	—	Обесцвечивается	Обесцвечивается	—	—
Кислоты	Выделяется CO_2	—	—	Выделяется SO_2	Выделяется $\text{SO}_2 + \text{S}$	—	Выделяется осадок H_2SiO_3

В воде растворяются только силикаты K_2SiO_2 и Na_2SiO_3 , называемые растворимым стеклом.

1. Минеральные разбавленные кислоты выделяют из растворов силикатов щелочных металлов осадок кремниевой кислоты.

Выполнение реакции. К 1—2 мл анализируемого раствора добавляют 1 каплю фенолфталеина (раствор розовеет) и по каплям 2 н. раствор минеральной кислоты. После добавления каждой капли кислоты смесь тщательно взбалтывают. Кислоту добавляют до тех пор, пока не исчезнет окраска раствора. В присутствии силикат-ионов выпадает студенистый осадок кремниевой кислоты.

2. Хлорид аммония при нагревании с раствором силиката выделяет осадок кремниевой кислоты.

Выполнение реакции. К 1—2 мл анализируемого раствора добавляют 1—2 мл 2 н. раствора NH_4Cl . Смесь нагревают до кипения. В присутствии силикат-ионов выпадает осадок кремниевой кислоты.

В табл. 12 приведены реакции анионов второй группы.

§ 105. Анализ смеси анионов второй группы

1. Открытие анионов второй группы и сульфат-иона SO_4^{2-} . К 3—5 каплям анализируемого раствора ($pH \approx 7-9$) * прибавляют 6—8 капель 2 н. раствора $BaCl_2$. Образование осадка указывает на присутствие анионов второй группы **. Смесь центрифугируют, осадок обрабатывают 2 н. раствором HNO_3 . Если осадок растворится, SO_4^{2-} в анализируемом растворе отсутствует. Если же осадок не растворится, значит образовался осадок $BaSO_4$, т. е. в исходном растворе присутствовал сульфат-ион.

2. Открытие тиосульфат-ионов $S_2O_3^{2-}$ (см. § 102).

3. Открытие сульфит-ионов в отсутствие тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$. К 5—8 каплям анализируемого раствора добавляют 1—2 мл 2 н. раствора HCl и 8—10 капель 2 н. раствора $BaCl_2$. Если выпадает осадок, смесь центрифугируют и отделяют осадок от раствора. К прозрачному центрифугату добавляют 5—8 капель H_2O_2 . Выпадение белого осадка указывает на присутствие ионов SO_3^{2-} .

4. Открытие сульфит-ионов SO_3^{2-} в присутствии тиосульфат-ионов $S_2O_3^{2-}$. К 5—8 каплям анализируемого раствора добавляют 5—6 капель 2 н. раствора $Sr(NO_3)_2$. Смесь центрифугируют, осадок промывают горячей водой и обрабатывают 1—2 каплями 0,1 н. раствора иода. Исчезновение окраски, принадлежащей иоду, указывает на присутствие SO_3^{2-} .

5. Открытие карбонат-ионов CO_3^{2-} (см. § 98).

6. Открытие фосфат-ионов PO_4^{3-} (см. § 103).

* Кислые растворы нейтрализуют $Ba(OH)_2$.

** Если осадок не образуется, анионы $S_2O_3^{2-}$ и VO_2^- все же могут присутствовать, так как они осаждаются ионами Ba^{2+} только из концентрированных растворов.

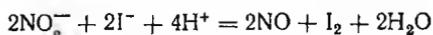
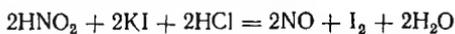
7. Открытие хромат-ионов CrO_4^{2-} (см. § 71).
8. Открытие борат-ионов BO_2^- (см. § 99).
9. Открытие силикат-ионов SiO_3^{2-} (см. § 104).

Глава XXIII. ТРЕТЬЯ ГРУППА АНИОНОВ (NO_3^- , NO_2^-)

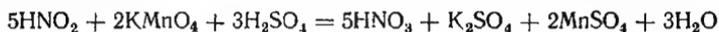
Анионы третьей группы не дают осадков ни с AgNO_3 , ни с BaCl_2 . В настоящем пособии из анионов третьей группы рассмотрены нитрат-ион NO_3^- и нитрит-ион NO_2^- .

Нитрат-иону NO_3^- соответствует азотная кислота, нитрит-иону NO_2^- — азотистая. Азотная кислота принадлежит к самым сильным минеральным кислотам, азотистая — к слабым.

Азотная кислота, особенно концентрированная, — сильный окислитель. Азотистая кислота может быть и окислителем и восстановителем. Так, она окисляет иодид-ионы:



и восстанавливает сильные окислители, например перманганат:



Соли азотной кислоты называются нитратами или азотнокислыми солями, соли азотистой кислоты — нитритами или азотисто-кислыми солями. Все нитраты и нитриты, за исключением основных нитратов висмута, сурьмы и ртути, хорошо растворимы в воде. Из нитритов малорастворим нитрит серебра AgNO_2 .

§ 106. Характерные реакции на ионы NO_3^- , NO_2^-

1. Дифениламин с NO_3^- -ионами дает интенсивное васильково-синее окрашивание. Эта реакция весьма чувствительна, но не специфична, так как такое же окрашивание дают и другие окислители, например нитриты, хроматы, перманганаты.

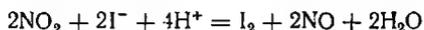
Выполнение реакции. В небольшую фарфоровую чашку или на капельную пластинку помещают один кристалл дифениламина и 1 мл химически чистой концентрированной H_2SO_4 . Сюда же осторожно приливают из капилляра 1—2 капли анализируемого раствора. В присутствии нитратов или других окислителей смесь окрасится в интенсивный васильково-синий цвет.

2. Смесь сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина (реактив Грисса) в присутствии следов нитрит-ионов дает вишнево-красное окрашивание.

Выполнение реакции. Пробирку споласкивают, анализируемым раствором. Добавляют в нее 3—5 мл дистиллированной воды и по 2—3 капли раствора сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина (реактив Грисса, см. приложение 6). В присутствии не-

большого количества нитрит-ионов появится вишнево-красное окрашивание.

3. Иодид калия в слабокислых растворах окисляется нитрит-ионом до элементарного иода:



Окислители должны отсутствовать, а присутствие NO_3^- не мешает этой реакции.

Выполнение реакции. На полоску фильтровальной бумаги наносят по 1 капле раствора крахмала, 2 н. раствора CH_3COOH и 0,1 н. раствора KI ; при этом не должно быть синего окрашивания. Появление синего кольца или пятна на фильтровальной бумаге после добавления капли анализируемого раствора — признак присутствия нитрит-ионов.

В табл. 13 приведены реакции анионов третьей аналитической группы.

Таблица 13

Реакции анионов третьей аналитической группы

Реактив	Ионы	
	NO_3^-	NO_2^-
Нитрат серебра AgNO_3	Нет осадка	Нет осадка
Хлорид бария BaCl_2	То же	То же
Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	Васильково-синее окрашивание	Васильково-синее окрашивание
Реактив Грисса	—	Вишнево-красная окраска
Иодид калия в кислом растворе	—	Выделение I_2

§ 107. Анализ смеси анионов третьей группы

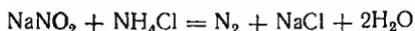
Анионы третьей группы не имеют общего осадителя, их открывают дробными реакциями.

1. Открытие нитрит-ионов NO_2^- (см. § 106).

2. Открытие нитрат-ионов NO_3^- в отсутствие нитрит-ионов NO_2^- и других окислителей (см. § 106).

3. Открытие нитрат-ионов NO_3^- в присутствии нитрит-ионов NO_2^- и в отсутствие других окислителей.

Анион NO_2^- имеет много общих реакций с ионом NO_3^- , поэтому ионы NO_2^- удаляют перед открытием ионов NO_3^- . 1. Достигается это нагреванием раствора нитрита с твердым хлоридом или сульфатом аммония. При этом нитрит разлагается и выделяет N_2 :



Выполнение реакции. К 3—5 каплям анализируемого раствора прибавляют твердый хлорид или сульфат аммония до насыщения. Нагревают смесь на водяной бане в течение 3—5 мин,

пробуют полноту удаления иона NO_2^- реактивом Грисса (с. 190).

2. К 1 мл воды добавляют 5—6 капель анализируемого раствора и постепенно вводят небольшое количество порошка амидосульфоновой кислоты. После добавления каждой порции кислоты энергично встряхивают пробирку. Амидосульфоновую кислоту добавляют до тех пор, пока не прекратится выделение газа (N_2). После того как нитрит будет полностью переведен в N_2 , открывают NO_3^- — дифениламином (см. с. 190).

Вопросы

1. Назвать характерные реакции для каждой группы анионов.
2. Какие анионы являются окислителями и какие восстановителями?
3. Как обнаружить в анализируемом растворе восстановитель?
4. Как обнаружить в анализируемом растворе окислитель?
5. Как открыть ионы Cl^- в отсутствие ионов Br^- и I^- и в их присутствии?

Глава XXIV. СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ

§ 108. Предварительные испытания

1. **Определение pH анализируемого раствора.** Нанести на индикаторную бумагу 2—3 капли анализируемого раствора. По окраске приблизительно определяют значение pH раствора. Если анализируемый раствор имеет высокую кислотность (pH равен или меньше 2), в нем не могут присутствовать анионы летучих кислот.

2. **Проверка присутствия ионов летучих кислот.** К 2—3 мл анализируемого раствора или к 0,25 г сухого вещества, взятого в виде измельченного порошка, приливают 2—3 мл 2 н. раствора HCl . Смесь взбалтывают и слегка нагревают. Если при этом выделяется газ, то в анализируемой смеси возможно присутствие ионов CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и NO_2^- .

Обратите внимание на цвет и запах выделяющихся газов; выделение бурого газа (NO_2) служит признаком ионов NO_2^- ; запах тухлых яиц (H_2S) свидетельствует о присутствии ионов S^{2-} ; резкий специфический запах (SO_2) указывает на присутствие в смеси SO_3^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Если добавление раствора HCl к анализируемому раствору, не содержащему катионов подгруппы серебра, вызывает появление осадка или мути, это указывает на присутствие $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или SiO_3^{2-} (хотя последний может и не давать осадка).

3. **Открытие карбонат-ионов CO_3^{2-}** (см. § 98).

4. **Проба на присутствие ионов тяжелых металлов.** К 5—8 каплям исследуемого раствора прибавляют 0,5 мл раствора NH_4Cl , 2 н. раствора NH_4OH до щелочной реакции (проба на лакмус). В полученную смесь пропускают H_2S . Выпадение окрашенного осадка указывает на присутствие тяжелых металлов. Если они есть, удалите их проводят, осаждая карбонатом (обычно Na_2CO_3).

5. Отделение катионов тяжелых металлов*. Получение «содовой вытяжки». К 3—5 мл исследуемого раствора или к 1—2 г сухого вещества добавляют 3—5 мл раствора Na_2CO_3 . Осторожно кипятят смесь, помешивая стеклянной палочкой 3—5 мин и добавляя по мере испарения жидкости дистиллированную воду. Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием и сохраняют для анализа на анионы, которые не перешли в раствор. Полученный раствор, не содержащий катионов тяжелых металлов, используют для открытия анионов.

6. Проба на присутствие окислителей. К 1 мл раствора, не содержащего катионов тяжелых металлов, добавляют 2 н. раствор HCl до кислой реакции (проба на лакмус), 0,5 мл раствора крахмала и 0,5 мл 2 н. раствора KI . Посинение раствора указывает на присутствие окислителей (NO_2^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и AsO_4^{3-}) и отсутствие восстановителей**.

7. Проба на присутствие восстановителей. К 1 мл раствора, не содержащего катионов тяжелых металлов, добавляют 2 н. раствор HCl до кислой реакции (проба на лакмус) и по каплям вводят 0,1 н. раствор иода. За изменением цвета раствора наблюдают, добавляя реактив. Обесцвечивание иода — признак присутствия восстановителей (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) и отсутствие окислителей.

8. Проба на присутствие анионов первой аналитической группы. К 1 мл раствора, не содержащего катионов тяжелых металлов, добавляют 1 мл 6 н. раствора HNO_3 и 1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 . Выпадение осадка солей серебра, не растворяющегося при дальнейшем добавлении HNO_3 , указывает на присутствие анионов первой группы. Если образуется осадок белого цвета, постепенно чернеющий, это указывает на присутствие ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

9. Проба на присутствие анионов второй аналитической группы. К 1 мл раствора, не содержащего катионов тяжелых металлов, добавляют 1 мл воды, и по каплям 2 н. раствор CH_3COOH до кислой реакции (проба на лакмус). Затем вводят еще 0,5 мл 2 н. раствора CH_3COOH . Раствор кипятят 2—3 мин до полного удаления CO_2 , охлаждают и добавляют 0,5 мл 2 н. раствора BaCl_2 . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов второй группы.

§ 109. Открытие анионов

При систематическом анализе анионов рекомендуется не проводить характерных реакций на анионы, отсутствие которых было ранее установлено.

1. Открытие нитрит-ионов NO_2^- (с. 190).

2. Открытие нитрат-ионов NO_3^- (с. 190).

Остальные анионы можно открыть из отдельных проб раствора, не содержащего тяжелых металлов.

* Если в анализируемом веществе присутствуют лишь щелочные металлы, анализ анионов можно проводить непосредственно в исходном растворе.

** Предварительно проверяют чистоту раствора KI ; он не должен синеть при добавлении к нему смеси крахмала и HCl .

3. Открытие анионов первой аналитической группы (с. 179).

4. Открытие ионов SO_4^{3-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в отсутствие силикат-ионов SiO_3^{2-} . К 2 мл раствора прибавляют 2 н. раствор HCl до кислой реакции. Смесь кипятят. Если осадок не выпадает, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ отсутствует. К этой же смеси добавляют 2 н. раствор BaCl_2 . Если выпадает осадок, нерастворимый в 6 н. HNO_3 , SO_4^{2-} присутствует.

5. Открытие сульфид-ионов S^{2-} (см. § 95).

6. Открытие сульфит-ионов SO_3^{2-} . К 1 мл анализируемого раствора добавляют 1 мл раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. В осадок выпадает SrSO_4 и SrSO_3 . Осадок отделяют фильтрованием или центрифугированием. Раствор отбрасывают, а осадок хорошо промывают водой. Осадок смачивают 1—2 каплями 0,1 н. раствора иода и 2—3 каплями 2-н. раствора HCl . Исчезновение окраски, вызываемой иодом, — признак присутствия SO_3^{2-} .

7. Открытие фосфат-ионов PO_4^{3-} . К 1 мл анализируемого раствора добавляют 2 н. HNO_3 до кислой реакции и 1 мл раствора молибдата аммония и кипятят раствор 1—2 мин. Выпадение осадка желтого цвета — признак присутствия ионов PO_4^{3-} .

8. Открытие борат-ионов BO_2^- сухим путем (см. § 99).

9. Открытие силикат-ионов в SiO_3^{2-} (см. § 104).

Глава XXV. АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

§ 110. Анализ раствора

1. Предварительные испытания. Отмечают в рабочей тетради цвет и запах раствора. По цвету в ряде случаев можно ориентировочно установить присутствие ионов CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} , Fe^{2+} (с. 149). По запаху можно обнаружить лишь летучие соединения, например NH_3 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_2S .

2. Испытание на окрашивание пламени. Прокаленную чистую платиновую проволоку смачивают анализируемым раствором, прокалывают ее в бесцветном пламени горелки, отмечают окрашивание пламени и по табл. 14 определяют присутствующие катионы.

Таблица 14

Окрашивание пламени солями различных катионов

Окрашивание пламени	Катионы
Фиолетовое, видимое через кобальтовое стекло или индиговую призму	K^+
Интенсивно-желтое, не исчезающее в течение 20—30 с	Na^+
Кирпично-красное	Ca^{2+}
Зеленовато-желтое	Ba^{2+}
Зеленовато-синее	Cu^{2+}

3. Окрашивание перла буры. Получают прозрачный перл буры (или фосфата щелочного металла). Перл смачивают анализируе-

мым раствором. Прокаливают сначала в восстановительном, а затем в окислительном пламени горелки. В табл. 15 указаны цвета окраски перлов в присутствии различных ионов.

Таблица 15

Окрашивание перла солями различных катионов

В восстановительном пламени	В окислительном пламени	Катионы
Бледно-зеленое Красно-коричневое Бесцветное Зеленое	Бледно-зеленое Зеленое Фиолетовое Желтое	Cr^{3+} Cu^{2+} Mn^{2+} Fe^{2+} , Fe^{3+}

4. Действие едкой щелочи часто позволяет открыть присутствие того или иного иона по цвету выпавшего осадка и по растворимости его в избытке едкой щелочи и в растворе аммиака. К 3—5 каплям анализируемого раствора прибавляют по каплям раствор едкой щелочи или аммиака. По цвету выпавшего осадка и способности его растворяться в избытке раствора щелочи и аммиака определяют, какой ион присутствует (табл. 16).

5. Открытие аналитических групп катионов. К 1—2 мл анализируемого раствора добавляют 1 мл 2 н. раствора HCl . Выпадение белого осадка служит признаком присутствия катионов подгруппы серебра. Осадок отделяют центрифугированием и в прозрачный раствор пропускают сероводород до полного осаждения. Выпадение осадка сульфидов указывает на присутствие катионов четвертой и пятой аналитических групп. По цвету осадка ориентировочно устанавливают присутствие тех или иных катионов указанных групп (с. 164). Осадок отделяют от прозрачного раствора. Раствор нейтрализуют раствором аммиака до слабощелочной реакции. Прибавляют раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Выпадение осадка гидроксидов или сульфидов — признак наличия катионов третьей группы.

По цвету осадка (с. 135) предварительно определяют присутствие тех или иных катионов третьей группы. Отделяют осадок от раствора. Убеждаются в полноте осаждения катионов третьей группы. Прозрачный раствор подкисляют соляной кислотой до кислой реакции. Раствор кипятят для удаления H_2S . Оставшийся раствор выпаривают досуха, остаток прокаливают для удаления солей аммония (до прекращения выделения белого дыма). К сухому остатку добавляют 1—2 мл воды, 1 мл раствора NH_4Cl и 2 н. раствора NH_4OH до щелочной реакции. Смесь нагревают до кипения и добавляют в нее 2 н. раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Выпадение осадка карбонатов указывает на присутствие катионов второй аналитической группы.

Если при групповом анализе катионов обнаружена только одна группа, отделяют катионы этой группы групповым реактивом. Оса-

Действие едкой щелочи на исследуемый раствор

Цвет осадка	Растворимость осадка в избытке щелочи	Растворимость осадка в растворе аммиака	Катион
Белый	Растворим	Растворим	Zn^{2+}
»	»	Нерастворим	Pb^{2+} , Al^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}
»	Нерастворим	»	Mg^{2+} , Bi^{3+}
Белый, на воздухе буреет	»	»	Mn^{2+}
То же	»	»	Fe^{2+}
Красно-бурый	»	»	Fe^{3+}
Бледно-зеленый	»	Растворим, образуются раствор синего цвета	Cu^{2+}
Серо-зеленый	Растворяется на холоду, при нагревании снова выпадает	Почти нерастворим	Cr^{3+}
Желтый	Нерастворим	Нерастворим	Hg^{2+}
Черно-коричневый	»	Растворим	Ag^+
Черный	»	Нерастворим	Hg_2^{2+}
Нет осадка	—	—	Катионы щелочных и щелочноземельных металлов и аммония

док отделяют центрифугированием и в осадке открывают катионы соответствующей группы. Если обнаружено несколько групп, то анализ следует вести в соответствии со схемой анализа смесей, содержащих соли катионов всех пяти групп. Если же исследуемое вещество содержит только одну соль, то, определив группу, к которой относится катион анализируемой соли, проводят в отдельных пробах раствора характерные реакции на катионы данной группы. Характеристика осадков, образуемых катионами и некоторыми реактивами, приведена в табл. 17.

6. Открытие окислителей и восстановителей (с. 193).

7. Открытие летучих кислот (с. 192).

8. Анализ анионов. Если кроме катионов щелочных и щелочноземельных металлов в исследуемом веществе найдены другие катионы, то для анализа на анионы готовят «содовую вытяжку» (с. 193).

К 3—5 мл анализируемой пробы или содовой вытяжки прибавляют 1 мл 6 н. раствора HNO_3 и 0,5 мл 0,1 н. раствора $AgNO_3$. Если при этом образуется осадок, растворяющийся в 6 н. HNO_3 , в анализируемом растворе анионы первой аналитической группы отсутствуют; если осадок выпадает и не растворяется в HNO_3 , анионы первой группы присутствуют.

К другой порции анализируемого раствора добавляют (в отсутствие тяжелых металлов) раствор $BaCl_2$. Образование осадка ука-

Действие некоторых реактивов на катионы

Ион	Реактивы и образуемые осадки						
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	H_2S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	KOH или NaOH	NH_4OH	Na_2HPO_4	KI
Na^+	—	—	—	—	—	—	—
K^+	—	—	—	—	—	—	—
NH_4^+	—	—	—	—	—	—	—
Mg^{2+}	Белый	—	—	Белый	Белый, раств. в солях NH_4^+	Белый	—
Ba^{2+}	»	—	—	—	—	»	—
Ca^{2+}	»	—	—	—	—	»	—
Al^{3+}	Белый $\text{Al}(\text{OH})_3$	—	Белый $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидролиз)	Белый, раств. в избытке реактива	Белый	Белый, не раств. в CH_3COOH	—
Cr^{3+}	Серо-зеленый $\text{Cr}(\text{OH})_3$	—	Серо-зеленый $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (гидролиз)	Серо-зеленый, раств. в избытке реактива	Серо-зеленые	Серо-зеленые	—
Fe^{3+}	Бурый	—	Черные	Бурые	Желтый	Желтый	Бурый
Fe^{2+}	Белый	—	»	Белый, переходящий в коричневый	Бледно-зеленый, переходящий в коричневый	Белый, переходящий в бледно-желтый	—
Mn^{2+}	»	—	Розовые	Белые, переходящие в коричневый	Белый	Белый	—
Zn^{2+}	Белый, раств. в избытке реактива	—	Белые	Белые, растворимые в избытке реактива	Белые	Белые	—
Ag^+	То же	—	Черные	Коричневый	Белый, раств. в избытке реактива	Желтые	—
Pb^{2+}	Белый	—	»	Белый, раств. в избытке реактива	Белые	Желтый	Желтый

Ион	Реактивы и образуемые осадки						
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	H_2S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	КОН или NaOH	NH_4OH	Na_2HPO_4	KI
Hg_2^{2+}	Быстро чернеющий				Черные		Зеленый
Hg^{2+}	Желтый	Белый, переходящий в черный	Черный	Желтый	Белые		Оранжевый, раств. в избытке реактива
Cu^{2+}	Зеленый, раств. в избытке реактива		Черные	Голубой	Зеленый, раств. в избытке реактива	Голубой	Белый (CuI)
Bi^{3+}	Белый		Темно-коричневые		Белые		Черный
Sb^{3+}	»		Оранжевые	Белый, раств. в избытке реактива	Белый	—	—
Sn^{2+}	»		Коричневые	То же	»	—	—
Sn^{4+}	»		Желтые	»	»	—	—

зывает, что анионы второй группы присутствуют. Устанавливают, растворяется ли выпавший осадок в 6 н. HNO_3 ; если он не растворяется, значит присутствует сульфат-ион. Если в анализируемом растворе присутствуют тяжелые металлы, раствор BaCl_2 нужно добавлять к 1 мл содовой вытяжки, предварительно подкисленной уксусной кислотой.

Определив группы, к которым относятся анионы анализируемого раствора, проводят характерные реакции на анионы этих групп (с. 193). Характеристика осадков, образуемых анионами и реактивами, приведена в табл. 18.

Таблица 18

Действие групповых реактивов на анионы

Анион	Групповые реактивы	
	BaCl_2	AgNO_3
Cl^-	Осадка нет	Белый осадок
Br^-	То же	Бледно-желтый осадок
I^-	»	Желтый осадок
S^{2-}	»	Черный осадок
SO_3^{2-}	Белый осадок	Белый осадок
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	С избытком BaCl_2 белый осадок	Белый осадок, постепенно чернеющий
SO_4^{2-}	Белый осадок	Нет осадка
PO_4^{3-}	То же	Желтый осадок
NO_2^-	Осадка нет	Осадка нет
NO_3^-	То же	То же
SiO_3^{2-}	Белый осадок	Желтый осадок
CO_3^{2-}	То же	Белый осадок
BO_2^-	С избытком BaCl_2 белый осадок	То же

§ 111. Анализ твердого вещества (неметалла)

Предварительный анализ состоит из следующих этапов: а) рассматривают вещество под лупой или невооруженным глазом; б) измельчают его, если необходимо; в) испытывают на окрашивание пламени; г) растворяют.

1. Оценка однородности. Пробу анализируемого образца распределяют равномерно тонким слоем на листе белой бумаги и рассматривают его при хорошем освещении невооруженным глазом или через лупу. Устанавливают, состоит образец из одного, двух или более веществ. Обращают внимание на форму и цвет отдельных частиц, входящих в состав образца.

2. Измельчение. Хорошо измельченное вещество легче подвергается действию реактивов и растворителей. Поэтому пробу надо

хорошо растереть. Если образец относительно мягкий и хрупкий, его растирают в фарфоровой или стеклянной ступке. Минералы, горные породы и шлаки, обладающие высокой твердостью, сначала разбивают на мелкие куски в металлической ступке, а затем растирают в тонкий порошок в агатовой ступке.

3. Испытание на окрашивание пламени. Небольшое количество твердого вещества, подлежащего анализу, смачивают несколькими каплями концентрированного раствора HCl . Вносят вещество на чистой прокаленной платиновой или нихромовой проволоке в бесцветное пламя горелки и отмечают окрашивание пламени в тетради (с. 194).

4. Растворение. В шесть пробирок насыпают приблизительно по 0,01—0,03 г тонкоизмельченного образца. Прибавляют в первую пробирку 1 мл воды, во вторую — 1 мл 2 н. раствора HCl , в третью — 1 мл концентрированного раствора HCl , в четвертую — 1 мл 2 н. раствора HNO_3 , в пятую — 0,5 мл концентрированной HNO_3 , в шестую — 1 мл 6 н. раствора NaOH или KOH .

Каждую пробирку нагревают на водяной бане 3—5 мин, время от времени взбалтывая ее содержимое. Отмечают, в какой пробирке проба растворяется полностью.

Некоторые вещества не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. К таким веществам относятся большинство силикатов и

Таблица 19

Растворимость некоторых веществ в воде и в разбавленных HCl , HNO_3

Растворимы	Нерастворимы
<i>В воде</i>	
Щелочные и щелочноземельные металлы, их оксиды и гидроксиды почти все соли щелочных металлов и аммония; большинство солей сильных кислот	Металлы, их оксиды и гидроксиды, кроме щелочных и щелочноземельных металлов; сульфиды, фосфаты, карбонаты, силикаты, большинство солей слабых кислот. хлориды, бромиды, иодиды серебра, ртути (I) и свинца, сульфаты бария и свинца; малорастворимые сульфаты серебра, ртути (I) и кальция
<i>В разбавленной соляной кислоте</i>	
Металлы, которые в ряду напряжений стоят до водорода, оксиды и гидроксиды металлов, кроме оксидов и гидроксидов свинца карбонаты, гидрокарбонаты, большинство сульфидов и фосфатов	Соли Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} ; сульфиды PbS , Ag_2S , CuS ; фосфат висмута, большинство силикатов; сульфаты BaSO_4 , PbSO_4 ; оксиды S_2O_6 , SnO_2
<i>В разбавленной азотной кислоте</i>	
Почти все металлы, их оксиды и гидроксиды; соли слабых кислот	Сурьма и олово, их оксиды и соли, которые нерастворимы в воде. BaSO_4 , PbSO_4 , серебряные соли анионов Cl^- , Br^- , I^- и S^{2-}

сульфаты щелочноземельных металлов. Для перевода их в растворимую форму образец сплавляют со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 .

Подобрав соответствующий растворитель, обрабатывают им 0,5 г анализируемого образца и полученный раствор анализируют, как описано в § 108. Если вещество растворено в азотной кислоте или в смеси азотной и соляной кислот, полученный раствор необходимо выпарить досуха под тягой для удаления HNO_3 , которая затем может помешать анализу. Сухой остаток растворяют в воде и анализируют его, как описано в § 108.

Растворение вещества в кислотах сопровождается выделением газов (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO); отмечают в тетради их цвет и запах (табл. 19).

Часть вторая

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Глава XXVI. ПОНЯТИЕ О КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Количественным анализом называется раздел аналитической химии, посвященный определению количественного состава анализируемого вещества. Развитие и совершенствование количественного анализа так же, как и качественного, неразрывно связано с развитием промышленности. Количественное определение состава сырья, топлива, промежуточных и конечных продуктов производства — обязательная составная часть контроля производственных процессов в металлургической, химической и других отраслях промышленности.

Выполняя количественный анализ образца, нужно знать его качественный состав. В зависимости от этого выбирают тот или иной способ количественного определения отдельных составных частей. Например, количественно определять алюминий в каком-либо из его соединений при отсутствии железа можно непосредственным осаждением ионов алюминия гидроксидом аммония. В присутствии же железа количественно определять алюминий значительно сложнее.

При количественных определениях в большинстве случаев используют те же химические реакции, что и при качественном анализе. Например, ионы Cl^- в растворах легко обнаружить по образованию нерастворимого в кислотах осадка AgCl . Этой же реакцией можно пользоваться для количественного определения содержания Cl^- в растворе. Так, если к подкисленному азотной кислотой раствору, содержащему хлорид-ионы, прибавить избыток нитрата серебра, то происходит практически полное осаждение хлорид-ионов в виде AgCl . Зная массу полученного осадка, можно вычислить количество хлорид-ионов в растворе. Такой метод количественного определения называют *гравиметрическим* (весовым) анализом.

Это же определение можно провести и другим путем. К измеренному объему раствора, содержащего ионы Cl^- , добавляют раствор AgNO_3 , концентрация которого известна, до полного осаждения хлорид-ионов. Зная объем раствора AgNO_3 , израсходованного для осаждения, вычисляют количество Cl^- , содержащееся во взятом объеме анализируемого раствора. Такой метод количественного анализа называют *титриметрическим* (объемным) анализом.

Иногда для определения количества некоторых составных частей вещества пользуются цветными реакциями, применяемыми также в качественном анализе. Например, ионы Fe^{3+} образуют с SCN^- комплексное соединение, окрашивающее раствор в красный цвет. Независимо от количества добавленного роданид-иона интенсивность окрашивания раствора зависит от количества железа в растворе. Сравнивая интенсивность окраски нескольких растворов, концентрация которых известна, с интенсивностью окраски анализируемого раствора, определяют концентрацию железа в анализируемом растворе. Такой метод определения называют *колориметрическим* (от color — цвет).

Анализ газов в большинстве случаев основывается на измерении объема определяемого газа или объема газообразных веществ, получающихся из него в результате различных химических реакций. Этот раздел количественного анализа называется *газовым анализом*.

§ 112. Ошибки в количественном анализе

Результат исследуемого вещества в количественном анализе выражают числом, указывающим на содержание отдельных компонентов в исследуемом образце.

Процесс химического анализа состоит из нескольких операций. Так, определяя содержание какого-нибудь компонента методом гравиметрического анализа, надо измельчить образец, взять среднюю пробу, взять аналитическую навеску, растворить ее, получить осадок, отфильтровать его, промыть, высушить, прокалить и взвесить. Как бы тщательно ни выполнялись указанные операции, почти в каждой из них получается некоторая ошибка. Все это сказывается на результате анализа. При оценке конечного результата анализа надо учесть все возможные ошибки и рассчитать, как эти ошибки отражаются на полученном результате. По своему характеру ошибки анализа подразделяются на случайные и систематические.

Случайные и систематические ошибки. Случайные ошибки вызваны несовершенством наших органов чувств (зрение, слух, обоняние) и изменением внешних условий (температура, давление, влажность воздуха); кроме того, случайные ошибки могут зависеть от неудовлетворительного выполнения отдельных операций. Например, при недостаточном или чрезмерном промывании осадка, загрязнении его (соосаждение или адсорбция посторонних веществ), резком повышении температуры муфельной печи, взвешивании недостаточно охлажденного тигля и т. п. Ошибку, вызванную соосаждением, можно значительно снизить путем растворения осадка и вторичного его осаждения. Чтобы избежать ошибки при промывании осадка, следует подобрать соответствующую промывную жидкость. Регулируя температуру при прокаливании, можно устранить улетучивание остатка и т. д. Случайные ошибки выявляются на различных результатах параллельных определений. При тщательной

работе случайные ошибки сводятся к минимуму и могут быть не учтены.

Систематические ошибки вызваны несовершенством прибора и неправильным выбором метода анализа. Например, если при калибровании бюретки (см. с. 253) окажется, что деление объема 16,0 мл соответствует объему 15,9 мл на бюретке, то это является систематической ошибкой. Систематические ошибки должны быть заранее учтены с внесением соответствующих поправок.

Абсолютные и относительные ошибки анализа. Точность результата анализа можно характеризовать разностью между полученным значением (a) и истинным содержанием компонента (b), т. е. $\Delta a = a - b$. Такая ошибка определения называется *абсолютной ошибкой*. Обычно определяют относительную ошибку. Она равна отношению абсолютной ошибки к истинному содержанию данного компонента и, следовательно, вычисляется по формуле $O_{\text{отн}} = \Delta a / b$. Обычно относительная ошибка выражается в процентах

$$O_{\text{отн}} = \Delta a \cdot 100 / b.$$

Например, при определении бария в х. ч. кристаллическом хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено 56,77%. Теоретически содержание бария в х. ч. препарате равно 56,22%. Следовательно, абсолютная ошибка равна $56,77 - 56,22 = 0,55$. Относительная ошибка равна $0,55 \cdot 100 / 56,22 = 0,98\%$. Истинное содержание компонента в исследуемом образце не всегда известно. В этом случае из ряда близких параллельных определений вычисляют среднее арифметическое по формуле

$$c = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{n},$$

где c — среднее арифметическое значение параллельных определений; n — число определений.

Точность вычисления в количественном анализе. Различают числа точные и приближенные. К точным принадлежат числа постоянные. Например, атомная масса одного из изотопов углерода принята равной 12, постоянная Фарадея — 96487 Кл. К точным числам также относят соотношения между различными величинами. Например, 1 л = 1000 мл, 1 г = 1000 мг и т. п.

Приближенное число выражает данную величину с большей или меньшей степенью точности. К приближенным числам относят результаты полученных измерений. Например, взвешивая часовое стекло на технических весах, получили 15,14 г; это значит, что взвешено с точностью $\pm 0,01$ г. Взвешивание этого же стекла на аналитических весах дало 15,1445 г, здесь точность $\pm 0,0001$.

В каждом приближенном числе различают достоверные и недостоверные цифры. Недостоверной является последняя цифра числа; например, измеряя объем раствора мерным цилиндром, получили 20 мл; здесь точность ± 1 мл. Записать этот объем надо 20 мл, а не 20,0 мл, так как в последнем случае точность равна 0,1 мл. Если же этот объем раствора измерить прокалиброванной бюреткой,

то можно получить 20,14 мл, т. е. с точностью 0,01 мл. Точность определяется числом значащих чисел или числом десятичных знаков. Значащими цифрами называется цифра числа, кроме нулей, стоящих слева, и нулей, стоящих справа после запятой. Нули, стоящие в середине числа, являются значащими цифрами. Например, число 14,07 имеет четыре значащих цифры, число 12,00 — две значащие цифры. Приближенные числа обычно округляют, пользуясь следующим правилом: если последняя цифра меньше пяти, то ее отбрасывают, если же она равна или больше пяти, то увеличивают предпоследнюю цифру на единицу.

Вычисления в количественном анализе. При расчетах всегда необходимо учитывать точность, с которой ведут отдельные измерения. Точность конечного результата не может быть больше наименьшей точности отдельных измерений. Отсюда следует: при сложении и вычитании сохраняют в окончательном результате (как и в слагаемых) не больше знаков после запятой, чем их имеется в наименее достоверном числе.

При умножении и делении следует сохранять в конечном результате не более значащих цифр, чем их имеется в наименее достоверном числе.

Например, при вычислении молекулярной массы хлорида рубидия находим в таблице следующее значение: атомная масса рубидия 85,47, хлора 35,453. Так как атомная масса рубидия дана с точностью до второго знака, а хлора с точностью до третьего, то атомную массу хлора берем тоже с точностью до второго знака, т. е. 35,45 г.

Пример. Из навески 0,8711 г сульфата магния получено 0,3940 г пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$. Вычислить содержание магния во взятой навеске.

Решение. Общая формула для расчета процентного содержания магния

$$Mg_{\%} = \frac{m \cdot A_{Mg} \cdot 100}{M_{Mg_2P_2O_7} \cdot q}$$

где m — масса осадка; A_{Mg} — атомная масса магния; M — молекулярная масса $Mg_2P_2O_7$; q — масса навески.

Подставляя численное значение, получаем

$$Mg = \frac{0,3940 \cdot 2 \cdot 24,305 \cdot 100}{222,567 \cdot 0,8711} = 9,88\%$$

Это вычисление можно сделать проще. Наименее достоверным числом в этом случае является масса осадка. В этом числе всего три значащие цифры, поэтому при умножении и делении надо в остальных числах, а также и в окончательном результате оставить три значащие цифры:

$$Mg = \frac{0,394 \cdot 2 \cdot 24,3 \cdot 100}{223 \cdot 0,871} = 9,87\%$$

Для вычисления вполне достаточно пользоваться четырехзначными логарифмами или логарифмической линейкой. Последняя при небольшом навыке дает возможность производить вычисления с достаточной точностью и с большой экономией времени.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ (ВЕСОВОЙ) АНАЛИЗ

Глава XXVII. СУЩНОСТЬ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В гравиметрическом анализе определяемую составную часть образца выделяют из раствора в виде осадка известного химического состава, затем, зная массу полученного осадка, вычисляют количество данной составной части анализируемого вещества.

Часто осадок перед взвешиванием прокаливают, чтобы разложить его и перевести в вещество другого состава, которое почему-либо удобнее взвешивать.

Например, количество железа в растворах определяют, осаждая $\text{Fe}(\text{OH})_3$ раствором аммиака. При прокаливании полученный гидроксид железа теряет воду и превращается в оксид Fe_2O_3 , который и взвешивают. Вследствие этого в гравиметрическом анализе различают две формы вещества: *осаждаемую* и *весовую*. Так, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — осаждаемая форма, а Fe_2O_3 — весовая.

Иногда осаждаемая и весовая формы — одно и то же соединение. Например, Ba^{2+} осаждают из раствора серной кислотой в форме BaSO_4 и взвешивают тоже в форме BaSO_4 . При прокаливании его химический состав не меняется. Однако в большинстве случаев химический состав осаждаемой и весовой форм различен. Вещества в осаждаемой и весовой формах должны отвечать различным требованиям.

Вещество в осаждаемой форме должно:

1) обладать малой растворимостью, т. е. малым значением произведения растворимости;

2) образовывать крупные кристаллы, так как такой осадок не забивает поры фильтра (это способствует быстрому фильтрованию), мало адсорбирует из раствора посторонние вещества и легко отмывается от различных загрязнений. Мелкокристаллические осадки свободно проходят через поры фильтра, что в гравиметрическом анализе недопустимо.

Аморфные осадки, особенно студенистые, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, в значительной степени адсорбируют посторонние вещества из раствора, и их трудно отмыть от примесей. Кроме того, аморфные осадки медленно фильтруются;

3) легко и полностью превращаться в вещество в весовой форме.

Вещество в *весовой форме* должно:

1) иметь определенный химический состав, зная который, можно вычислить количество определяемой составной части;

2) быть химически устойчивым, т. е. малогигроскопичным, не поглощать диоксид углерода, не окисляться и не восстанавливаться при прокаливании.

Перечисленные требования определяют подбор химических соединений, являющихся осаждаемой и весовой формами, а также условия осаждения.

Устройство весов. В анализе точность работы обычно определяется точностью, с которой проводится взвешивание. Взвешивание — одна из главных операций количественного анализа. Поэтому каждый работающий в химической лаборатории должен знать уст-

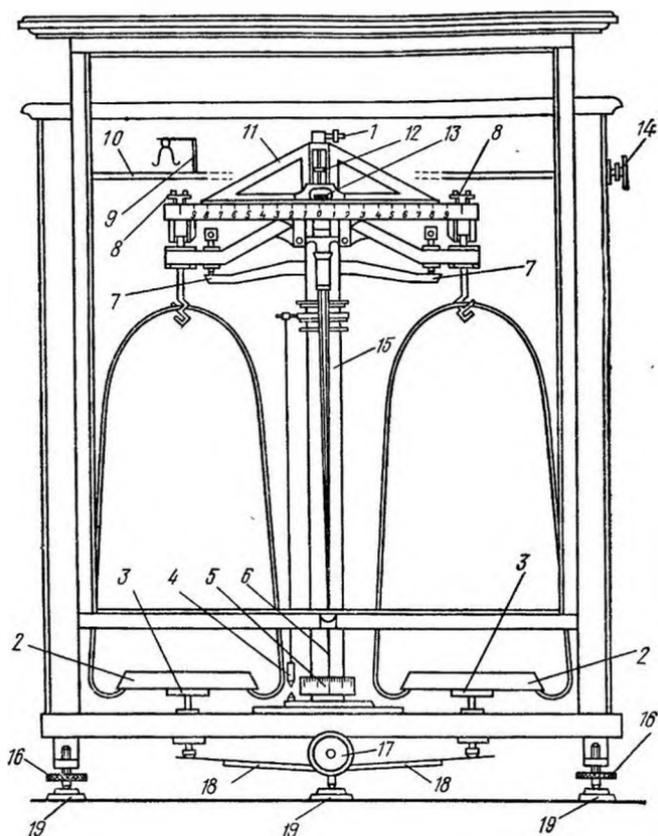


Рис. 24. Аналитические весы

ройство аналитических весов и уметь ими пользоваться. В химических лабораториях употребляют весы двух типов: обыкновенные аналитические и демпферные. Аналитические и демпферные весы позволяют взвешивать различные тела, весящие не более 100—200 г, с точностью до 0,0002 г, т. е. до 0,2 мг.

Главная часть аналитических весов (рис. 24) — коромысло 11 представляет собой равноплечий рычаг первого рода. Посередине коромысла помещена агатовая или стальная призма 13, обращенная одним из своих ребер вниз. На концах коромысла находятся

такие же призмы, одно ребро которых направлено вверх. Коромысло опирается ребром центральной призмы на стальную или агатовую пластинку, помещенную в верхней части опорной колонки 15 весов. К двум крайним призмам подвешены на сержках 8 чашки весов 2. К середине коромысла прикреплена вертикальная стрелка 6, нижний заостренный конец которой при колебании весов движется вдоль шкалы 5, находящейся в нижней части колонки весов. Шкала имеет двенадцать делений. Обычно в центре шкалы находится нулевое деление, а по обе стороны его до десяти делений. Иногда крайнее левое деление считается нулевым, центральное — десятым и крайнее правое — двадцатым. Для смещения нулевой точки на весах имеется груз 1.

При работе весов призмы и опорные площадки постепенно изнашиваются и точность взвешивания понижается. Чтобы изнашивание было возможно меньше, весы снабжены так называемым *арретиром* (запором), т. е. приспособлением, позволяющим поднимать коромысло весов или, как говорят «арретировать весы». Посредством арретира коромысло весов несколько приподнимают так, что ребро центральной призмы 13 отделяется от агатовой пластинки; одновременно пластинки, поддерживающие чашки, также отделяются от ребра боковых призм коромысла. В то же время снизу под обе чашки подводятся при помощи рычага 7 два чашечных тормоза 3, которые приостанавливают качание чашек. Когда центральная призма коромысла и подвески чашек приподняты, весы находятся в нерабочем состоянии, они арретированы. Весы должны быть арретированы, когда не производится взвешивание и когда на чашку весов помещают или снимают взвешиваемый предмет и разновески.

Арретир включают с помощью рукоятки 17, расположенной под фундаментной доской весов — посередине (иногда рукоятка арретира помещена сбоку). Для переведения весов в рабочее положение необходимо поворотом диска опустить арретир вниз. Чтобы проверить, уравновешены ли взвешиваемый предмет и разновесы, нужно медленно и плавно поворачивать ручку арретира левой рукой. Как только стрелка коромысла начинает колебаться, движение арретира можно постепенно ускорить, доводя его до отказа.

Для правильной работы весов необходимо, чтобы стрелка ненагруженных весов занимала центральное положение на шкале и не смещалась в сторону. Для установления стрелки в середине шкалы служит гайка 12; иногда у весов для этой цели имеются две гайки, помещенные на обоих концах коромысла.

Нижняя доска, на которой укрепена вертикальная опорная колонка весов, опирается на два установочных винта 16 и ножку. Под установочные винты подкладывают металлические подставки 19 с полусферическими углублениями в центре. Вращением винтов весы устанавливают в горизонтальное положение. Для проверки правильности горизонтальной установки опорной колонки весов служит отвес 4. Он представляет собой заостренную гирику, подвешенную на нитке. На доске вблизи колонки укреплено неподвижно

обращенное вверх острие. Весы установлены правильно по отвесу, если заостренная часть гирьки приходится точно над неподвижным острием.

В верхней части шкафа весов над коромыслом и параллельно ему укреплен горизонтальный стержень. На нем помещается подвижной крючок 9, который расположен на горизонтальном стержне 10. Для перемещения крючка вдоль стержня двигают вправо и влево рукоятку 14, находящуюся снаружи (с правой стороны шкафа). Поворотом этой же рукоятки крючок перемещается также в вертикальном направлении. На крючок подвешивается проволочка массой 0,01 г, называемая *рейтером*. Посредством перемещения крючка в горизонтальном и вертикальном направлении рейтер может быть помещен на любое деление рейтерной шкалы, прикрепленной неподвижно к коромыслу.

Для предохранения весов от пыли, а также во избежание влияния токов воздуха на отклонение коромысла во время взвешивания весы помещают в застекленный шкаф, у которого передняя стенка поднимается, а в боковых стенках имеются дверцы. При взвешивании разновески и взвешиваемые предметы кладут на чашки весов, открыв боковые дверцы шкафа. Пользоваться передней дверцей не рекомендуется. Переднюю дверцу поднимают только в случае крайней необходимости.

Требования, предъявляемые к аналитическим весам. 1. Весы должны быть чувствительными. Чувствительность весов характеризуется отклонением коромысла от первоначального положения при незначительной перегрузке, обычно в 1 мг. Чувствительность весов выражается отношением

$$\operatorname{tg} \alpha / p,$$

где α — угол отклонения стрелки весов от точки равновесия под влиянием добавочного груза (p).

Тангенс угла отклонения зависит от длины плеча (l), массы (q) коромысла и от расстояния между центром тяжести коромысла и точкой опоры (h):

$$\operatorname{tg} \alpha / p = l / qh.$$

Из формулы (1) следует, что чувствительность весов пропорциональна длине плеча коромысла и обратно пропорциональна произведению массы коромысла на расстояние между центром тяжести и точкой опоры. Чувствительность весов можно регулировать, изменяя расстояние между центром тяжести и точкой опоры, для этого вращают гайку 8, находящуюся на стрелке весов или на коромысле. Весы считаются достаточно чувствительными, если отклонение стрелки составляет 3—5 делений при перегрузке в 1 мг.

Учащийся не должен самостоятельно регулировать весы. В случае неисправности нужно обращаться или к лаборанту, или к преподавателю.

Весы должны быть устойчивыми, т. е. коромысло весов, будучи выведенным из положения равновесия, после нескольких колебаний

вновь возвращается в первоначальное положение. Если коромысло остается в любом другом положении или «опрокидывается», значит веса неустойчивы. Для устойчивого равновесия необходимо, чтобы центр тяжести коромысла находился ниже точки опоры весов. Чем больше расстояние между центром тяжести и точкой опоры, тем устойчивее веса.

Весы должны быть правильными, т. е. они должны показывать одинаковые результаты при нескольких взвешиваниях одного и того же предмета. На правильно установленных весах коромысло сохраняет первоначальное положение равновесия при одинаковых массах на чашках.

Для получения правильных результатов нужно, чтобы длина обоих плеч коромысла, т. е. расстояние от ребра центральной призмы до ребер боковых призм (правой и левой), была одинакова и масса обоих плеч коромысла вместе с соответствующими чашками должна быть одинакова.

Установка весов. Весы ставят в весовой комнате на прочную деревянную или мраморную полку. Полка опирается на кронштейны, укрепленные на капитальной стене.

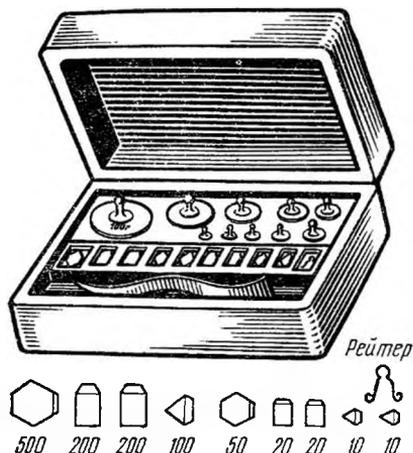


Рис. 25. Аналитический разновес

Весы должны стоять строго вертикально, что проверяют по отвесу 4. С помощью двух расположенных впереди установочных винтов 16, имеющих в верхней части винтовую нарезку, весам можно придать требуемое вертикальное положение. Установочные винты ставят на специальные подставки 18, у которых нижняя сторона плоская, а верхняя снабжена углублением в виде чашки.

Разновес. Для точных взвешиваний применяют аналитический разновес, который хранится в специальной коробке с гнездами для каждой гирьки, или разновески (рис. 25).

Аналитический разновес состоит из следующих гирек: 100; 50; 20; 10; 10; 5; 2; 2; 1 г. Кроме того, в коробке имеются более мелкие разновески: 500; 200; 200; 100; 50; 20; 10; 10 мг.

Разновески от 500 до 10 мг представляют собой плоские кусочки металла с отогнутым у одного угла краем. Они могут иметь различную форму: 500 и 50 мг — шестиугольную, 200 и 20 мг — четырехугольную, 100 и 10 мг — треугольную.

Масса гирек одного и того же наименования, даже в одном и том же наборе, с течением времени изменяется, но неодинаково. Чтобы уменьшить возможную ошибку при взвешивании, необходи-

мо пользоваться одними и теми же гирьками. На чашке весов гирьки следует располагать в той же последовательности, в которой они лежат в гнездах коробки, и класть их обратно обязательно в те же гнезда, в которых они до того находились.

Брать разновески следует только пинцетом, который имеется в коробке. Разновески от 1 г и более берут за удлиненную верхнюю часть, мелкие (мельче 1 г) — за отогнутый угол. Категорически запрещается пользоваться этим пинцетом для других целей.

Рейтер. Для определения тысячных и десятитысячных долей грамма применяют рейтер (рис. 25). Эта разновеска массой 0,01 г изготавливается из алюминиевой или платиновой проволоки. Рейтер при помощи крючка 9 (см. рис. 24) можно передвигать вдоль верхней шкалы весов, прикрепленной к коромыслу. Эта шкала разделена в обе стороны от нуля на десять делений; промежутки между делениями в свою очередь разделены на пять мелких делений (рис. 26). Когда рейтер находится на нулевом делении, он не оказывает никакого влияния на равновесие весов. Если он находится на десятом делении правого плеча коромысла, это равносильно добавлению разновески в 0,01 г на чашку весов.

Каждое большое деление верхней шкалы (на коромысле) соответствует 0,001 г, каждое мелкое — 0,0002 г. Следовательно, передвигая рейтер вправо от нуля, можно увеличить нагрузку правой чашки весов минимум на 0,0002 г и максимум на 0,01 г. Наоборот, поместив рейтер на левой стороне шкалы, увеличивают нагрузку левой чашки весов. Обычно рейтер помещают только на правую сторону шкалы.

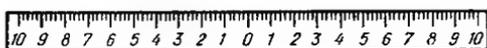


Рис. 26. Верхняя шкала весов

Правила обращения с аналитическими весами. Чтобы весы не портились и взвешивание давало точные результаты, нужно соблюдать следующие правила:

1. Взвешивают только сидя точно против весов.
2. Внутри шкафа весов не должно находиться никаких предметов, кроме стаканчиков с прокаленным хлоридом кальция (для поглощения влаги), размещенных в углах у задней стенки шкафа. Весы содержат в безукоризненной чистоте. Если какое-либо вещество просыплется на чашки весов или на дно шкафа, немедленно сметают его мягкой кисточкой. Чашки необходимо вытирать замшей. Никогда не следует чистить чашки какими-либо жидкостями.

3. Весы устанавливают строго вертикально по отвесу. Установленные весы нельзя сдвигать с места, иначе их придется устанавливать вновь.

4. Во время взвешивания можно открывать только боковые дверцы шкафа. Переднюю стенку весов поднимать нельзя.

5. Взвешиваемое вещество нельзя помещать непосредственно на чашку весов, недопустимо также взвешивать его на листке бумаги. Твердые вещества при взвешивании помещают на часовое стекло или в стакан, летучие и гигроскопические вещества, а также жидкости — в бюксы. Посуду для взвешивания следует брать чистую и сухую.

6. Взвешиваемые предметы должны иметь ту же температуру, что и весы. Поэтому перед взвешиванием эти предметы выдерживают в весовой комнате в эксикаторе 15—20 мин.

7. Недопустимо нагружать весы выше их предельной нагрузки (более 200 г).

8. Нагрузку весов меняют только после их полного арретирования.

9. Прибавляют или убавляют взвешиваемое вещество только вне шкафа весов.

10. Во время наблюдения за отклонениями стрелки дверцы шкафа держат закрытыми.

11. Нельзя касаться руками разновесок, чашек и коромысла весов. Разновески берут только пинцетом с пластмассовыми наколочниками.

12. Разновески помещают на правую чашку весов таким образом, чтобы они находились в центре чашки (иначе чашка перекосится и результат будет неверным).

13. Коробку с разновесками следует открывать только во время пользования ими.

14. Рейтер до и после пользования нужно держать на крючке движка, он не должен касаться верхней шкалы весов.

15. Движок после окончания взвешивания вдвигают внутрь шкафа.

16. После окончания взвешивания весы арретируют и проверяют запись результатов взвешивания. Рейтер снимают крючком движка с верхней шкалы весов, открывают правую дверцу шкафа, укладывают разновески в соответствующие гнезда коробки, открывают левую дверцу шкафа, снимают с чашки взвешиваемый предмет и закрывают дверцу шкафа.

17. После окончания взвешивания весы и шкаф очищают кисточкой или замшей от случайных загрязнений. В случае неисправности весов следует обращаться к руководителю.

Определение нулевой точки весов. Перед каждым взвешиванием на аналитических весах следует устанавливать их нулевую точку. *Нулевой точкой* называют то деление шкалы, против которого устанавливается стрелка при ненагруженных весах после прекращения колебания коромысла. Для точного отсчета отклонения стрелки внизу опорной колонки прикреплена шкала 5, разделенная на 20 делений. Каждое пятое деление обозначено более длинной чертой, чем остальные. Это облегчает отсчеты отклонения стрелки весов от среднего (нулевого) деления.

Нулевую точку определяют следующим образом. Осторожно опускают арретир, приводят коромысло в состояние плавного кача-

ния и начинают отсчитывать по шкале отклонения стрелки вправо и влево. Отсчет делают в тот момент, когда стрелка, достигнув наибольшего отклонения, на мгновение останавливается, прежде чем начать двигаться в обратном направлении. При наблюдении за положением стрелки глаза наблюдателя должны быть точно против центрального деления шкалы. При наблюдении за отклонением стрелки голова работающего должна оставаться неподвижной.

Первые два-три отклонения стрелки не принимают во внимание. Затем делают два отсчета отклонений стрелки в одну сторону и один отсчет в другую сторону от нулевого деления. Отклонение стрелки весов от нулевого деления в обе стороны должно быть меньше трех и не больше семи. При более сильных или более слабых колебаниях арретир поднимают и осторожно вновь опускают. Результаты отсчета записывают так:

Отсчет слева: Отсчет справа:

$$l_1 = 5,8$$

$$l_2 = 4,7$$

$$l_3 = 5,2$$

$$\text{Среднее: } \frac{5,8 + 5,2}{2} = 5,5.$$

Отсюда нулевая точка весов (l_0) равна

$$l_0 = \frac{5,5 + 4,7}{2} = 5,1.$$

Следовательно, нулевая точка является средним арифметическим из отсчетов колебаний стрелки в противоположные стороны от нулевого деления шкалы*.

Нулевую точку можно вычислить по правилу Гаусса:

$$l_0 = \frac{l_1 + 2l_2 + l_3}{4},$$

$$l_0 = \frac{5,8 + 2 \cdot 4,7 + 5,2}{4} = \frac{20,4}{4} = 5,1.$$

Взвешивание. При взвешивании определяют массу тела, а не его вес, т. е. определяют количество вещества, а не силу, с которой это количество вещества притягивается Землей.

Перед началом взвешивания необходимо убедиться в том, что внутри шкафа весов чисто, что рейтер находится на крючке движка и что все разновески лежат в коробке на своих гнездах. При взвешивании на аналитических весах необходимо соблюдать следующий порядок:

1) предварительно определяют приблизительную массу предмета с точностью до 0,1 г взвешиванием на техноаналитических весах;

2) определяют нулевую точку весов (см. выше);

* Если нулевая точка весов резко не совпадает с нулем шкалы, то для исправления весов следует обратиться к лаборанту или преподавателю.

3) открывают левую дверцу шкафа, кладут на чашку весов взвешиваемый предмет, закрывают левую дверцу шкафа, открывают правую дверцу шкафа и кладут на эту чашку весов разновески, начиная с большей.

Рассмотрим в качестве примера взвешивание часового стекла.

Узнаем приблизительную массу стекла, взвесив его на технo-аналитических весах. Допустим, она равна 9,8 г. Кладем стекло на левую чашку аналитических весов, а на правую — разновеску в 10 г. Слегка поворачивая левой рукой арретира, наблюдаем за отклонением стрелки весов. Если стрелка коромысла весов резко отклонилась в ту или другую сторону, то, не доводя диск арретира до отказа, повертываем его в исходное положение. Если стрелка отклоняется, например, влево, т. е. перетягивает чашка с разновесками, снимаем пинцетом разновеску 10 г и помещаем ее в коробку, а вместо нее на чашку весов ставим 9 г. Слегка поворачиваем диск арретира и снова наблюдаем за отклонением стрелки весов. Если стрелка отклонится вправо, добавляем 500 мг и снова повертываем диск арретира. Так продолжаем добавлять или снимать разновески до 10 мг включительно.

Если после увеличения массы разновесок на 10 мг стрелка отклонится влево от нулевой точки, нужно снять разновеску в 10 мг, закрыть правую дверцу шкафа и продолжать взвешивание при помощи рейтера. Сначала помещаем рейтер на деление 5 и повертываем диск арретира до отказа. Если стрелка отклонится в правую сторону от нулевой точки, то рейтер следует переместить вправо. Если стрелка отклонится влево, рейтер нужно передвинуть в ту же сторону. Передвигать рейтер можно только при арретированных весах.

Передвигая рейтер, нужно добиться такого положения, когда стрелка весов будет отклоняться одинаково вправо и влево от установленной перед взвешиванием нулевой точки (с. 212).

Окончив взвешивание, записывают массу предмета. Сначала подсчитывают и записывают массу недостающих в коробке разновесок и положение рейтера. После этого проверяют правильность записи в тетради, снимая с чашки весов все разновески (начиная с большей) и укладывая их в коробку. Затем поднимают рейтер и с чашки весов снимают взвешиваемый предмет.

После того как взвешена тара (в данном примере часовое стекло) и масса ее записана в тетрадь, приступают к взвешиванию навески анализируемого вещества.

Допустим, что часовое стекло весит 9,4172 г и для анализа нужно взять навеску величиной примерно 0,5—0,7 г. На правую чашку весов ставят разновески массой около (9,4+0,5) г. На взвешенное стекло насыпают около 0,5 г вещества. Стекло с взвешиваемым веществом кладут на левую чашку весов и слегка повертывают диск арретира. Если стрелка весов отклонится вправо от нулевой точки, значит, тара с навеской тяжелее, чем разновески; если стрелка отклонится влево — напротив, навеска мала, и добавляют еще немного вещества.

Добавлять и убавлять количество взвешиваемого вещества можно только вне шкафа весов.

Если тара с навеской оказывается значительно тяжелее, проверяют, не слишком ли много вещества было добавлено. В этом случае на правую чашку весов добавляют разновеску 200 мг. Если после этого стрелка весов отклонится влево от нулевой точки, навеска взята правильно. Для ее уточнения с правой чашки весов снимают разновеску 200 мг и, добавляя более мелкие разновески, добиваются равновесия весов точно так же, как поступали при взвешивании часового стекла.

Глава XXIX. ДЕМПФЕРНЫЕ ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ НА НИХ

Устройство весов. Взвешивание можно ускорить, если проводить его на демпферных весах АДВ-200 (автоматические демпферные весы с предельной нагрузкой 200 г, рис. 27).

На этих весах установлены демпферы — устройства, быстро тормозящие колебания чашек. Для навешивания на коромысло и снятия с него мелких разновесок общей массой от 10 до 990 мг в этих весах имеется автоматическое устройство. Кроме того, они имеют специальное приспособление — вейтограф. Это оптическое устройство со световым экраном, предназначенное для отсчета положения стрелки весов.

Каждый демпфер состоит из двух алюминиевых цилиндров, входящих один в другой. Внешний цилиндр укреплен неподвижно на вертикальной колонке весов. Внутренний цилиндр подвешен на крючке к сежке весов. Таким образом, демпферы находятся над обеими чашками весов. При осторожном опускании арретира вместе с коромыслом весов и чашками в колебательное движение приводятся внутренние демпферные цилиндры, которые должны свободно подниматься и опускаться, не задевая стенок наружных цилиндров. Таким образом, создается воздушное торможение, и после двух-трех колебаний стрелка коромысла останавливается у деления шкалы, соответствующего точке равновесия.

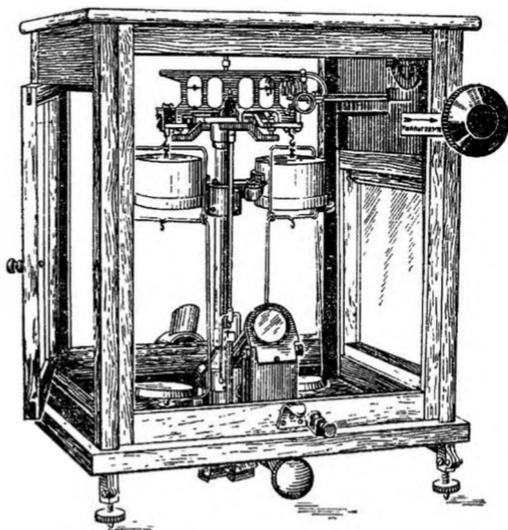


Рис. 27. Демпферные весы

К правому плечу коромысла весов прикреплена горизонтальная планка, служащая для навешивания на нее мелких кольцеобразных разновесок. Каждая разновеска подвешена на специальном крючке, расположенном над планкой. При помощи системы рычагов, приводимых в движение дисковой рукояткой, любую из разновесок можно поместить на планку или снять с нее. В набор входят восемь разновесок массой 500; 200; 100; 100; 50; 20; 10; 10 мг.

Дисковая рукоятка, находящаяся снаружи на правой стороне шкафа весов, представляет собой два вращающихся в обе стороны диска с нанесенными на них цифрами. Поворотом внешнего диска можно навесить на планку разновески массой 100, 200, 300, ..., 900 мг. Это, очевидно, равносильно установке на правую чашку весов соответственно 0,1, 0,2, ..., 0,9 г. При вращении внутреннего диска на планку навешивается 10, 20, ..., 90 мг, т. е. это равносильно установке на правую чашку разновесок в сотые доли грамма.

Около дисков находится неподвижный указатель в виде стрелы, указывающий общую массу разновесок, помещенных на планку. Если, например, против этого указателя на внешнем диске стоит цифра 6, а на внутреннем — цифра 4, то это значит, что на планку помещено 640 мг, или 0,64 г.

Миллиграммы и их десятые доли, т. е. тысячные и десятитысячные доли грамма, определяют на демпферных весах по отклонению стрелки. Отклонения отсчитывают при помощи вейтографа. Экран вейтографа освещен лампой, помещенной на задней стенке шкафа весов и автоматически включающейся (через трансформатор) при арретировании.

Демпферные весы имеют ряд преимуществ: при взвешивании на них не приходится делать отсчетов колебаний стрелки и вычислять нулевую точку равновесия; не нужно укладывать мелкие разновески на чашку весов и перемещать рейтер. Точность демпферных весов такого же порядка, что и точность обычных аналитических весов.

Техника взвешивания. При взвешивании на демпферных весах необходимо соблюдать следующие правила:

1. Включать осветитель в сеть освещения при помощи шнура со штепсельной вилкой.

2. Регулируют положение нулевой точки; для этого, не открывая дверок шкафа, осторожно поворачивают до отказа диск арретира. Автоматически загорающаяся электрическая лампочка освещает на экране вейтографа увеличенное изображение микрошкалы. При колебании стрелки изображение микрошкалы перемещается вдоль экрана, но благодаря демпферам стрелка очень быстро останавливается. Если весы не нагружены, нуль шкалы должен точно совпадать с вертикальной чертой на экране. Это совпадение достигается вращением в ту или иную сторону регулировочного винта, находящегося снаружи над диском арретира.

3. На левую чашку весов помещают взвешиваемый предмет, а на правую — разновески из коробки, масса которых составляет целое число граммов.

4. Закрывают дверцу шкафа. Для определения десятых долей грамма при помощи внешнего диска последовательно навешивают разновески 500; 200; 100 мг. Замечают, в какую сторону отклоняется стрелка весов. После каждого поворота диска, т. е. при снятии или наложении каких-либо разновесок, необходимо арретировать весы. Разновески в сотые доли грамма устанавливают при помощи внутреннего диска.

5. Тысячные и десятитысячные доли грамма отсчитывают по микрошкале. Для этого нужно повернуть диск арретира до отказа и после того, как прекратятся колебания стрелки, сделать отсчет положения вертикальной линии на шкале экрана. Крупные деления этой шкалы соответствуют тысячным, а мелкие — десятитысячным долям грамма. Перед цифрами на шкале стоят знаки «плюс» или «минус». Знак «плюс» показывает, что результат сделанного отсчета нужно прибавить к массе помещенных на весах разновесок; знак «минус» показывает, что этот результат нужно вычесть*. Например, если масса разновески на весах 18,64 г, а отсчет на экране равен 5,7 мг, т. е. 0,0057 г, то в случае положительного значения отсчета масса взвешиваемого предмета составляет 18,6457 г; если же значение отсчета отрицательно, масса равна $18,64 - 0,0057 = 18,6343$ г.

6. После окончания взвешивания записывают полученный результат, снимают с весов взвешенный предмет и разновески. Чтобы освободить коромысло от мелких разновесок, вращают дисковые рукоятки до тех пор, пока неподвижный указатель не совместится с нулевым делением обоих дисков.

Глава XXX. ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Стаканы. В гравиметрическом анализе используются тонкостенные стаканы (с носиком) различной емкости — преимущественно 100, 200 и 400 мл.

Воронки. Для фильтрования рекомендуется применять воронки, имеющие форму правильного конуса с углом 60° .

При перекристаллизации солей и других веществ используют три вида воронок: а) с отрезанным концом; б) для горячего фильтрования; в) фарфоровую воронку Бюхнера.

Воронка для горячего фильтрования (рис. 28) — медная воронка с двойными стенками, между которыми наливают воду. Применяется при фильтровании горячей жидкости, которая не должна остывать во время фильтрования. Воронка имеет боковой отросток, под который подставляют газовую горелку для нагревания находящейся между стенками воды. В воронку для горячего фильтрования вставляют обыкновенную стеклянную воронку с бумажным фильтром. При фильтровании легковоспламеняющихся

* Рекомендуется обычно пользоваться плюсовыми показателями шкалы.

жидкостей особенно удобны воронки с электрическим обогревом.

Прибор для отсасывания (рис. 29). Фарфоровая воронка 1 для отсасывания (воронка Бюхнера) имеет сетчатое дно. Эту воронку вставляют в толстостенную колбу 2 с помощью резиновой пробки.

Для проведения фильтрования колбу соединяют толстостенной резиновой трубкой через предохранительную склянку 3 с вакуум-насосом или водоструйным насосом 4. Предварительно на сетчатое дно воронки кладут два кружка фильтровальной бумаги, причем диаметр нижнего кружка почти равен диаметру дна воронки, а диаметр верхнего кружка на 2—3 мм больше. Чтобы вырезать кружки нужного размера, фильтровальную бумагу помещают на воронку и слегка нажимают ладонью — получается отпечаток окружности. Ножницами аккуратно вырезают кружок по отпечатку, а затем точно подгоняют фильтры ко дну воронки. Кружки аккуратно укладывают в воронку, смачивают их дистиллированной водой и, включив вакуум-насос, приступают к фильтрованию.

Промывалка. Для проведения количественного анализа необходима промывалка емкостью 500—700 мл (см. рис. 9).

Стеклопалочки должны иметь длину 15—20 см и толщину 2—3 мм; более толстые палочки неудобны. Концы палочек должны быть хорошо оплавлены.

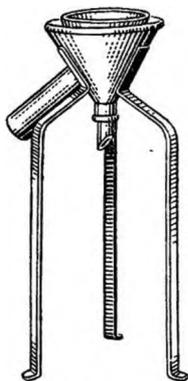


Рис. 28. Воронка для горячего фильтрования

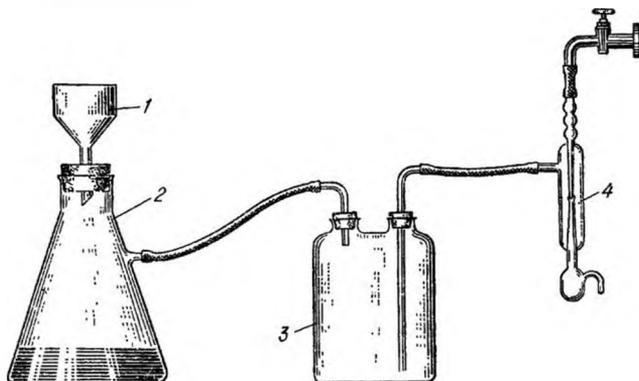


Рис. 29. Прибор для отсасывания

Часовые стекла. Рекомендуется иметь часовые стекла двух размеров: диаметром 4—6 см для взятия навески и диаметром 9—11 см для накрывания стаканов или воронок (выпуклая сторона обращена вниз).

Бюксы — стаканчики с пришлифованной крышкой. В качестве тары для взвешивания жидкостей и веществ, нестойких на воздухе, применяют стаканчики с пришлифованной стеклянной крышкой, называемые бюксами (рис. 30). Наиболее удобны бюксы высотой 50 мм и диаметром 35 мм; высотой 25 мм и диаметром 45 мм.

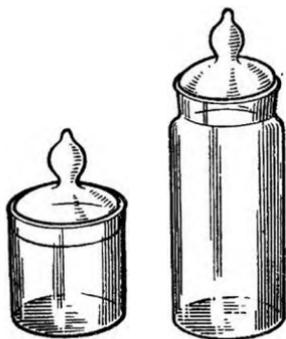


Рис. 30. Бюксы

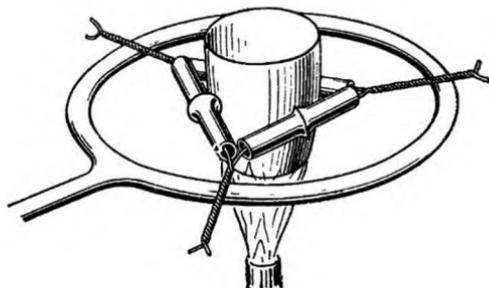


Рис. 31. Фарфоровый тигель и фарфоровый треугольник

Фарфоровые тигли (рис. 31) используют для прокаливания осадков. Наиболее удобны низкие тигли с широким дном.

Тигельные щипцы. Тигли переносят специальными щипцами, имеющими плоские, загнутые кверху концы (рис. 32). Перед использованием необходимо очистить концы щипцов, прокалив их на газовой горелке. Тигель захватывают щипцами за край (не следует обхватывать тигель щипцами).



Рис. 32. Тигельные щипцы

Фарфоровые треугольники. Фарфоровые тигли для нагревания на горелках укрепляют в треугольниках, сделанных из фарфоровых трубочек, насаженных на плетеную проволоку (рис. 31). Рекомендуется применять для треугольника проволоку из нержавеющей стали.

Эксикаторы. Вещества, массу которых определяют, а также тара перед взвешиванием должны принять температуру весовой комнаты. Нагретые или прокаленные вещества при охлаждении поглощают из окружающего воздуха пары воды, и масса этих веществ увеличивается, поэтому их охлаждают в эксикаторе. Эксикатор представляет собой толстостенный стеклянный сосуд, закрывающийся пришлифованной крышкой (рис. 33). Шлифованные края эксикатора смазывают тонким слоем вазелина. В нижнюю часть эксикатора помещают гигроскопичное (водоотнимающее) веществ-

во: свежeproкаленный оксид кальция, прокаленный хлорид кальция или концентрированную (не менее чем 85%-ную) серную кислоту. Кислота поглощает влагу значительно интенсивнее, чем оксид кальция или хлорид кальция. Однако эксикатор, который во время работы приходится переносить, удобнее заполнить свежeproкаленным оксидом кальция или хлоридом кальция.

Над поглотителем в эксикаторе помещают фарфоровую вкладку (рис. 33) с отверстиями для тиглей. На нее можно помещать бюксы, часовые стекла и т. п. Слой гигроскопического вещества должен быть таким, чтобы вставляемые в отверстия тигли не доставали до него. Поглотитель следует время от времени заменять свежим.

При переноске эксикатора его берут обеими руками таким образом, чтобы большие пальцы плотно прижимали крышку (рис. 34). Открывая эксикатор, нельзя поднимать крышку вверх, ее следует сдвигать в горизонтальном направлении правой рукой, поддерживая эксикатор левой рукой. Крышку эксикатора следует класть на стол внутренней стороной вверх. Ввиду гигроскопичности поглотителя эксикатор можно открывать только на очень короткие промежутки времени.

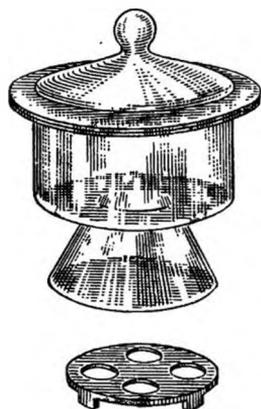


Рис. 33. Эксикатор и вкладка

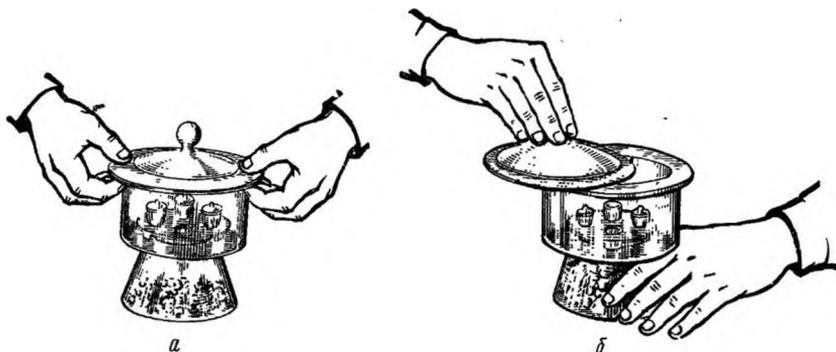


Рис. 34. Переноска (а) и открывание (б) эксикатора

Сушильные шкафы. В лаборатории обычно применяют электрический сушильный шкаф с терморегулятором, который позволяет установить любую температуру до 250°C (рис. 35). Шкаф имеет двойные стенки, между которыми помещена никелиновая или хромовая спираль. В верхней стенке сушильного шкафа два отвер-

стия: в одно вставляют пробку с термометром для измерения температуры внутри шкафа, второе служит для выхода водяных паров и согретого воздуха из шкафа. Внутри сушильного шкафа находятся металлические полки с круглыми отверстиями диаметром около 1 см. На полки ставят бюксы, стаканчики, кладут часовые стекла и т. п. Воронки вставляют непосредственно в отверстия полок. Сушильный шкаф укрепляют на стене или ставят на теплоизолирующей подставке на стол.

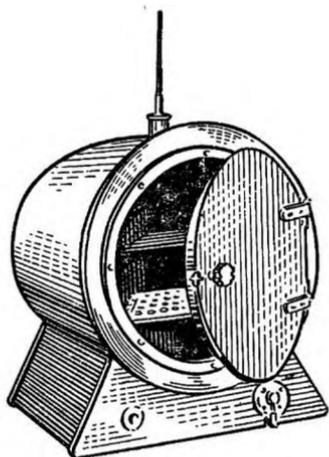


Рис. 35. Сушильный шкаф с электрическим обогревом

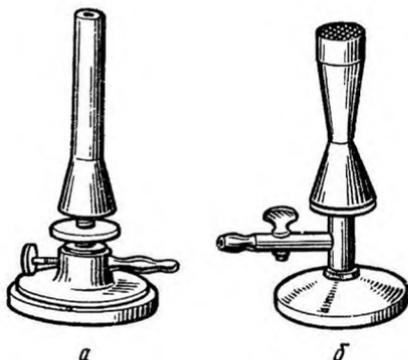


Рис. 36. Горелки

Газовые горелки. Наиболее распространены в лабораториях обычные газовые горелки Теклю (рис. 36, а). Кроме них применяют горелки и других конструкций, например, горелки Мекера (рис. 36, б). На горелке Теклю температура нагрева достигает 700°C , на горелке Мекера 800°C .

Электрические нагревательные приборы. Наиболее часто применяются следующие нагревательные приборы: а) сушильные шкафы с терморегулятором (рис. 35); б) муфельные и тигельные печи (рис. 37), в которых может быть достигнута температура до 1200°C ; в) электроплитки; г) водяные бани (рис. 38). Чтобы электроприборы работали правильно, необходимо соблюдать следующие правила:

а) приборы включать в сеть, напряжение которой соответствует указанному на приборе, обычно на специальной пластинке, прикрепленной к прибору (электроприборы, как правило, рассчитаны на напряжения 127 или 220 В);

б) электроприборы ставить на толстую асбестированную прокладку или лист из теплоизолирующего материала;

в) электроприборы содержать в чистоте и своевременно выключать;

г) при работе с водяными банями, не снабженными автоматической подачей воды, следить за своевременным пополнением их водой и не допускать нагревания бань без воды.

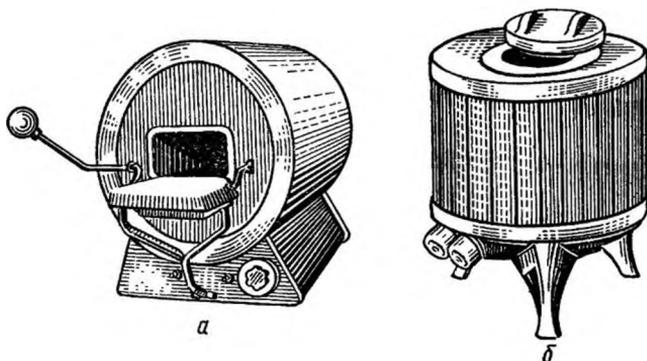


Рис. 37. Муфельная (а) и тигельная (б) печи

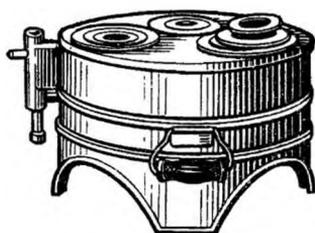


Рис. 38. Водяная баня с электрическим обогревом

Муфельные печи (рис. 37, а). Электрическую муфельную печь изготовляют из огнеупорной массы. Печь имеет обмотку из тонкой никелиновой или константановой проволоки и реостат для регулирования степени нагрева. При включении печи в электрическую сеть реостат должен быть включен полностью. По мере разогрева муфеля сопротивление постепенно уменьшают, перемещая ручку реостата. Таким образом, муфель нагревается не сразу, а постепенно, что предохраняет обмотку

от перегрева. Во время нагревания дверку муфеля нужно держать закрытой.

Для количественного анализа помимо перечисленной аппаратуры и посуды необходимо также оборудование, которым пользуются при качественном анализе: штативы, колбы, асбестированные сетки и пр.

Глава XXXI. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОПЕРАЦИЙ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Рабочий лабораторный стол и приборы необходимо содержать в чистоте и порядке. Стеклопосуда считается чистой только в том случае, если вода равномерно смачивает всю ее внутреннюю поверхность и не оставляет капель на внутренних стенках. Внешняя

поверхность должна быть насухо вытерта чистым полотенцем. Запрещается касаться полотенцем внутренней поверхности сосудов: ее оставляют мокрой или сушат в сушильном шкафу. Стаканы, колбы и прочую посуду перед работой нужно пронумеровать восковым карандашом, во время анализа посуду закрывают часовыми стеклами или фильтровальной бумагой.

Приступая к работе, необходимо внимательно и подробно ознакомиться с описанием хода анализа, составить план работы и получить необходимые для анализа реактивы и посуду. Применяемые реактивы должны быть достаточно чистыми, так как загрязненные реактивы могут исказить результаты анализа. По степени чистоты реактивы делят на *химически чистые* (обозначаемые х. ч.), *чистые для анализа* (ч. д. а.), *чистые* (ч.) и *технические*. В количественном анализе разрешается употреблять реактивы только химически чистые или чистые для анализа.

Составляя план работы, необходимо заранее учесть время, когда можно прервать анализ. Не следует приступать, например, к фильтрованию, если нет возможности промыть осадок в этот же день. Осадок, который требует длительного отстаивания, необходимо осадить к концу рабочего дня и оставить на ночь.

В целях экономии времени некоторые операции следует выполнять параллельно. Например, во время продолжительного прокаливания тигля проводить фильтрование; пока тигель с осадком охлаждается, брать навеску для нового анализа и т. п.

Ни при каких условиях не следует спешить с выполнением той или иной операции, так как можно допустить ошибку или потерять часть вещества.

Все данные анализа следует немедленно записывать в лабораторный журнал, причем в определенном порядке.

§ 113. Отбор средней пробы

Для количественного анализа берут небольшую навеску вещества (с. 233). Чтобы результаты анализа взятой пробы возможно более точно отражали количественные соотношения между составными частями во всем образце,

необходимо правильно отобрать *среднюю пробу*. Существуют различные методы отбора средней пробы. Один из них — способ квартования. Приступая к отбору средней пробы этим способом, крупные куски образца измельчают на более мелкие, величиной примерно с грецкий орех. Полученные куски располагают равномерным слоем толщиной не более

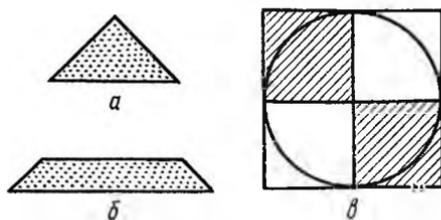


Рис. 39. Схема подготовки средней пробы:

a — измельченный и перемешанный материал; *б* — материал, рассыпанный ровным слоем в виде квадрата или круга; *в* — материал, разделенный на четыре сектора (квартование)

2—3 см в виде квадрата на листе бумаги. Затем этот квадрат делят по диагоналям на четыре треугольника. Куски, находящиеся в двух противоположных треугольниках, отбрасывают, а в двух других — соединяют, вновь измельчают и располагают в виде квадрата на листе бумаги (рис. 39). Затем этот квадрат снова делят квадрато-

ванием и вновь измельчают куски образца. Повторяя такую операцию несколько раз, постепенно получают все меньшую пробу образца. Когда отобранная таким образом проба не будет превышать 10—20 г, ее следует хорошо растереть.

Для измельчения проб в зависимости от твердости образца применяют фарфоровые, агатовые и

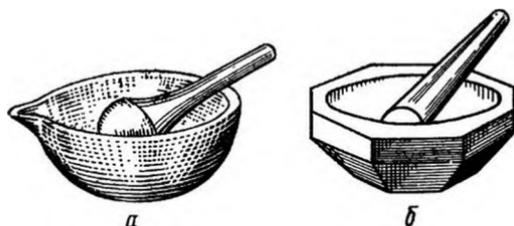


Рис. 40. Ступки:
а — фарфоровая; б — агатовая

стальные ступки (рис. 40). Перед пользованием ступки тщательно моют и сушат в сушильном шкафу. Измельчаемое вещество насыпают в ступку тонким слоем. Крупные куски разбивают осторожными ударами пестика до размеров горошин, а затем растирают и пересыпают в чистый бюкс. Для дальнейших аналитических определений отбирают пробу фарфоровым или металлическим шпателем.

§ 114. Растворение исследуемой пробы

Для растворения навески берут чистый стакан и делают на нем восковым карандашом надпись.

Отвешенную пробу переносят в стакан, для чего часовое стекло с навеской осторожно переворачивают над стаканом и большую часть вещества ссыпают со стекла.

Оставшиеся следы навески смывают в стакан струей воды из промывалки.

Если анализируемый образец растворим в воде, для его растворения берут обычно 100—150 мл воды. Если вещество растворимо только в кислотах или щелочах и при растворении могут выделяться газы, обработку кислотой или щелочью проводят в маленьком стакане, накрытом часовым стеклом. Брызги, осевшие на часовом стекле, после растворения смывают водой в тот же стакан. Растворяют пробу, нагревая стакан на горелке через асбестированную сетку или на водяной бане. Во избежание разбрызгивания нельзя допускать бурного выделения газов или сильного кипения. После полного растворения пробы полученный раствор разбавляют водой до 100—150 мл.

§ 115. Осаждение

После выбора осадителя необходимо ознакомиться с условиями осаждения, изложенными в учебнике (температурой, средой и т. п.). Осаждение обычно проводят из горячих растворов в стаканах, так как высокая температура способствует образованию крупнокристаллических осадков. Такие осадки легче фильтруются. Не следует доводить раствор до кипения во избежание потерь от разбрызгивания. Раствор осадителя обычно вливают тонкой струей, непрерывно помешивая. Необходимо следить за тем, чтобы палочка не касалась стенок и дна стакана и не царапала их.

Концы палочки должны быть хорошо оплавлены. Рекомендуется иметь две стеклянные палочки. На конец одной из них надевают резиновую трубочку длиной 10—15 мм. Резиновая трубочка должна быть плотно натянута на палочку так, чтобы край трубки точно совпадал с концом палочки. Этим резиновым наконечником снимают плотно приставшие к стенкам следы осадка. Концом палочки с резиновым наконечником не следует перемешивать раствор. При осаждении необходимо добавлять небольшой избыток осадителя (с. 233) и проверять полноту осаждения.

В большинстве случаев осадок оставляют отстаиваться на длительное время. Но иногда это вредно, например при получении аморфных осадков, обладающих большой поглотительной способностью, а также осадков, легко переходящих в коллоидное состояние.

В гравиметрическом анализе полноту осаждения проверяют несколько иначе, чем в качественном анализе. В раствор с отстоявшимся осадком осторожно по стенке стакана приливают несколько капель осадителя и следят за тем, как стекают капли. Если в месте падения капли осадителя в растворе не образуется мути, значит достигнуто полное осаждение. Перед фильтрованием осадка полностью осаждения рекомендуется проверить дополнительно.

§ 116. Фильтрация и промывание осадка

Для фильтрации рекомендуется применять воронки, имеющие форму правильного конуса (с углом 60°), с трубкой, длина которой немного больше высоты самого конуса. Размеры воронок могут быть различными. Чаще применяют воронки с верхним диаметром 60—70 мм.

Фильтрация и промывание осадка — важнейшие операции гравиметрического анализа. От тщательности их выполнения зависит правильность результата анализа.

Фильтрация. Для фильтрации применяют бумажные фильтры, а также тигли или воронки с пористым дном.

Большинство осадков отфильтровывают через бумажные бензольные фильтры, у которых масса золы, остающейся после сгорания, настолько незначительна, что ею можно пренебречь. Например, масса золы одного большого фильтра (диаметром 11 см)

0,0001 г. Если масса золы фильтра более 0,1 мг, ее вычитают из массы осадка.

До начала фильтрования через бумажный фильтр следует уточнить размер и плотность требуемого фильтра. Беззольные фильтры различают по диаметру и по плотности бумаги. Чаще всего применяют фильтры диаметром 5, 7, 9 и 11 см. При выборе размера фильтра учитывают объем осадка, а не фильтруемого раствора. Остаток должен занимать не более одной трети объема фильтровального конуса.

От плотности фильтра зависит скорость фильтрования. Фильтры бывают трех сортов: а) наименее плотные, быстро фильтрующие, пригодные для фильтрования аморфных осадков (например, гидроксиды железа); б) средней плотности, которые используют для фильтрования большинства кристаллических осадков; в) наиболее плотные (называемые также баритовыми), фильтрующие медленно и применяемые для отделения мелкокристаллических осадков (например, $BaSO_4$, CaC_2O_4).

Фильтры продают в пачках по 100 шт., они снабжены этикетками, на которых указаны диаметр фильтра и масса золы. На каждой пачке наклеена цветная бумажная лента, которая указывает плотность фильтра: красная — наименее плотные, синяя — наиболее плотные, белая — средней плотности. Выбрав фильтр требуемой плотности и размера, подбирают воронку такого диаметра, чтобы края помещенного в нее фильтра не доходили до верхнего края воронки на 5—10 мм.

Аккуратно сложенный фильтр укладывают в воронку, расправляют его и смачивают водой. Затем фильтр плотно прижимают большим пальцем правой руки к стенкам воронки так, чтобы между стеклом и бумагой не оставалось пузырьков воздуха. Для проверки правильности работы фильтра его заполняют почти до краев дистиллированной водой. Вода должна вытекать из воронки тонкой струей и быстро заполнять трубку воронки. Если вода вытекает медленно, по каплям, необходимо заменить фильтр новым и правильно вложить его. Неправильно вложенный фильтр замедляет фильтрование. Воронку с хорошо пригнанным фильтром вставляют в кольцо штатива, обернутое полоской бумаги, и подставляют стакан для фильтрата. Косо срезанный конец воронки должен касаться стенки стакана.

Воронку следует укреплять так, чтобы нижний конец ее не касался фильтрата.

Приступая к фильтрованию, сначала сливают отстоявшуюся жидкость над осадком через фильтр по плотно приставленной к носику стакана стеклянной палочке. Этот способ сливания отстоявшейся жидкости называется *декантацией* (рис. 41). Сливать следует осторожно, чтобы не взмутить осадок. Палочку держат таким образом, чтобы нижний ее конец находился приблизительно на высоте середины фильтра, но не касался его. По мере заполнения фильтра палочку вместе со стаканом постепенно поднимают, следя за тем, чтобы конец палочки не касался находящейся на фильтре

жидкости. Уровень жидкости на фильтре должен быть ниже края бумаги на 3—5 мм. После наполнения фильтра палочку осторожно переносят в стакан, стараясь не взмутить осадок.

Промывание осадка. Когда почти вся жидкость слита с осадка на фильтр и на дне стакана остается только осадок с небольшим количеством жидкости, приступают к промыванию осадка путем декантации. Тонкой струей промывной жидкости из промывалки смывают со стенок стакана приставшие к ним частицы. После этого осадок взмучивают, смесь перемешивают палочкой и дают ей отстояться, пока жидкость над осадком не станет почти прозрачной.

Точность результата анализа в значительной степени зависит от выбора промывной жидкости и ее количества. Если осадок слегка растворяется в воде, его следует промывать дистиллированной водой, в которую прибавляют вещество, содержащее ион, одноименный с ионом осадка. Если растворимость осадка в горячей воде незначительна, то для промывания осадка пользуются ею, так как горячие жидкости быстрее фильтруются и растворимость примесей обычно с повышением температуры увеличивается. В случае, когда осадок при промывании может перейти в коллоидное состояние, его промывают водой с прибавлением электролита, который способствует коагуляции (свертыванию) коллоида.

Во всех случаях в качестве промывной жидкости применяют раствор электролита, легко удаляемого при прокаливании осадка. Например, осадок $MgNH_4PO_4$ промывают разбавленным раствором аммиака.

Количество требующейся промывной жидкости зависит от характера осадка. Студенистые осадки промывать значительно труднее, чем крупнокристаллические. Осадок промывается гораздо быстрее, если промывную жидкость добавляют малыми порциями. Каждую порцию промывной жидкости сливают с осадка возможно более полно.

Промывание декантацией требует меньше времени, чем непосредственное промывание осадка на фильтре.

Если фильтрат необходим для дальнейшего анализа, его собирают вместе с промывной жидкостью. В противном случае фильтрат выливают, если он достаточно прозрачен, или вторично фильтруют, если он мутный, через тот же фильтр, а затем отбрасывают.

Проба на полноту промывания осадка. Промывать осадок де-

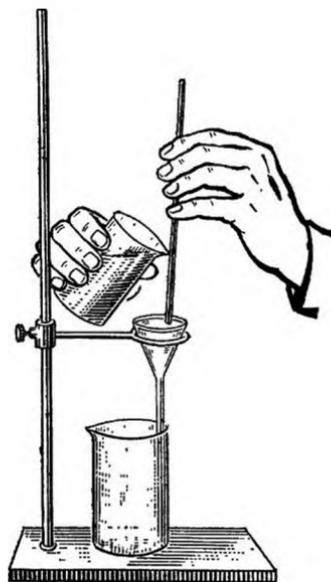


Рис. 41. Декантация

кантацией следует до тех пор, пока стекающая с осадка жидкость не будет содержать отмываемых примесей. Чтобы убедиться в том, что промывание осадка можно закончить, под воронку подставляют пробирку с небольшим количеством реактива, который дает характерную реакцию с отмываемым от осадка веществом, и собирают в нее несколько капель фильтрата.

Например, беря пробу на полноту промывания осадка от растворимых хлоридов, в пробирку наливают по несколько миллилитров растворов AgNO_3 и HNO_3 и, подставив пробирку под воронку, собирают в нее 1—2 мл фильтрата. Отсутствие мути в пробирке — признак полноты промывания осадка.

Пробу на полноту промывания можно выполнять и другим способом. Собирают в пробирку 1—2 мл фильтрата и приливают несколько миллилитров реактива. Отсутствие следов мути показывает, что промывание осадка закончено.

Перенесение осадка на фильтр. Хорошо промытый осадок следует аккуратно перенести на фильтр, через который производилась декантация. Для этого в стакан с осадком снова приливают 20—25 мл промывной жидкости и, хорошо перемешав ее с осадком, быстро сливают образовавшуюся суспензию по палочке в воронку. Эту операцию повторяют несколько раз, пока на фильтр не будет перенесен весь осадок. Чтобы смыть приставшие к стенкам стакана следы осадка, палочку вынимают и кладут на стакан так, чтобы она выдавалась за край его носика на 3—5 см. После этого стакан берут в левую руку и, прижав палочку к стакану указательным пальцем левой руки, наклоняют его над воронкой. В правой руке держат промывалку и, направляя из нее струю жидкости в стакан, тщательно смывают на фильтр частицы осадка (рис. 42); необходимо следить за тем, чтобы жидкость стекала по палочке, не разбрызгиваясь. Таким образом осадок практически полностью попадает в воронку. Нельзя касаться палочкой ни фильтра, ни налитой на него жидкости. Осадок должен занимать не более одной трети емкости фильтра, а жидкость не доходить до верхнего края фильтра на 5—10 мм.

На стенках стакана часто остаются небольшие следы осадка, которые не удается смыть струей воды из промывалки. В таких случаях хорошо промытой стеклянной палочкой с резиновым кольцом протирают внутренние стенки стакана, а также ту стеклянную палочку, которой пользовались для перемешивания раствора и перенесения осадка на фильтр. Таким образом, все приставшие к ним следы осадка собирают резиновым наконечником и затем смывают с него в воронку струей жидкости из промывалки. Можно обойтись и без палочки с резиновым наконечником, тогда остатки осадка стирают со стакана и палочки куском беззольного фильтра.

После фильтрования осадок смывают с фильтра в глубину его, для чего струю воды из промывалки направляют по краям фильтра вниз по спирали.

Высушивание осадка. Чтобы осадок не загрязнялся при высушивании, воронку с осадком накрывают фильтровальной бумагой

(но не беззольной), смоченной дистиллированной водой, на фильтре пишут простым карандашом химическую формулу осадка, свою фамилию и инициалы. Выходящие за края воронки концы бумаги обрывают, плотно прижимая ее к краям воронки пальцем. Когда бумага высохнет, она будет плотно прилегать к воронке.

Накрытую фильтровальной бумагой воронку с осадком помещают на 20—30 мин в сушильный шкаф с температурой 90—110°C.



Рис. 42. Переноска осадка из стакана на фильтр

Если нет необходимости сжигать фильтр в тот же день, его можно не помещать в сушильный шкаф, так как за ночь он высохнет и при комнатной температуре.

§ 117. Прокаливание осадка

Для прокаливания осадков употребляют фарфоровые тигли. Их можно нагревать до высокой температуры как в муфельной печи, так и непосредственно на пламени горелки. Даже при сильном прокаливании масса фарфоровых тиглей не меняется. Если прокаливаемое вещество реагирует с фарфором, фарфоровые тигли заменяют платиновыми. Например, в фарфоровом тигле нельзя сплавлять вещества с карбонатом натрия и щелочами, а также работать с фтористоводородной (плавиковой) кислотой.

Надпись наносят на непокрытое глазурью дно фарфорового тигля раствором хлорида железа (III) и закрепляют ее прокаливанием тигля. Нагревая на горелке, тигель вставляют в фарфоровый треугольник (см. рис. 31), который подбирают так, чтобы тигель входил в него на половину высоты.

Для очистки тигля от плотно приставшего осадка рекомендуется налить в него концентрированный раствор азотной или соляной кислоты и осторожно нагреть под тягой. Если тигель не отмывается, применяют смесь из трех частей азотной кислоты и одной части соляной. Если тигель не удастся хорошо очистить, его нельзя применять для дальнейших аналитических работ.

Подготовка тигля к работе. Чистый тигель вставляют в фарфоровый треугольник и прокаливают на горелке 15—20 мин. Дно тигля должно быть на несколько миллиметров выше внутреннего (синего) конуса пламени. Прокаленный тигель охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры. Затем его взвешивают и вторично прокаливают в тех же условиях 10—15 мин. После охлаждения в эксикаторе тигель вновь взвешивают. Изменение массы тигля после повторного прокаливания допускается в пределах $\pm 0,0002$ г. В противном случае тигель снова прокаливают. Такую обработку тигля называют *прокаливанием до постоянной массы*.

Иногда не удается добиться полного прокаливания осадка на обычной газовой горелке и приходится дополнительно прокалить его в муфельной печи. В этом случае пустой тигель до взвешивания также прокаливают в муфельной печи или на паяльной горелке, предварительно разогрев его на обычной горелке.

Прокаливание осадка без предварительного отделения фильтра. Убедившись в постоянстве массы прокаленного тигля, в него переносят высушенный фильтр с осадком. Для этого ставят тигель на черную гляцевитую бумагу, берут фильтр за верхний край и осторожно вынимают из воронки, подносят его к тиглю, осторожно свертывают над ним и аккуратно укладывают в тигель.

После удаления фильтра из воронки на ней иногда остаются следы осадка. В этом случае следует кусочком беззольного фильтра тщательно вытереть воронку и положить его также в тигель. Если при перенесении фильтра в тигель несколько крупинок осадка просыплется на гляцевую бумагу, их следует стряхнуть также в тигель. Затем тигель ставят в фарфоровый треугольник, помещенный на кольцо штатива, и нагревают на небольшом пламени.

При нагревании тигля нельзя допускать воспламенения фильтра, так как при этом могут распылиться тонкие частицы осадка. Если бумага загорится, не следует задувать пламя. Нужно отставить горелку и прикрыть тигель крышкой, прекратив доступ воздуха, — пламя быстро погаснет. Затем осторожно снимают крышку, горелку вновь подставляют под тигель и нагревают так, чтобы фильтр медленно тлел. После того как тление прекратится, пламя горелки постепенно увеличивают. Для ускорения прокаливания после сгорания фильтра тигель прокаливают в наклонном положении, поворачивая его время от времени тигельными щипцами. После полного озоления фильтра прокаливание продолжают еще 10—15 мин.

Тигель в горячем состоянии переносят в эксикатор и ставят в весовую, где он охлаждается до комнатной температуры, после чего взвешивают. Разница между двумя последними взвешиваниями должна быть не больше $\pm 0,0002$ г.

Прокаливание осадка с предварительным отделением фильтра. Если перед прокаливанием требуется отделить фильтр от осадка, то хорошо высушенный осадок высыпают на глянцевую черную бумагу. Накрывают его сухой опрокинутой воронкой, закрыв конец ее кусочком бумаги или ваты. Фильтр вместе с приставшими к нему частицами осадка осторожно складывают над прокаленным и доведенным до постоянной массы тиглем и помещают его в этот тигель. Затем фильтр сжигают и прокаливают до полного озоления так же, как это делают при сжигании и прокаливании фильтра с осадком.

Во время сжигания и прокаливания фильтра частицы осадка, оставшиеся на фильтре, могут восстановиться. Для окисления их после полного озоления фильтра тигель охлаждают до комнатной температуры и вносят в него из капельницы 3—5 капель концентрированного раствора HNO_3 или 3%-ного раствора H_2O_2 . Осторожно, во избежание разбрызгивания, выпаривают жидкость на небольшом пламени, следя за тем, чтобы пламя не касалось тигля. Когда жидкость полностью выпарится и перестанут выделяться пары воды, тигель сильно прокаливают. Отставив горелку и охладив тигель, ставят его на лист глянцевой бумаги. К прокаленному остатку присоединяют ранее отделенный осадок, который хранился на другом листе бумаги под воронкой. Содержимое тигля вновь прокаливают, постепенно усиливая пламя. Охладив тигель в эксикаторе, его взвешивают и снова прокаливают до постоянной массы.

§ 18. Фильтрование через тигли или воронки с пористым дном

Для фильтрования с последующим взвешиванием осадка применяются фильтрующие стеклянные или фарфоровые тигли, дно которых сделано из пористой стеклянной массы. Кроме фильтрующих тиглей употребляют фильтрующие воронки с такой же пластинкой (табл. 20). Последними пользуются обычно не в анализе, а для препаративных работ, например для отделения кристаллов перекристаллизованной соли от маточного раствора.

В зависимости от величины пор фильтрующей пластинки тигли и воронки обозначают номерами 1, 2, 3 и 4. Фильтрование через тигли или воронки с пористым дном осуществляют, используя вакуум, создаваемый водоструйным или масляным насосом. В зависимости от степени дисперсности (раздробления) осадка следует подобрать тигель или воронку с пластинкой той или иной пористости. Тигель или воронку вставляют в хорошо пригнанную пробку толстостенной колбы (рис. 43), включают вакуум-насос и пропускают через тигель (воронку) горячую дистиллированную воду. Через новые, еще не бывшие в употреблении тигли (воронки) пропускают под вакуумом сначала разбавленную соляную кислоту, затем горячую дистиллированную воду. Хорошо промытый тигель сушат в сушильном шкафу при 100—130°C 20—30 мин.

Фильтрующие тигли и их применение

№ тигля	Средний диаметр пор, мкм	Применение
1	100—200	Препаративные работы с крупнокристаллическими осадками
2	40—50	Препаративные работы с мелкокристаллическими осадками
3	20—25	Аналитические работы с аморфными осадками, например с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$
4	4—10	Аналитические работы с мелкокристаллическими осадками, например с BaSO_4

Горячий тигель помещают в эксикатор, охлаждают до температуры весовой комнаты и взвешивают. Затем снова помещают тигель в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы. Высушенный и взвешенный тигель вставляют в пробку отсасывающей колбы и включают насос, после чего приступают к фильтрованию осадка.

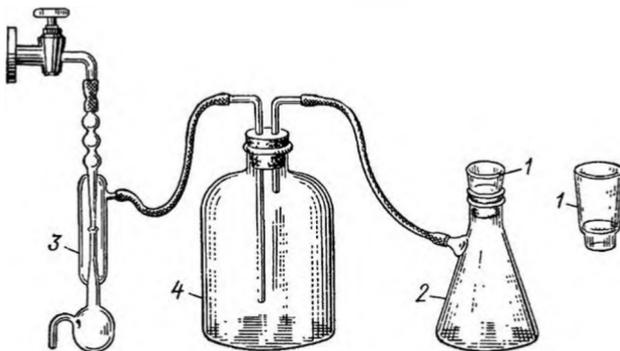


Рис. 43. Фильтрование через тигли с пористым дном: 1 — фильтрующий тигель; 2 — колба для отсасывания; 3 — вакуум-насос; 4 — предохранительная склянка

Декантируют, промывают и фильтруют так же, как в случае фильтрования через бумажные фильтры. Фильтруемую жидкость вместе с осадком наливают в воронку или тигель при помощи палочки, которую удерживают над центром фильтрующей пластинки. Осадок не должен попадать на боковые стенки тигля. Во время фильтрования тигель не следует наполнять жидкостью больше чем на $\frac{3}{4}$.

Осадок в пористом тигле прокаливают или высушивают до постоянной массы. Фарфоровые тигли можно нагреть до очень высокой температуры в муфельной печи; стеклянные тигли выдерживают нагревание только до 600°C. Нагревать и охлаждать тигель нужно постепенно, иначе он может лопнуть.

После окончания работы пористые тигли или воронки тщательно очищают. Сначала вытряхивают из тигля (воронки) остаток, затем обрабатывают тигель (воронку) растворителем. Не разрешается промывать тигель (воронку) горячим концентрированным раствором едкой щелочи.

Глава XXXII. ВЫЧИСЛЕНИЯ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

§ 119. Расчет навески

Навеской называется весовое количество образца, взятое для анализа. Величина ее зависит от процентного содержания определяемой составной части в пробе и от характера осадка (осаждаемой формы). Если осадок аморфный и очень объемистый [например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$], можно взять для анализа небольшую навеску, такую, чтобы масса окончательно полученного осадка (весовой формы) была 0,10—0,15 г. Если весовая форма осадка кристаллическая и, следовательно, осадок компактный, взятая навеска должна быть такой, чтобы масса осадка после прокаливания равнялась 0,3—0,5 г. Наконец, если осадок с трудом поддается прокаливанию, масса его не должна превышать 0,1 г.

В большинстве случаев берут навеску, величина которой составляет от нескольких десятых граммов до одного грамма. Если же необходимо определить содержание незначительных количеств примесей (порядка 0,001%), берут навеску в несколько граммов.

Пример. Требуется определить процентное содержание бария в образце кристаллического хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Решение. Рассчитываем, какую навеску соли следует взять, чтобы масса осадка BaSO_4 была равна приблизительно 0,5 г. Составляем уравнение реакции:



Грамм-молекула $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (244,28 г) соответствует грамм-молекуле BaSO_4 (233,40 г). Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{из } 244,28 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ получается } 233,40 \text{ г} \\ \text{» } x \text{ » } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ » } 0,50 \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{244,28 \cdot 0,50}{233,40} = 0,52 \text{ г.}$$

Практически величина навески кристаллического хлорида бария может быть равна 0,45—0,7 г.

§ 120. Взятие навески

Навеску взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,2 мг (0,0002 г). Сначала взвешивают часовое стекло (с. 213) диаметром 4—6 см и записывают его массу. Затем насыпают шпа-

телем на стекло анализируемое вещество и вновь взвешивают (с. 213). Иногда навеску удобнее взять по разности. В бюксе помещают анализируемое вещество и взвешивают его на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Вынимают бюкс из шкафа весов (*руки должны быть чистыми*). Над стаканом, в котором проводится анализ, снимают левой рукой крышку с бюкса, ссыпают в стакан некоторое количество вещества и снова взвешивают бюкс. Разность между результатами обих взвешиваний даст величину взятой навески.

§ 121. Расчет количества осадителя

Если анализируемое вещество можно осадить из раствора в виде нескольких соединений, выбирают наименее растворимое. Например, Ba^{2+} может быть осажден в виде сульфата, хромата, карбоната и оксалата. Растворимость BaSO_4 равна 2,5 мг/л; BaCrO_4 — 2,8 мг/л; BaCO_3 — 14,1 мг/л; BaC_2O_4 — 90,1 мг/л. Очевидно, что барий лучше определять в виде BaSO_4 . Выбрав осадитель, рассчитывают приблизительное количество его (в миллилитрах), необходимое для полного осаждения данного иона.

Пример. Для анализа взято 0,45 г хлорида бария. Осаждают 2 н. раствором серной кислоты. Требуется определить содержание ионов бария в образце кристаллического хлорида бария.

Решение. Вычислим, сколько миллилитров серной кислоты необходимо для осаждения ионов бария.

Согласно уравнению реакции на 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется 1 моль H_2SO_4 . Вычисляем, сколько граммов H_2SO_4 требуется для осаждения Ba^{2+} из 0,45 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Так как 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ весит 244,28 г, а 1 моль H_2SO_4 — 98,08 г, можно составить пропорцию:

на 244,28 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется 98,08 г H_2SO_4

» 0,45 » $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » x » H_2SO_4

$$x = \frac{98,08 \cdot 0,45}{244,28} = 0,1807 \text{ г безводной } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Затем вычислим, сколько потребует миллилитров 2 н. раствора H_2SO_4 для осаждения всего бария в виде сульфата:

в 1000 мл 2 н. раствора содержится 98 г H_2SO_4
 » x » 2 н. » » 0,18 » H_2SO_4

$$x = \frac{0,18 \cdot 1000}{98} \approx 2 \text{ мл 2 н. раствора } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Практически нужно взять 4—5 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , так как осадитель должен быть в избытке.

Обычно вводят избыток осадителя, равный 50—100% от рассчитанного количества.

§ 122. Вычисление процентного содержания вещества в образце

Анализируемую составную часть вещества при гравиметрическом методе анализа выделяют в виде нерастворимого соединения (осадка). После высушивания или прокаливания состав осадка соответствует определенной химической формуле. Так как обычно требуется вычислить содержание определяемой составной части анализируемой пробы в процентах, необходимо знать навеску, массу полученного осадка (весовой формы) и его химическую формулу*.

Пример 1. Навеска известняка 0,5015 г. Анализом установлено, что содержание CaO равно 0,3248 г. Определить процентное содержание оксида кальция и кальция в пробе известняка.

Решение. Составляем пропорцию:

в 0,5015 г известняка содержится 0,3248 г CaO
 » 1000 » » » x » CaO

$$x = \frac{0,3248 \cdot 100}{0,5015} = 64,77\% \text{ CaO.}$$

Для вычисления процентного содержания кальция сначала определим, сколько кальция входит в состав полученного осадка (0,3248 г CaO). Молекулярная масса CaO — 56,08, атомная масса Ca — 40,08. Составляем пропорцию:

в 56,08 г CaO содержится 40,08 г Ca
 » 0,3248 » CaO » x » Ca $x = \frac{0,3248 \cdot 40,08}{56,08} = 0,2321 \text{ г Ca.}$

Вычислив количество определяемого вещества в осадке, тем самым определили количество его во взятой навеске. Например, в осадке содержится 0,2321 г Ca; такое же количество кальция содержится во взятой навеске (0,5015 г). Процентное содержание кальция в анализируемом образце определяем из следующей пропорции:

в 0,5015 г известняка содержится 0,2321 г Ca
 » 100 » » » x » Ca $x = \frac{0,2321 \cdot 100}{0,5015} = 46,29\% \text{ Ca.}$

Пример 2. При анализе 0,8105 г сплава получено 0,5008 г. Al₂O₃. Определить процентное содержание алюминия в сплаве.

Решение. Вычислим количество алюминия в осадке. Молекулярная масса оксида алюминия Al₂O₃ равна 101,96; атомная масса алюминия 26,98; 1 моль Al₂O₃ содержит 2 г-атом Al. Составляем пропорцию:

в 101,96 г Al₂O₃ содержится 2 · 26,98 г Al
 » 0,5008 » Al₂O₃ » x » Al $x = \frac{2 \cdot 26,98 \cdot 0,5008}{101,96} = 0,2651 \text{ г Al.}$

Вычислим процентное содержание алюминия в сплаве. Найденное количество алюминия соответствует количеству его во взятой навеске. Следовательно:

в 0,8105 г сплава содержится 0,2651 г Al
 » 100 » » » x » Al

$$x = \frac{0,2651 \cdot 100}{0,8105} = 32,71\% \text{ Al.}$$

Таким образом, чтобы вычислить содержание определяемой составной части в осадке, массу высушенного или прокаленного

* Химическая формула анализируемого образца может быть неизвестна.

осадка умножают на молекулярную или атомную массу определяемого вещества и делят на молекулярную массу соединения, находящегося в осадке.

Для расчетов процентного содержания вещества в весовом анализе применяют формулу

$$x = \frac{b \cdot 100}{q} \%,$$

где x — процентное содержание определяемого вещества; b — масса определяемого вещества в осадке; q — навеска.

Если весовая форма является и определяемым веществом, то в приведенном уравнении вместо b подставляют массу полученной весовой формы. Например, при определении содержания CaO в известняке

$$x = \frac{\text{масса осадка} \cdot 100}{q} \%.$$

Химический состав определяемого вещества очень часто не соответствует составу полученного осадка, хотя это вещество обязательно является составной частью осадка. Например, при определении содержания железа (металлическое железо Fe) весовой формой является Fe_2O_3 . В подобных случаях сначала вычисляют количество определяемого вещества в полученном осадке:

$$b = \frac{BA}{M},$$

где b — масса определяемого вещества в осадке; B — масса осадка; A — атомная или молекулярная масса определяемого вещества; M — молекулярная масса вещества, находящегося в осадке.

Отношение A/M называется *фактором пересчета*, а также *химическим* или *аналитическим множителем* (F). Это отношение показывает, сколько граммов определяемого вещества содержится в 1 г осадка. При определении содержания кальция путем взвешивания его в виде CaO фактор пересчета равен

$$F_{\text{Ca}/\text{CaO}} = \frac{A_{\text{Ca}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{40,08}{56,08} = 0,7147.$$

Фактор пересчета равен отношению эквивалентных количеств определяемого и взвешенного веществ. Следовательно, в отношении, выражающем фактор пересчета, атомная или молекулярная масса определяемого вещества находится в числителе, а молекулярная масса весовой формы (осадка) — в знаменателе. При вычислении фактора пересчета в числителе и знаменателе указывают одинаковое число атомов определяемого и взвешенного вещества. Например, при вычислении массы алюминия по массе прокаленного оксида алюминия химический фактор равен

$$F_{\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2\text{Al}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,5293.$$

§ 123. Определение кристаллизационной воды в кристаллическом хлориде бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Вода в твердых телах может быть гигроскопической и кристаллизационной. Количество гигроскопической воды в веществе сильно изменяется в зависимости от степени измельчения его и от влажности окружающего воздуха. Определение влажности — это определение количества гигроскопической воды.

Вещества, содержащие кристаллизационную воду, называют *кристаллогидратами*. Количество кристаллизационной воды, участвующей в образовании кристаллогидрата, для каждого вещества строго определено. Некоторые кристаллогидраты при хранении в сухом воздухе могут терять часть кристаллизационной воды. Этот процесс называют *выветриванием* кристаллов. Другие кристаллогидраты, напротив, поглощают из влажного воздуха влагу. Это явление называют *распływанием* кристаллов. Чтобы кристаллогидраты не изменяли своего состава (т. е. не расплывались и не выветривались), их хранят в банках с притертыми пробками.

Для определения количества кристаллизационной воды в кристаллогидрате необходимо предварительно выяснить по справочнику, при какой температуре это вещество теряет свою кристаллизационную воду, и при этой температуре проводить ее удаление. Например, количество кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определяется при $120\text{—}125^\circ\text{C}$.

Проведение анализа. 1. Хорошо моют бюкс, насухо вытирают его снаружи полотенцем и помещают со вставленной на ребро крышкой на $30\text{—}40$ мин в сушильный шкаф при $120\text{—}125^\circ\text{C}$. Горячий бюкс с крышкой охлаждают в эксикаторе в весовой комнате ($15\text{—}20$ мин).

Взвешивают бюкс с крышкой на аналитических весах. Результаты взвешивания записывают в тетрадь. После первого взвешивания бюкс вновь ставят в сушильный шкаф на $20\text{—}30$ мин при той же температуре. Охладив бюкс в эксикаторе, снова взвешивают и записывают результат. Если масса бюкса не изменяется или изменяется незначительно (не более чем на $0,0002$ г), высушивание считается законченным.

2. В высушенный и взвешенный бюкс насыпают $2\text{—}3$ г кристаллического хлорида бария, взвешивают его и записывают в тетрадь массу бюкса с веществом.

3. Открывают бюкс и ставят его вместе с крышкой на $1,5\text{—}2$ ч в сушильный шкаф. Температура в шкафу в течение этого времени должна быть $120\text{—}125^\circ\text{C}$. При более высокой температуре BaCl_2 разлагается, а при более низкой будет удалена не вся кристаллизационная вода.

4. Бюкс закрывают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Высушивание повторяют при тех же условиях в течение 30 мин и после

охлаждения в эксикаторе вновь взвешивают бюкс с веществом. Высушивание повторяют до тех пор, пока масса бюкса с BaCl_2 не будет постоянной (разница не более 0,0002 г).

Ниже приведен пример записи результатов опыта:

Дата
 Название работы: «Определение кристаллизационной воды в кристаллическом хлориде бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)»

Взвешивание хлорида бария до высушивания

Масса бюкса после первого высушивания	24,3240 г
Масса бюкса после второго высушивания	24,3238 »
Постоянная масса бюкса	24,3238 »
Масса бюкса с навеской	27,0141 »
Масса хлорида бария	2,6903 »

Взвешивание хлорида бария после высушивания

Масса бюкса с навеской после первого высушивания . .	26,6172 г
Масса бюкса с навеской после второго высушивания . .	26,6165 »
Масса бюкса с навеской после третьего высушивания . .	26,6161 »
Постоянная масса бюкса с хлоридом бария	26,6161 »

Р а с ч е т. Масса кристаллизационной воды:

$$27,0141 - 26,6161 = 0,3980 \text{ г.}$$

Для вычисления содержания кристаллизационной воды в процентах составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{в } 2,6903 \text{ г образца содержится } 0,3980 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \\ \text{» } 100 \text{ » » » } x \text{ » } \text{H}_2\text{O} \end{array} \quad x = \frac{0,3980 \cdot 100}{2,6903} = 14,79\% \text{ воды.}$$

Полученный результат сравниваем с теоретическим содержанием кристаллизационной воды, рассчитанным по химической формуле. Молекулярная масса $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 244,28 г, а H_2O — 18,015 г. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{в } 244,28 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ содержится } 36,03 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \\ \text{» } 100 \text{ » } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ » } x \text{ » } \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$x = \frac{36,03 \cdot 100}{244,28} = 14,75\%.$$

Если результаты анализа сравнить с теоретически вычисленным количеством воды для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно подсчитать ошибку определения:

$$14,79 - 14,75 = 0,04\%.$$

Относительная ошибка (в процентах) составит:

$$\frac{14,75 - 0,04}{100 - x} \quad x = \frac{0,04 \cdot 100}{14,75} = 0,27\%.$$

§ 124. Определение влажности

Влажность определяют так же, как и содержание кристаллизационной воды, но при другой температуре высушивания (в большинстве случаев при 105—110°C). Так как образец должен иметь возможно большую поверхность, его предварительно измельчают в порошок (минералы, уголь, соли и т. п.) или разрезают на мелкие куски (бумага, кожа и т. п.).

Бюкс с крышкой высушивают в сушильном шкафу при 105—110°C до постоянной массы, затем охлаждают в эксикаторе в весовой комнате. Во взвешенный бюкс помещают от 2 до 5 г средней пробы образца (навеска). Бюкс с навеской помещают в сушильный шкаф и доводят до постоянной массы при 105—110°C. Потеря в массе соответствует количеству влаги во взятой навеске. Количество влаги выражают в процентах по отношению к взятой навеске.

§ 125. Определение содержания золы

Органические соединения обычно содержат различные неорганические примеси, которые после сжигания органической части остаются в виде золы. Необходимо, чтобы при определении зольного остатка озоление было полным, т. е. чтобы в золе остались только минеральные вещества, а вся органическая часть сгорела и все летучие компоненты были удалены.

Озоление проводят в следующем порядке:

1. Прокаливают тигель с крышкой до постоянной массы (с. 230).

2. Взвешивают в тигле 1—2 г исследуемого вещества.

3. Вставляют тигель с крышкой в фарфоровый треугольник, помещенный на кольцо штатива, и нагревают его сначала на слабом пламени так, чтобы пламя не касалось дна тигля. Происходит сухая перегонка вещества: выделяются газы. Внутренние стенки тигля и крышка покрываются смолистым налетом черно-бурого цвета. Нельзя допускать, чтобы продукты сухой перегонки осаждались на наружной поверхности стенок тигля. Это может произойти, если тигель сразу нагревают на сильном пламени. После окончания выделения паров и газов приоткрывают крышку тигля и постепенно усиливают нагревание, приближая пламя к тиглю.

Для усиления притока воздуха тигель ставят в наклонном положении, время от времени поворачивая его.

Иногда очень долго не удается достигнуть полного озоления вещества. В таком случае тигель охлаждают и смачивают остаток 1—2 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Добавленный раствор должен хорошо впитаться. Затем прибавляют еще 1 мл перекиси водорода, осторожно выпаривают досуха и, постепенно увеличивая пламя, прокаливают содержимое тигля до полного озоления, т. е. до полного сгорания частиц угля, так чтобы зола стала совершенно белой.

4. Охлаждают тигель в эксикаторе и взвешивают. Количество золы рассчитывают по разности массы тигля с золой и пустого тигля.

Пример расчета

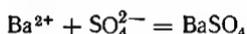
Навеска	1,2025 г
Масса тигля с золой	12,5842 »
Масса тигля без золы	12,5220 »
Масса золы	0,0622 »

Содержание золы в процентах

$$\frac{0,0622 \cdot 100}{1,2025} = 5,1\%$$

§ 126. Определение бария в кристаллическом хлориде бария (BaCl₂·2H₂O)

Для количественного определения бария его осаждают в виде сульфата бария BaSO₄. Ионы SO₄²⁻, необходимые для осаждения ионов Ba²⁺, вводят в виде H₂SO₄:



Осаждение. Взвешивают часовое стекло на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. На взвешенном часовом стекле берут с такой же точностью навеску 0,5—0,7 г кристаллического хлорида бария. Навеску аккуратно переносят в чистый стакан емкостью 200—300 мл. Держат стекло наклонно над стаканом, струей воды из промывалки хорошо обмывают его, направляя всю стекающую жидкость в стакан. Полученный раствор разбавляют водой до 75—100 мл, помешивая стеклянной палочкой. Если палочка снабжена резиновым наконечником, помешивают другим концом — без наконечника*. Палочку нельзя вынимать из стакана до окончания осаждения, так как на ней могут остаться капли раствора и это повлияет на точность результата анализа. Прибавляют 2—3 мл 2 н. раствора HCl. Нагревают его почти до кипения**, но не кипятят; так как выделяющийся пар может увлечь с собой капельки жидкости из стакана.

В другой небольшой стакан наливают 5—6 мл 2 н. раствора H₂SO₄ (расчет необходимого количества осадителя приведен на с. 234). Разбавляют раствор водой до 40—50 мл и нагревают до кипения. К горячему раствору хлорида бария прибавляют горячий раствор H₂SO₄ медленно, тонкой струей, постоянно помешивая

* Если случайно наконечник попадет в раствор, следует вынуть палочку из раствора, тщательно обмыть ее дистиллированной водой над стаканом с анализируемым раствором и опустить в него чистую палочку без наконечника.

** Соляную кислоту добавляют для того, чтобы предупредить образование коллоидного раствора и создать условия для образования более крупных кристаллов BaSO₄.

стеклянной палочкой. В начале осаждения добавляют H_2SO_4 медленно, а последние 3—5 мл — быстрее.

Стакан с осадком тотчас же ставят на кипящую водяную баню и некоторое время выдерживают, затем прекращают нагревание бани. Осаждение при нагревании и медленное охлаждение на бане способствуют образованию крупнокристаллического осадка. Когда раствор над осадком станет прозрачным, проверяют полноту осаждения. Для этого осторожно прибавляют в раствор по стенке стакана 2—3 капли H_2SO_4 (можно холодной). Если в месте падения капель кислоты не образуется мути (допускается легкое взмучивание осадка со дна стакана), осаждение считается законченным.

Стакан накрывают куском смоченной фильтровальной бумаги, наколов ее на палочку, и оставляют на 2—3 ч или (лучше) до следующего дня.

Промывание и фильтрование осадка. Плотный фильтр (синяя лента) кладут в воронку (с. 225) и декантируют через фильтр прозрачную жидкость над осадком. Для этого по плотно приставленной к носику стакана палочке осторожно сливают с осадка жидкость так, чтобы не взмутить его. Между двумя последовательными заполнениями фильтра палочка должна находиться в стакане, но не касаться внутренней стенки носика. Ее следует опускать в раствор и вынимать из раствора, стараясь не взмутить осадок.

Осадок промывают несколько раз холодной водой методом декантации. После 4—5-кратной декантации проверяют полноту промывания осадка от ионов SO_4^{2-} . Для этого собирают в чистую пробирку 1—2 мл последней порции вытекающей из воронки жидкости, прибавляют к ней 1—2 мл 2 н. HNO_3 и 3—4 капли 0,5 н. раствора $BaCl_2$, при этом жидкость не должна мутнеть. Если муть появится, продолжают промывание. Отмыв осадок от ионов SO_4^{2-} , осторожно переносят его на фильтр (с. 228). Закрывают воронку влажным куском фильтровальной бумаги (с. 228) и высушивают осадок в сушильном шкафу при 100—110°C.

Прокаливание осадка. Прокаливают тигель до постоянной массы. Фильтр вместе с осадком аккуратно переносят в тигель и сжигают на небольшом пламени горелки. После полного обугливания фильтра пламя горелки увеличивают и продолжают прокалывать тигель с осадком до полного исчезновения следов угля на стенках тигля и в самом осадке.

Охлажденный в эксикаторе тигель взвешивают и прокалывают вновь до постоянной массы. В большинстве случаев одного повторного прокалывания бывает достаточно. Пример записи результатов опыта.

Дата
Название работы: «Определение бария в кристаллическом хлориде бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)»

Взвешивание кристаллического хлорида бария

Масса часового стекла с хлоридом бария
Масса часового стекла
Масса хлорида бария

Взвешивание сульфата бария BaSO₄

Масса тигля после первого прокаливания	
Масса тигля после второго прокаливания	
Масса тигля с BaSO ₄ после первого прокаливания	
Масса тигля с BaSO ₄ после второго прокаливания	
Масса BaSO ₄	

Расчет. Для анализа взято 0,5850 г хлорида бария. Масса осадка BaSO₄ 0,5642 г. Сколько бария содержится в осадке BaSO₄?

Молекулярная масса BaSO₄ равна 233,40, атомная масса Ba — 137,36. Составляем пропорцию:

в 233,40 г BaSO₄ содержится 137,34 г Ba
 » 0,5642 » BaSO₄ » x » Ba

$$x = \frac{137,34 \cdot 0,5642}{233,40} = 0,3321 \text{ г Ba.}$$

Для вычисления содержания бария в BaSO₄ можно использовать аналитический множитель, или фактор пересчета (с. 236), который равен

$$F_{\text{Ba/BaSO}_4} = \frac{137,34}{233,40} = 0,5884.$$

Подставляя это значение в составленное равенство, получаем значение x:

$$x = 0,5884 \cdot 0,5642 = 0,3321 \text{ г.}$$

Содержание бария в процентах к взятой навеске находим из пропорции:

в 0,5852 г образца содержится 0,3321 г Ba
 » 100 » » » x » Ba

$$x = \frac{0,3321 \cdot 100}{0,5850} = 56,77\%.$$

Для сравнения полученного результата с содержанием бария в х. ч. BaCl₂ · 2H₂O · 2H₂O рассчитываем процентное содержание бария в BaCl₂ · 2H₂O:

в 244,28 г BaCl₂ · 2H₂O содержится 137,34 г Ba
 » 100 г BaCl₂ · 2H₂O » x » Ba

$$x = \frac{137,34 \cdot 100}{244,28} = 56,22\%.$$

Если взятая для анализа соль была химически чистой, то ошибка составляет

$$56,77 - 56,22 = 0,55\%.$$

Относительную ошибку (в процентах) вычисляем из следующей пропорции:

$$\frac{56,22 - 0,55}{100 - x} = \frac{0,55 \cdot 100}{56,22} = 0,98\%.$$

§ 127. Определение магния в кристаллическом сульфате магния (MgSO₄ · 7H₂O)

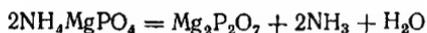
Ионы Mg²⁺ осаждают в виде аммоний-магниевый фосфата NH₄MgPO₄. Для образования NH₄MgPO₄ необходимо одновременное присутствие в растворе ионов NH₄⁺, Mg₂²⁺, PO₄³⁻:



Ионы Mg^{2+} присутствуют в исследуемом растворе, ионы NH_4^+ вводят с NH_4OH , а ионы PO_4^{3-} — с Na_2HPO_4 :



При прокаливании NH_4MgPO_4 разлагается, образуя пиррофосфат магния:



Для получения крупнокристаллического осадка к кислому раствору соли магния, содержащему гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 и NH_4Cl , прибавляют NH_4OH . Последний взаимодействуя с раствором соли магния, может образовать осадок $Mg(OH)_2$. Образование этого осадка предупреждают, прибавляя NH_4Cl , который уменьшает степень диссоциации NH_4OH и, следовательно, понижает концентрацию OH^- -ионов. Вследствие этого не достигается произведения растворимости $Mg(OH)_2$ и гидроксид магния не выпадает в осадок.

Большое количество аммонийных солей и избыток Na_2HPO_4 вызывают выпадение осадка $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$, что нежелательно.

Осаждение. Навеску исследуемого кристаллического сульфата магния 0,7—0,9 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, помещают в стакан емкостью 300—400 мл и растворяют в 50—60 мл воды. Добавляют около 5 мл 2 н. HCl , 12—20 мл профильтрованного насыщенного (7%-ного раствора Na_2HPO_4 и около 10 мл 2 н. раствора * NH_4Cl). Раствор нагревают почти до кипения. Приливают 2—3 капли раствора метилового красного, непрерывно помешивая стеклянной палочкой и не касаясь стенок стакана, медленно вводят по каплям 2,5%-ный раствор аммиака до образования желтой окраски. Раствор сильно перемешивают 1 мин, затем дают ему отстояться. Проверяют полноту осаждения, прибавив к прозрачной жидкости над осадком 1—2 капли раствора Na_2HPO_4 . Если образуется муть, прибавляют концентрированную HCl до полного растворения осадка, снова добавляют 2—3 мл 7%-ного раствора Na_2HPO_4 и медленно, по каплям, прибавляют концентрированный раствор аммиака до появления желтой окраски.

Раствор с осадком охлаждают при комнатной температуре. Приливают еще около 30 мл 10%-ного раствора аммиака ** и дают отстояться 2—3 ч.

Промывание и фильтрование. Отделяют раствор от осадка декантацией, фильтруют через фильтр средней плотности (белая лента). Осадок NH_4MgPO_4 немного растворим в воде (0,009 г/л при комнатной температуре). Чтобы уменьшить растворимость осадка, его промывают 2,5%-ным раствором NH_4OH (один объем 10%-ного

* При этом не должен выпадать осадок. Если же он выпадает, его растворяют в нескольких миллилитрах 2 н. HCl .

** Растворимость NH_4MgPO_4 в растворе аммиака значительно меньше, чем в чистой воде (в связи с влиянием одноименного иона).

NH_4OH и три объема воды). Осадок промывают, декантируя, пока промывная жидкость не перестанет давать реакцию на PO_4^{3-} .

Пробу на полноту промывания проводят следующим образом. К подкисленной пробе фильтрата прибавляют 1—2 капли метилового красного и 1—2 мл MgCl_2 и NH_4OH до появления желтой окраски. Проба при этом должна оставаться прозрачной. Хорошо промытый осадок переносят на фильтр. Фильтр с осадком высушивают в сушильном шкафу при 95—100°C. Если прокаливание не будет проводить в тот же день, фильтр можно не высушивать.

Сжигание фильтра и прокаливание осадка. Фильтр сжигают отдельно от осадка (с. 231). Поскольку NH_4MgPO_4 легко плавится при нагревании, он адсорбирует частицы угля, которые трудно сгорают. Поэтому остаток в тигле получается не белого цвета, а серого или черного. Для того чтобы сгорели адсорбированные частицы угля, отставляют горелку и охлаждают тигель до комнатной температуры, прибавив несколько кристалликов растертого в тонкий порошок нитрата аммония, и вновь осторожно нагревают. После прекращаения выделения паров тигель прокаливают. Получается белый осадок. Если же он остается темным, снова обрабатывают нитратом аммония NH_4NO_3 . Привес от оставшихся частиц угля очень незначителен, он почти не влияет на результат анализа.

Закончив озоление фильтра, охлаждают тигель и пересыпают с глянцевой черной бумаги весь остальной фосфат аммония-магния в тигель. Снова прокаливают тигель — сначала на небольшом пламени горелки, так как NH_4MgPO_4 разлагается, образуя NH_3 и пары H_2O , которые при быстром выделении могут увлечь за собой легкие частицы осадка.

После слабого прокаливания в течение 10—15 мин постепенно увеличивают пламя горелки. Переносят тигель в накаленную муфельную печь и прокаливают его еще 10—15 мин. Затем его охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Пример. Взято 0,8715 г кристаллического сульфата магния. Получено 0,3942 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Решение. Количество магния в осадке:

$$\begin{array}{l} M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} - 2A_{\text{Mg}} \\ 0,3942 \text{ г} - x \text{ г} \end{array} \quad x = \frac{2A_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = 0,3942 \text{ г.}$$

Содержание магния в процентах ко взятой навеске:

$$x = \frac{2A_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} \cdot \frac{0,3942 \cdot 100}{0,8715}$$

Вместо того чтобы подставлять в это равенство значения $2A_{\text{Mg}}$ и $M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$, можно подставить их отношение, которое заранее вычисляют или находят по справочнику. Это отношение равно 0,2185. Подставив его в приведенное равенство, получаем

$$x = \frac{0,2185 \cdot 0,3942 \cdot 100}{0,8715} = 9,88 \%$$

§ 128. Определение железа в железной проволоке

При гравиметрическом определении железа его осаждают (после предварительного растворения анализируемого образца) аммиаком в виде гидроксида. Если при этом в растворе присутствует железо (II), его необходимо предварительно окислить до железа (III). Окисление обычно проводят при нагревании с азотной кислотой или с бромной водой, а иногда с перекисью водорода.

Растворение проволоки. Приготовленный для анализа кусок железной проволоки тщательно очищают наждачной бумагой от ржавчины. Взвесив на аналитических весах 0,07—0,1 г проволоки, свертывают ее по возможности в плоскую спираль и помещают в небольшой стакан. В стакан прибавляют около 25 мл 2 н. HCl и около 1 мл концентрированной HCl, накрывают его часовым стеклом и устанавливают на асбестированной сетке. Смесь слабо нагревают, подставив под сетку горелку так, чтобы пламя ее едва касалось сетки. Смесь не должна кипеть*. По мере растворения проволоки в раствор постепенно вводят 1—2 мл концентрированной HNO₃ для окисления железа (II). После полного растворения проволоки полученный раствор тщательно переносят (часовое стекло споласкивают водой) в стакан емкостью 300—400 мл. Раствор, предварительно разбавленный до 150—200 мл и нагретый до кипения, должен иметь желто-зеленую окраску; более бледный цвет раствора указывает на недостаточную степень окисления железа; в этом случае необходимо дополнительно прибавить азотной кислоты, или бромной воды, или перекиси водорода и затем прокипятить раствор в течение 3—5 мин.

Осаждение железа. К кипящему раствору в присутствии метилового оранжевого или метилового красного при постоянном помешивании медленно, по каплям, приливают 10%-ный раствор NH₄OH до тех пор, пока цвет раствора не станет желтым. При этом выпадает осадок гидроксида железа Fe(OH)₃.

При недостаточном предварительном окислении железа выпадает не красно-бурый, а черный или зеленовато-черный осадок. В этом случае прекращают приливать NH₄OH, выпавший осадок растворяют при нагревании в концентрированной соляной кислоте, избегая большого избытка ее. Затем прибавляют около 1 мл концентрированной азотной кислоты или бромной воды, снова кипятят раствор и повторно осаждают железо аммиаком. Получив красно-бурый осадок, для укрупнения его хлопьев (для улучшения фильтрации) нагревают смесь при помешивании почти до кипения, после чего дают осадку отстояться на водяной бане и тотчас же декантируют через фильтр средней плотности (белая лента).

Осадок гидроксида железа (III) промывают горячим 2%-ным раствором NH₄NO₃, в который добавлен NH₄OH до появления запаха, стараясь переносить возможно меньше осадка на фильтр.

* Хлорид железа может улетучиться с водяными парами.

После многократной декантации проверяют полноту отмывания от Cl^- -ионов (проба с AgNO_3 в присутствии 2 н. HNO_3). Не следует оставлять осадок на фильтре не вполне промытым.

Промытый осадок количественно переносят на фильтр и затем слегка высушивают его. Влажный фильтр с осадком помещают в тигель и обугливают фильтр на малом пламени горелки.

Обугленный фильтр сжигают при возможно более низкой температуре, а затем, постепенно усиливая пламя горелки, доводят осадок до постоянной массы. По количеству полученного оксида железа Fe_2O_3 вычисляют процентное содержание железа в образце проволоки.

Вопросы и задачи

1. Какое количество осадителя (эквивалентное или избыточное) применяют в гравиметрическом анализе для достижения более полного осаждения того или иного иона?

2. Должна ли быть известна точная концентрация раствора осадителя в гравиметрическом анализе?

3. Что такое осаждаемая и весовая формы осадка?

4. Каким требованиям должна удовлетворять осаждаемая форма и каким — весовая?

5. Почему осадки обычно промывают не чистой водой, а разбавленным раствором соли, содержащей одноименный с осадком ион?

6. В каких случаях фильтры сжигают и прокалывают совместно с осадком и в каких — отдельно от него?

7. Как определяют содержание влаги в анализируемом образце?

8. Обосновать условия осаждения ионов Ba^{2+} из растворов его солей.

9. Почему при осаждении Fe^{3+} в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в качестве осадителя применяют NH_4OH , а не KOH или NaOH ?

10. Что такое аналитический множитель, или фактор пересчета?

11. Определить процентное содержание влаги в образце по следующим данным: масса бюкса 8,1748 г; масса бюкса с навеской образца до высушивания 11,8245 г; масса бюкса с образцом после высушивания 11,3248 г.

Ответ: 13,69%.

12. Сколько миллилитров раствора хлорида бария, содержащего в 1 л 30 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, требуется для осаждения ионов SO_4^{2-} из раствора, содержащего 0,5 г сульфата калия?

Ответ: 23,39 мл.

13. Из 0,9580 г технического семиводного кристаллогидрата сульфата магния при анализе получено 0,3000 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Определить процентное содержание магния в анализируемом образце.

Ответ: 6,84%.

14. Вычислить объем 0,1 н. раствора AgNO_3 , необходимый для осаждения Cl^- из раствора, содержащего 0,2923 г хлорида натрия.

Ответ: 50,0 мл.

15. Сколько миллилитров раствора HCl (пл. 1,13 г/см³) требуется для растворения 0,5 г CaCO_3 ?

Ответ: 1,1 мл.

16. При анализе 0,9000 г магнезита найдено 0,0420 г Fe_2O_3 , 0,0582 г CaO и 1,4920 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить процентное содержание оксида железа, железа, оксида кальция, кальция, оксида магния и магния в образце.

Ответ: 4,67% Fe_2O_3 ; 3,26% Fe ;
6,47% CaO ; 4,62% Ca ;
60,06% MgO ; 36,22% Mg .

17. При анализе стандартного образца горной руды, содержащего 55,12% железа, было определено в нем 55,41%. Вычислить абсолютную и относительную ошибки.

Ответ: абсолютная ошибка 0,29%; относительная ошибка 0,53%.

18. Какую навеску сульфата железа FeSO_4 следует взять для определения в нем железа в виде Fe_2O_3 , считая норму осадка равной приблизительно 0,2 г.

Ответ: 0,7 г.

19. Вычислить аналитические множители в следующих примерах:

Определение вещества	S	Cr	Fe_2O_3	MgSO_4
Весовая форма	BaSO_4	Cr_2O_3	FePO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Ответ: 0,1373; 0,6813; 0,5294; 1,0811.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ (ОБЪЕМНЫЙ) АНАЛИЗ

Глава XXXIV. СУЩНОСТЬ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В титриметрическом анализе основной операцией является измерение объема двух взаимодействующих растворов, один из которых содержит анализируемое вещество, а концентрация второго заранее известна. Неизвестную концентрацию анализируемого раствора определяют, зная соотношение объемов реагирующих растворов и концентрацию одного из них.

Раствор, концентрация которого известна и при помощи которого определяют количество другого вещества, называется *стандартным раствором*.

Допустим, требуется определить процентное содержание хлора в хлориде натрия. Это можно сделать при помощи двух методов — гравиметрического и титриметрического. При гравиметрическом методе навеску анализируемого вещества растворяют в воде и количественно осаждают хлорид-ионы в виде осадка AgCl . При этом добавляют избыток осадителя (разбавленного раствора AgNO_3), концентрация которого может быть неизвестна. Определив массу полученного осадка AgCl , вычисляют количество хлора в анализируемой пробе.

Для титриметрического определения хлора в хлориде натрия необходимо использовать раствор AgNO_3 с известной концентрацией и точно определить объем раствора нитрата серебра, эквивалентный анализируемому количеству хлорида натрия. Эквивалентный объем определяют, титруя раствор NaCl раствором AgNO_3 .

Для успешного проведения титриметрического анализа необходимо соблюдение следующих условий:

1. Реакция между реагирующими веществами должна идти до конца и протекать быстро и количественно.

2. Так как при титровании нужно точно установить момент эквивалентности или фиксировать точку эквивалентности, конец реакции между растворами должен быть хорошо заметен по изме-

нению окраски раствора или по появлению окрашенного осадка. Для установления точки эквивалентности при объемном анализе часто применяют индикаторы (с. 261).

3. Концентрация стандартного раствора должна быть точно известна.

4. Другие вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать основной реакции.

Вопросы

1. На чем основана методика определений в гравиметрическом анализе?
2. На чем основана методика определений в титриметрическом анализе?
3. Каковы необходимые условия для проведения титриметрического анализа?

Глава XXXV. МЕРНАЯ ПОСУДА

В титриметрическом анализе для точного измерения объемов жидкости применяют мерную посуду: мерные колбы, пипетки и бюретки.

Мерные колбы употребляют для приготовления раствора и для отмеривания определенного объема жидкости. Это тонкостенные плоскодонные сосуды с длинным узким горлом, на котором нанесена метка в виде тонкой кольцевой черты (рис. 44). На каждой колбе обозначены ее емкость и температура, при которой эта емкость измерена. Колба должна плотно закрываться пробкой. Удобнее всего колбы со стеклянными притертыми пробками. Наиболее применимы мерные колбы емкостью 1000, 500, 250, 200 и 100 мл.

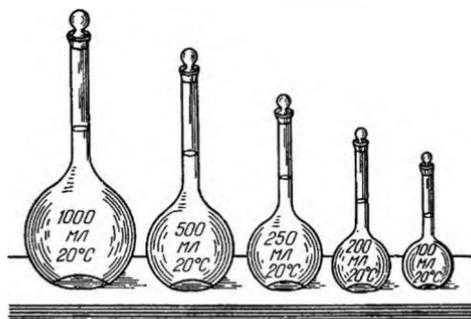


Рис. 44. Мерные колбы

Мерную колбу заполняют жидкостью настолько, чтобы нижний край мениска был на уровне метки. При заполнении колбы жидкостью глаза наблюдателя должны

быть на том же уровне, что и метка на колбе. Мерную колбу нельзя нагревать, так как при этом может измениться ее емкость. Если для растворения навески требуется нагревание, то это необходимо делать в другом сосуде.

Для приготовления раствора навеску анализируемого вещества аккуратно вводят через воронку в мерную колбу так, чтобы не было потерь. Когда все вещество перенесено в колбу, в нее наливают воду приблизительно до половины. Вращательным движением хорошо перемешивают содержимое до полного растворения

вещества. Добавляют столько воды, чтобы уровень жидкости был на 3—5 мм ниже метки. По каплям доводят уровень раствора точно до метки на колбе. Чтобы концентрация раствора во всем объеме была одинаковой, колбу плотно закрывают пробкой и, перевертывая колбу, хорошо перемешивают раствор.

Пипетки используют для отбора определенного объема пробы жидкости. Обычная пипетка (рис. 45, а) представляет собой стеклянную трубку с расширением посредине. Нижний конец пипетки оттянут в капилляр, на верхнем конце нанесена метка, до которой следует набирать отмеряемую жидкость. На пипетке указаны ее емкость и температура, при которой эта емкость измерена. Наиболее применимы пипетки емкостью 10, 20, 25 и 50 мл. В лаборатории употребляют также градуированные пипетки (рис. 45, б), представляющие собой цилиндрические трубки с оттянутым концом. По всей длине измерительной пипетки нанесены деления, указывающие емкость в долях миллилитра. Пипетки обычно хранят в специальных штативах (рис. 45, в).

Перед пользованием пипетку необходимо тщательно вымыть. К верхнему ее концу посредством короткой резиновой трубки с металлическим зажимом присоединяют изогнутую петлей стеклянную трубку, через которую осторожно засасывают хромовую смесь из высокого цилиндра*. С хромовой смесью следует обращаться очень осторожно, так как она может причинить сильные ожоги. Если кратковременным смачиванием хромовой смесью не удастся достаточно очистить пипетку, ее следует оставить заполненной хромовой смесью на 1—2 ч. Затем смеси дают стечь и пипетку промывают сильной струей воды из водопроводного крана. Внутренние стенки должны равномерно смачиваться водой так, чтобы на них не оставалось капель.

Перед пользованием пипетку споласкивают дистиллированной водой, а затем раствором, которым будут ее наполнять. При наполнении пипетки нижний конец ее погружают в раствор, а через верхний осторожно всасывают жидкость. Чтобы избежать вспенивания жидкости и засасывания пузырьков воздуха, пипетку погру-

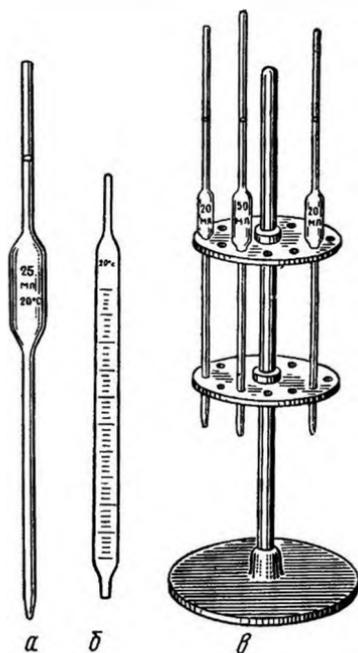


Рис. 45. Пипетки

* Хромовую смесь лучше засасывать резиновой грушей.

жают достаточно глубоко в раствор. Жидкость засасывают выше метки на 2—3 см и быстро закрывают верхний конец указательным пальцем правой руки. Держа пипетку вертикально, вытирают внешней стороной ее, слегка приоткрывают верхнее отверстие и по каплям сливают избыток жидкости до тех пор, пока нижняя часть вогнутого мениска не опустится до метки. Нижний конец заполненной до метки пипетки вводят в коническую колбу,

в которой будет проводиться титрование, поднимают указательный палец, зажимающий конец пипетки, и дают жидкости свободно стечь по стенке колбы. Для удаления оставшейся в кончике пипетки жидкости прикасаются нижним концом пипетки к внутренней стенке сосуда. Не разрешается удалять последние капли жидкости из пипетки выдуванием.

Бюретки (рис. 46, а) — применяют при титровании (с. 258) для измерения точных объемов жидкости. Бюретка — это стеклянная узкая цилиндрическая трубка, градуированная на десятые доли миллилитра. В лабораторной практике обычно пользуются бюретками емкостью 25 и 50 мл. Нижний конец бюретки оканчивается стеклянным пришлифованным крапом или небольшим оттянутым концом с расширением, к которому посредством резиновой трубки присоединяют стеклянную трубку, оттянутую в капилляр. Резиновую трубку зажимают

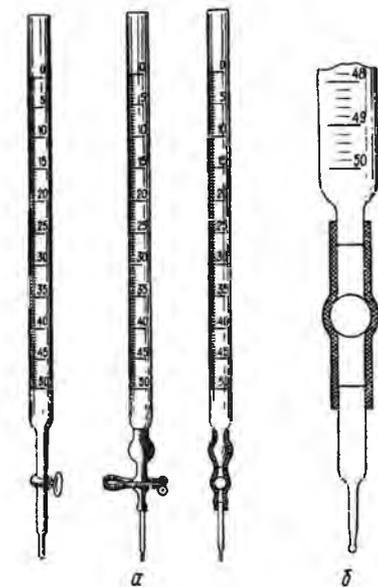


Рис. 46. Бюретки и резиновая насадка со стеклянным шариком для бюреток

металлическим зажимом или помещают в нее стеклянный шарик диаметром намного больше внутреннего диаметра резиновой трубки (рис. 46, б). Слегка оттягивая большим и указательным пальцами левой руки резиновую трубку от шарика, образуют внутри резиновой трубки узкий просвет, через который жидкость вытекает из бюретки с большей или меньшей скоростью. Если бюретка снабжена краном, его смазывают очень тонким слоем вазелина, следя за тем, чтобы он не попал в отверстие крана или в бюретку.

Для измерения малых объемов жидкостей применяют так называемые микробюретки емкостью от 1 до 5 мл с ценой одного деления 0,01 мл.

Приготовленную для титрования бюретку следует тщательно вымыть, так как малейшее загрязнение вызывает прилипание капель жидкости к ее стенкам и может стать причиной неточности анализа.

Для мытья бюреток *, как и всякой стеклянной посуды, пользуются хромовой смесью. В стакан со смесью погружают бюретку верхним концом, а с противоположного конца при помощи резиновой груши засасывают смесь до заполнения бюретки. Закрывают этот конец стеклянным краном или зажимом и оставляют бюретку на 1—2 ч. Открыв кран или зажим, выпускают хромовую смесь обратно в стакан. Бюретку споласкивают 5—6 раз водопроводной водой. Если после вытекания воды на стенках останутся капли, необходимо повторно обработать бюретку хромовой смесью (желательно подогретой).

Хорошо вымытую бюретку 2—3 раза споласкивают дистиллированной водой, а затем раствором, которым ее будут наполнять. Бюретку закрепляют в штативе в вертикальном положении и заполняют нужным раствором несколько выше нулевой точки. В капилляре крана и в резиновой трубке и наконечнике не должно оставаться пузырьков воздуха. Чтобы удалить воздух, рекомендуется несколько раз быстро открыть и закрыть кран (зажим) и выпустить из бюретки жидкость сильной струей. Иногда этим способом не удается удалить пузырьки воздуха. Тогда нужно погрузить бюретку, снабженную краном, нижним концом в раствор, открыть кран и с противоположного конца бюретки засосать жидкость выше уровня крана и закрыть его.

В бюретках без крана для удаления воздуха отгибают вверх резиновую трубку с наконечником и открывают зажим. Жидкость выливается через загнутую кверху резиновую трубку и вытесняет из нее и наконечника весь воздух. После удаления воздуха бюретку снова полностью заполняют жидкостью, а затем, открыв кран или зажим, доводят уровень раствора точно до нулевого деления. При отсчетах делений глаз наблюдателя должен находиться на уровне мениска. Для удобства отсчетов заднюю стенку бюретки закрывают полоской белой бумаги. Еще лучше надеть на бюретку полоску черной бумаги так, чтобы верхний край бумаги находился ниже мениска на 1 мм. Объем светлых жидкостей отсчитывают по нижнему мениску, темных, например $KMnO_4$, I_2 , по верхнему. Если бюретку с темной жидкостью освещать с задней стороны, то отсчет и в этом случае можно делать по нижнему мениску. Важно, чтобы в каждой работе все отсчеты были выполнены одинаково, независимо от того, делают ли их по нижнему или верхнему мениску.

§ 129. Проверка емкости измерительной посуды

Емкость измерительного сосуда не всегда соответствует значению ее, обозначенному у соответствующей метки. Поэтому в начале работы необходимо проверить емкость всех измерительных

* Перед мытьем бюретки, снабженной стеклянным краном, необходимо хорошо очистить кран от вазелина.

сосудов, в особенности пипеток. Такую проверку называют *калиброванием*.

Емкость сосудов определяется по массе дистиллированной воды, наполняющей сосуд до метки. При этом вода должна иметь температуру весовой комнаты, для этого сосуд с водой предварительно оставляют в весовой комнате в течение 30—40 мин, после чего измеряют установившуюся температуру воды.

Проверка емкости пипетки. В хорошо вымытую пипетку набирают точно до метки дистиллированную воду, тщательно выливают ее в предварительно взвешенный на аналитических весах бюкс и, закрыв бюкс с водой крышкой, взвешивают его. Это определение повторяют три раза. Среднюю (из трех определений) массу вылитой воды делят на ее плотность (масса 1 мл) при данной температуре (табл. 21). Таким образом определяют объем пипетки в миллилитрах.

Проверка емкости мерной колбы. Хорошо вымытую колбу высушивают струей теплого воздуха и после охлаждения взвешивают вместе с пробкой на технических весах с точностью до 0,1 г.

Наполнив колбу до метки дистиллированной водой определенной температуры, вытирают свернутой в трубку полоской фильтровальной бумаги внутренние стенки колбы выше метки, после чего закрывают колбу пробкой, тщательно вытирают снаружи и затем взвешивают на тех же весах с такой же точностью.

Таблица 21

Кажущаяся масса воды в воздухе

Температура, °C	Масса, г			Температура, °C	Масса, г		
	1000 мл	500 мл	250 мл		1000 м	500 мл	250 мл
15	998,05	499,03	249,51	23	996,53	498,26	249,13
16	997,90	498,95	249,48	24	996,29	498,15	249,07
17	997,74	498,87	249,43	25	996,04	498,02	249,01
18	997,56	498,78	249,39	26	995,79	497,89	248,95
19	997,38	498,69	249,34	27	995,52	497,76	248,88
20	997,18	498,59	249,30	28	995,24	497,64	248,81
21	996,97	498,49	249,24	29	994,96	497,48	248,72
22	996,76	498,38	249,19	30	994,66	497,33	248,67

Примечание. В таблице даны значения кажущейся массы (для температуры от 15 до 30°C) различных объемов воды, взвешенных при помощи латунного разновеса. Предполагается, что температура воздуха та же, что и температура воды.

Пример расчета. Допустим, что средняя масса воды в объеме проверяемой пипетки при температуре 18,5°C равна 24,96 г.

По табл. 21 при помощи интерполяции находим, что масса 1 л воды при температуре 18,5°C равна 997,47 г, т. е. что 1 мл воды в данных условиях весит 0,9975 г. Разделив 24,96 г на 0,9975, находим, что объем пипетки равен 25,02 мл.

Разница результатов обоих взвешиваний соответствует массе воды в объеме мерной колбы. Как и при проверке пипетки, среднюю из трех определений массу воды делят на массу 1 мл воды при данной температуре. Таким образом определяют объем колбы в миллилитрах.

Пример расчета. Допустим, что при температуре 21°C масса воды в объеме мерной колбы равна 250,11 г. По табл. 21 находим, что масса 1 мл воды при данной температуре равна 0,99697 г; следовательно, объем колбы равен

$$250,11/0,99697 = 250,87 \text{ мл.}$$

Объем колбы можно определить и несколькими иным путем. По табл. 21 находим, что масса 250 мл воды при температуре опыта равна 249,24 г, тогда разность между практически найденной массой и массой, указанной в таблице, равна $250,11 - 249,24 = 0,87$ г; эту разность, выраженную в миллилитрах, можно с вполне достаточной точностью принять за поправку к указанной на колбе емкости. Таким образом, емкость колбы равна 250,87 мл.

Калибрование бюреток. Хорошо вымытую бюретку заполняют точно до нулевого деления дистиллированной водой известной температуры. Затем в предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г бюкс выливают из бюретки 5 мл воды, закрывают бюкс и взвешивают его. Полученную массу воды делят на ее плотность при данной температуре (см. табл. 21) и определяют фактическую емкость данной части бюретки. Так же взвешивают воду, помещаемую в бюретку в пределах от 0 до 10 мл, затем от 0 до 15 мл, от 0 до 20 мл и т. д. Разделив каждый из полученных результатов взвешивания на массу 1 мл воды при данной температуре, получают емкость соответствующей части бюретки, выраженную в миллилитрах.

На основании полученных результатов вычисляют поправки для отдельных частей бюретки, после чего строят кривую поправок для всей бюретки, причем на оси абсцисс откладывают найденные поправки, а на оси ординат — соответствующие отсчеты по бюретке в миллилитрах.

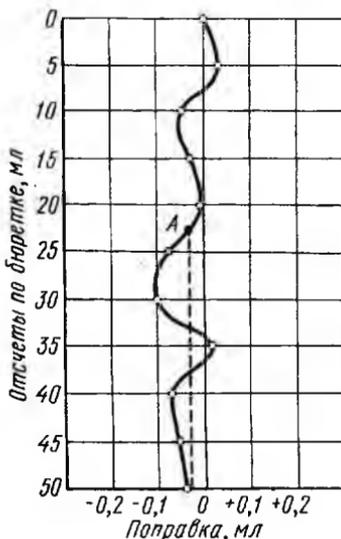


Рис. 47. Кривая поправок для бюретки

Пример. Результаты одного опыта калибрования бюретки при температуре 17°C приведены в табл. 22. Нанеся полученные данные на оси координат, получим кривую поправок (рис. 47) для данной бюретки. Указанной кривой пользуются следующим образом: для того или иного объема жидкости, вытекшей из бюретки, находят на кривой соответствующую точку, например для 22,5 мл это будет точка A; на оси абсцисс этой точке соответствует отрицательная величина 0,035, следовательно, объем вытекшей жидкости в действительности равен $22,5 - 0,035 = 22,465$ мл.

Результаты опыта калибрования бюретки

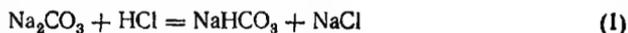
Масса бюкса, г		Масса данно- го объема воды, г	Емкость дан- ной части бюретки, мл	Поправка, мл
Без воды	32,6056	—	—	—
С 5 мл воды	37,6238	5,0182	5,03	+0,03
» 10 » »	42,5290	9,9234	9,95	-0,05
» 15 » »	47,5386	14,9280	14,96	-0,04
» 20 » »	52,5426	19,9370	19,99	-0,01
» 25 » »	57,4688	24,8632	24,92	-0,08
» 30 » »	62,4314	29,8258	29,89	-0,11
» 35 » »	67,5348	34,9292	35,01	+0,01
» 40 » »	72,4396	39,8340	39,93	-0,07
» 45 » »	77,4390	44,8334	44,94	-0,06
» 50 » »	82,4362	49,8306	49,95	-0,05

Глава XXXVI. ВЫЧИСЛЕНИЯ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

§ 130. Грамм-эквивалент

Грамм-эквивалентом (*г-эquiv*) называется количество вещества в граммах, эквивалентное (химически равноценное) грамм-атому или грамм-иону водорода в данной реакции*.

Из этого определения следует, что грамм-эквивалент одного и того же вещества в разных реакциях может быть различным. Например, Na_2CO_3 с кислотой может реагировать двояко:



В реакции (1) 1 моль Na_2CO_3 реагирует с 1 молем HCl , что соответствует 1 г-атом водорода.

В этой реакции 1 г-эquiv Na_2CO_3 равен 1 молю Na_2CO_3 , что выражается равенством

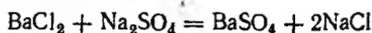
$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106,00 \text{ г,}$$

где \mathcal{E} — грамм-эквивалент; M — грамм-молекулярная масса.

В реакции (2) 1 моль Na_2CO_3 реагирует с 2 моль HCl , Следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{106,0}{2} = 53,0 \text{ г}$$

В реакции BaCl_2 с Na_2SO_4



$$\mathcal{E}_{\text{BaCl}_2} = \frac{M_{\text{BaCl}_2}}{2} = \frac{208,3}{2} = 104,15 \text{ г,}$$

* Грамм-эквивалент окислителей и восстановителей см. на с. 299.

так как 1 моль Na_2SO_4 соответствует 1 молю H_2SO_4 , содержащему 2 г-атом водорода.

Вопросы и задачи

1. Что такое грамм-эквивалент?
2. Является ли грамм-эквивалент вещества постоянной величиной? От чего зависит его значение?
3. Вычислить грамм-эквиваленты следующих веществ в реакциях нейтрализации: а) NaOH ; б) H_2SO_4 ; в) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; г) NaHCO_3 ; д) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
 Ответ: а) 40,00 г; б) 49,04 г;
 в) 143,07 г; г) 84,01 г;
 д) 190,69 г.
4. Вычислить грамм-эквивалент $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в реакциях осаждения K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} для: а) калия; б) алюминия; в) сульфат-иона.
 Ответ: а) 474,39 г; б) 158,13 г;
 в) 118,6 г.

§ 131. Нормальные и молярные растворы

Однонормальным (1 н.) раствором называют раствор, в 1 л которого содержится 1 г-экв растворенного вещества. Раствор, содержащий в 1 л 2 г-экв растворенного вещества, называют дунормальным (2 н.), 0,5 г-экв — полунормальным (0,5 н.), 0,1 г — децинормальным (0,1 н.), 0,01 г-экв — сантинормальным (0,01 н.) и т. д.

Таким образом, *нормальность раствора указывает количество грамм-эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора, или количество миллиграмм-эквивалентов его, содержащихся в 1 мл раствора.*

Молярность раствора указывает количество молей растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора.

Зная выраженную в граммах концентрацию раствора, можно вычислить нормальность и молярность его.

Пример. В 250 мл раствора гидроксида кальция содержится 3,705 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
Решение. Сначала вычислим, сколько граммов содержится в 1 л раствора:

$$\begin{array}{l} 3,705 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ содержится в } 250 \text{ мл} \\ x \text{ » } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ » » } 1000 \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{3,705 \cdot 1000}{250} = 14,82 \text{ г/л.}$$

Найдем грамм-молекулярную массу и грамм-эквивалент $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 74,09; \quad \mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{74,09}{2} = 37,045 \text{ г.}$$

Для вычисления нормальности составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 37,045 \text{ г/л} — 1 \text{ н.} \\ 14,82 \text{ » } — x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{14,82}{37,045} = 0,40 \text{ н.}$$

Молярность определяем из следующего соотношения:

$$\begin{array}{l} 74,10 \text{ г/л} — 1 \text{ моль} \\ 14,82 \text{ » } — x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{14,82}{74,10} = 0,20 \text{ М.}$$

Вопросы и задачи

1. Какие растворы называются нормальными, какие молярными?
2. Выразить концентрацию 3 н. раствора серной кислоты: а) в г/л; б) в моль/л; в) в г-экв/л.
Ответ: а) 147,12 г; б) 1,5 моль/л; в) 3 г-экв/л.
3. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 1 л 0,15 н. раствора?
Ответ: 7,35 г.
4. Выразить концентрацию 0,05 н. раствора $Ca(OH)_2$: а) в моль/л; б) в граммах CaO на 250 л.
Ответ: а) 0,025 М; б) 0,3505 г.
5. В 200 мл раствора серной кислоты содержится 2,450 г H_2SO_4 . Вычислить молярность и нормальность раствора.
Ответ: а) 0,125 М; б) 0,2500 н.
6. В 400 мл раствора содержится 5,30 г безводной соды. Вычислить нормальность раствора.
Ответ: 0,250 н.

§ 132. Титр раствора

Титром (Т) раствора называют количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора.

Например, $T_{NaCl} = 0,005844$ г/мл означает, что 1 мл данного раствора хлорида натрия содержит 0,005844 г $NaCl$. Зная нормальность или молярность раствора, можно вычислить его титр. Например, титр 1 М раствора H_2SO_4 (содержащего в 1 л 98,08 г кислоты) равен

$$T_{1M, H_2SO_4} = 0,09803 \text{ г/мл.}$$

Титр 0,1 н. раствора H_2SO_4

$$T_{0,1 \text{ н.}, H_2SO_4} = 0,004904 \text{ г/мл.}$$

Зная нормальность раствора N^* , можно вычислить его титр (г/мл) по формуле

$$T = \frac{ЭN}{1000} \cdot$$

Титр данного стандартного раствора можно также выразить в граммах или миллиграммах другого вещества, т. е. определить, какому весовому количеству данного вещества соответствует 1 мл рабочего раствора. Например, титр 0,1 н. раствора серной кислоты, выраженный в граммах едкого кали, равен 0,00561 г/мл. Это означает, что 1 мл 0,1 н. серной кислоты вступает в реакцию с 0,00561 г едкого кали. Записывается это так:

$$T_{H_2SO_4/KOH} = 0,00561 \text{ г/мл}$$

и читают: титр серной кислоты по едкому кали равен 0,00561 г/мл.

* N — обозначение нормальности в расчетных формулах.

Титр рабочего раствора по определенному веществу вычисляют по формуле

$$T = \frac{\text{Э}_{\text{опр. вещ}} N_{\text{ст. раст}}}{1000}$$

Пример 1. Вычислить титр 0,1 н. раствора H_2SO_4 по NaOH :

$$T_{0,1 \text{ н. } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} = \frac{\text{Э}_{\text{NaOH}} N_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000} = \frac{40,0 \cdot 0,1}{1000} = 0,0040 \text{ г/мл.}$$

Это значит, что 1 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 нейтрализует 0,0040 г NaOH .

Пример 2. Вычислить титр 0,1 н. раствора AgNO_3 по NaCl :

$$T_{0,1 \text{ н. } \text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = \frac{\text{Э}_{\text{NaCl}} N_{\text{AgNO}_3}}{1000} = \frac{58,44 \cdot 0,1}{1000} = 0,005844 \text{ г/мл,}$$

т. е. 1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 вступает в реакцию с 0,005844 г NaCl .

§ 133. Титрованные растворы

Применяемые для титрования растворы с точной, заранее установленной концентрацией называют *стандартными, рабочими* или *титрованными* растворами. Концентрацию рабочего раствора выражают через его нормальность, молярность или титр.

Иногда для обозначения точной концентрации титрованных растворов пользуются так называемым *поправочным коэффициентом* или *поправкой K*. Поправка показывает отношение нормальности данного раствора к строго определенной нормальности. Обычно применяют растворы такой нормальности, чтобы поправка к их концентрации была близка к единице.

Поправка показывает, на какое число нужно умножить объем данного раствора, чтобы привести ее к объему раствора определенной нормальности.

Пример 1. 0,1 н. раствор HCl при $K=1,146$ в 1,146 раза более концентрирован, чем 0,1 н. раствор, и, следовательно, 1 мл такого раствора соответствует 1,146 мл 0,1 н. раствора.

Пример 2. На нейтрализацию соляной кислоты потребовался 21 мл 0,1 н. раствора NaOH ; $K=0,950$. Вычислить, скольким миллилитрам 0,1 н. раствора соответствует 21 мл данного раствора.

Решение. Так как 1 мл данного раствора эквивалентен 0,950 мл 0,1 н. раствора, то 21 мл соответствует

$$21 \cdot 0,950 = 19,95 \text{ мл } 0,1 \text{ н. раствора.}$$

Если известна навеска растворенного х. ч. вещества и объем раствора, то поправку K можно вычислить из отношения

$$K = \frac{\text{фактически взятая навеска х. ч. растворенного вещества}}{\text{рассчитанная навеска того же вещества}}$$

Пример 3. Из 1,3400 г х. ч. NaCl приготовлено 200 мл раствора. Вычислить поправку для приведения концентрации приготовленного раствора к точно 0,1 н.

Решение. В 200 мл 0,1 н. раствора NaCl должно содержаться

$$\frac{58,44 \cdot 0,1 \cdot 200}{1000} = 1,1688 \text{ г,}$$

$$K = 1,3400/1,1688 = 1,146.$$

Можно вычислить поправку как отношение титра приготовленного раствора к титру раствора определенной нормальности:

$$K = \frac{\text{титр приготовленного раствора}}{\text{титр раствора определенной нормальности}}$$

В нашем примере титр приготовленного раствора равен

$$1,340/200 = 0,00670 \text{ г/мл.}$$

Титр 0,1 н. раствора NaCl равен 0,005844 г/мл, отсюда

$$K = 0,00670/0,005844 = 1,146.$$

Очевидно, что если поправка для данного раствора больше единицы, то действительная нормальность его больше нормальности, принимаемой за эталон; если же поправка меньше единицы, то фактическая нормальность раствора меньше эталонной нормальности.

Вопросы и задачи

1. Что такое титр раствора?
2. Какие растворы называются титрованными?
3. Вычислить титр раствора, если известна его молярность или нормальность. Приведите пример.
4. Вычислить титр 0,1 н. растворов следующих веществ: а) HCl; б) H₂SO₄; в) KOH; г) Ca(OH)₂; д) Na₂B₄O₇·10H₂O; е) H₂C₂O₄·2H₂O; ж) H₂C₂O₄.
Ответ: а) 0,003646 г/мл; б) 0,004904 г/мл; в) 0,005611 г/мл; г) 0,003705 г/мл; д) 0,01907 г/мл; е) 0,006303 г/мл; ж) 0,004502 г/мл.
5. Вычислить титр 0,1 н. раствора H₂SO₄ по: а) NaOH; б) Na₂CO₃; в) NaHCO₃; г) CaO.
Ответ: а) 0,00400 г/мл; б) 0,005300 г/мл; в) 0,008401 г/мл; г) 0,002804 г/мл.

§ 134. Титрование и индикаторы

Титрование — определение объемов двух растворов, в которых содержится эквивалентное количество взаимодействующих веществ. При титровании устанавливают момент окончания реакции, т. е. момент, когда в добавленном объеме стандартного (титрованного) раствора содержится количество вещества, эквивалентное количеству определяемого вещества. Этот момент называют моментом эквивалентности или точкой эквивалентности.

Титрование проводят следующим образом: бюретку заполняют стандартным раствором до нулевого деления так, чтобы в нижнем конце ее не было пузырьков воздуха. Исследуемый раствор отмеряют пипеткой и переносят в коническую колбу. Сюда же добавляют несколько капель раствора индикатора, за исключением

тех случаев, когда один из растворов сам служит индикатором (рис. 48). К раствору в колбе постепенно приливают раствор из бюретки до изменения окраски раствора в колбе. Сначала раствор из бюретки приливают быстро падающими каплями, титруемый раствор непрерывно перемешивают, вращая колбу. По мере титрования рабочий раствор приливают все медленнее и к концу титрования его добавляют уже по каплям.

Необходимо во время титрования левой рукой управлять красном или зажимом бюретки, а правой вращать колбу с титруемой жидкостью, перемешивая таким образом титруемый раствор. Результаты титрования будут правильными, если в конце титрования окраска титруемого раствора резко изменится при добавлении лишь одной капли рабочего раствора. Чтобы переход окраски раствора был лучше заметен, колбу с титруемым раствором во время титрования помещают на белую подставку (белую кафельную пластинку или на стеклянную пластинку, под которую положена белая бумага).

Кроме того, следует проделать контрольный опыт — титровать «со свидетелем». Для этого берут 40—50 мл дистиллированной воды, прибавляют не более одной капли стандартного раствора и такое же количество индикатора, какое было добавлено в титруемый раствор. Окраску полученного раствора — «свидетеля» сравнивают с окраской оттитрованного раствора. Чтобы окончательно убедиться в правильности титрования, к оттитрованной жидкости добавляют каплю анализируемого раствора. Цвет раствора должен резко измениться.

Результат первого титрования анализируемого раствора в большинстве случаев неточен, поэтому считается ориентировочным. При первом титровании рабочий раствор из бюретки рекомендуется приливать порциями по 1 мл, с тем чтобы установить интервал, в пределах которого находится точка эквивалентности при данном титровании. Например, если при добавлении к титруемому раствору 23 мл стандартного раствора окраска индикатора не изменяется, а при добавлении 24 мл происходит резкое изменение цвета раствора, то это означает, что точка эквивалентности лежит в интервале между 23 и 24 мл.

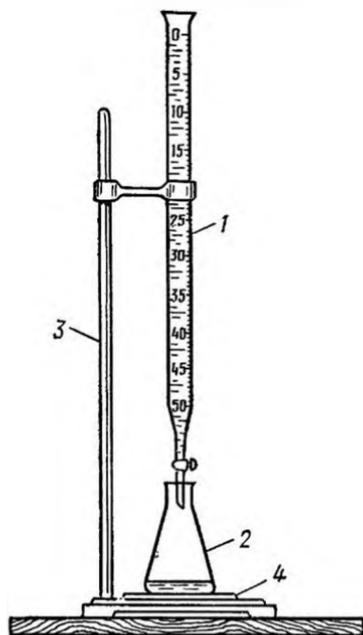


Рис. 48. Прибор для титрования:

1 — бюретка со стандартным титруемым раствором HCl ; 2 — коническая колба с анализируемым раствором NaOH ; 3 — штатив; 4 — лист белой бумаги под колбой

При повторном титровании 23 мл рабочего раствора прибавляют к анализируемому раствору довольно быстро, непрерывно перемешивая содержимое колбы, а затем рабочий раствор добавляют по каплям до изменения окраски индикатора.

После каждого титрования отсчитывают по шкале бюретки объем израсходованного рабочего раствора и результат отсчета записывают в лабораторный журнал. Каждый раствор титруют не менее трех раз, причем результаты титрования не должны отличаться более чем на 0,05 мл. Концентрацию раствора вычисляют по среднему значению.

Различают три метода титрования: прямое, обратное (по остатку) и титрование заместителя.

При *прямом титровании* исследуемый раствор непосредственно титруют стандартным раствором: например, соляную кислоту едким натром, восстановители перманганатом, хлорид натрия нитратом серебра.

Обратное титрование применяют тогда, когда анализируемое вещество не реагирует со стандартным раствором или реагирует медленно. В этом случае к раствору прибавляют определенный объем третьего компонента (реагирующего с анализируемым веществом) заведомо в избытке и избыток третьего компонента оттитровывают стандартным раствором. Концентрацию добавляемого раствора третьего компонента устанавливают путем его предварительного титрования стандартным раствором. Примером обратного титрования может служить определение окислителей путем обратного титрования перманганатом (с. 304).

Титрование заместителя применяют в случаях, когда определяемый ион: а) непосредственно не реагирует со стандартным раствором; б) реагирует с ним в нестехиометрическом соотношении. Определяемый ион переводят сначала в какое-либо химическое соединение, которое можно непосредственно титровать стандартным раствором. Примером такого титрования служит определение окислителей методом иодометрии (с. 306).

Различают два способа титрования: пипетитрование и титрование отдельных навесок. Способ пипетитрования состоит в том, что навеску исходного или анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают раствор. Пипеткой отбирают определенный объем раствора, содержащий часть раствора, как говорят аликвотную часть навески, и титруют.

При способе титрования отдельных навесок переносят каждую из них в коническую колбу, растворяют в произвольном объеме воды и титруют целиком. Этот метод требует много времени, однако он более точен, так как дает возможность избежать ошибок, связанных с погрешностью в определении емкости мерной посуды. Навеска должна быть приблизительно эквивалентна 20—30 мл стандартного раствора. При этом методе необходимо брать не менее 2 навесок и определять среднее значение из полученных схожих результатов.

Индикаторы. *Индикаторами называются вещества, при помощи которых устанавливают момент эквивалентности между взаимодействующими растворами.*

В качестве индикатора чаще всего применяют вещества, способные давать с одним из реагирующих веществ легко заметную цветную реакцию. Например, крахмал взаимодействует с раствором иода и окрашивается в интенсивно-синий цвет. Следовательно, крахмал является индикатором на иод. Один и тот же индикатор в различных условиях приобретает различную окраску. Например, фенолфталеин в кислой и нейтральной среде бесцветен, а в щелочной принимает красно-фиолетовую окраску.

Иногда индикатором служит непосредственно одно из реагирующих веществ. Например, раствор окислителя KMnO_4 в кислой среде при постепенном прибавлении восстановителя к раствору немедленно обесцвечивается. Как только в растворе появится избыточная капля KMnO_4 , раствор окрасится в бледно-розовый цвет.

§ 135. Вычисления в титриметрическом анализе

В титриметрическом анализе применяют несколько методов вычисления.

1. Вычисление нормальности анализируемого раствора по нормальности стандартного раствора. При взаимодействии двух веществ грамм-эквивалент одного вещества реагирует с грамм-эквивалентом другого. Растворы различных веществ одной и той же нормальности содержат в равных объемах одинаковое число грамм-эквивалентов растворенного вещества. Следовательно, одинаковые объемы таких растворов содержат эквивалентные количества вещества. Поэтому, например, для нейтрализации 30 мл 1 н. раствора H_2SO_4 требуется затратить ровно 30 мл 1 н. раствора NaOH . Аналогично для полного осаждения ионов, содержащихся в 30 мл 0,12 н. раствора AgNO_3 , требуется 30 мл 0,12 н. раствора KCl и т. п.

Растворы одинаковой нормальности вступают в реакцию в равных объемах.

Если нормальности реагирующих растворов различны, то при титровании расходуются различные объемы таких растворов.

Растворы разной нормальности реагируют между собой в определенных количествах, обратно пропорциональных их нормальностям.

Зная нормальность одного из двух реагирующих растворов и объемы взаимодействующих растворов, легко определить неизвестную нормальность второго раствора. Обозначим нормальность первого раствора через N_1 , его объем через V_1 , нормальность второго раствора через N_2 и его объем через V_2 . Тогда на основании сказанного можно составить равенство

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1},$$

отсюда

$$N_1 V_1 = N_2 V_2.$$

Пример 1. Определить нормальность раствора соляной кислоты, если известно, что для нейтрализации 20,00 мл ее потребовалось 18,00 мл 0,13 н. раствора NaOH.

Решение.

$$N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}},$$

отсюда

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{18,00 \cdot 0,13}{20,00} = 0,117 \text{ н.}$$

Если нормальность стандартного раствора выражена при помощи поправки, то концентрацию анализируемого раствора выражают также при помощи поправки к той же эталонной нормальности. Если умножить объемы растворов, взаимодействующих при титровании, на соответствующие поправки, то получим объемы растворов одной и той же нормальности. Растворы одинаковой нормальности, как известно, реагируют в равных объемах. Поэтому

$$V_1 K_1 = V_2 K_2,$$

$$K_2 = \frac{V_1 K_1}{V_2}.$$

Пример 2. Для нейтрализации 25,00 мл раствора NaOH израсходовано 23,00 мл 0,1 н. раствора HCl с поправкой $K=1,050$. Вычислить поправку раствора NaOH.

Решение:

$$V_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} K_{\text{NaOH}},$$

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{23,00 \cdot 1,050}{25,00} = 0,966.$$

2. Вычисление количества определяемого вещества по титру стандартного раствора, выраженному в граммах определяемого вещества. Титр рабочего раствора в граммах определяемого вещества равен числу граммов определяемого вещества, которое эквивалентно количеству вещества, содержащегося в 1 мл рабочего раствора.

Зная титр стандартного раствора по определяемому веществу (с. 256) и объем рабочего раствора, израсходованного на титрование, можно вычислить количество определяемого вещества (масса q) во взятом объеме раствора.

Пример. Из 1,2600 г щавелевой кислоты приготовлено 200 мл раствора. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 15,00 мл 0,1 н. раствора NaOH. Вычислить процентное содержание щавелевой кислоты в навеске.

Решение. Молекулярная масса щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 126,07; грамм-эквивалент $\text{Э}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ составляет 63,03 г. Вычислим титр:

$$T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{63,03 \cdot 0,1}{1000} = 0,006303 \text{ г/мл}$$

Количество щавелевой кислоты в 20 мл приготовленного раствора равно $0,006303 \cdot 15,00 \text{ г.}$

Содержание шавелевой кислоты (q) во взятой навеске (в г) равно

$$q = \frac{0,006303 \cdot 15 \cdot 200}{20} = 0,9454 \text{ г.}$$

Процентное содержание шавелевой кислоты равно

$$x = \frac{0,006303 \cdot 15 \cdot 200 \cdot 100}{20 \cdot 1,26} = 75,03\%.$$

Вопросы и задачи

1. В каких объемных отношениях реагируют между собой растворы одинаковой нормальности?

2. В каких объемных отношениях реагируют между собой растворы различной нормальности?

3. Сколько миллилитров 0,1 н. раствора HCl требуется для нейтрализации:

а) 10,00 мл 0,1 н. раствора NaOH; б) 10,00 мл 0,1 н. раствора Ca(OH)₂;
в) 10,00 мл 1 н. раствора NaOH; г) 10,00 мл 0,5 н. раствора Ba(OH)₂; д) 10,00 мл 0,05 н. раствора NH₄OH?

Ответ: а) 10,00 мл; б) 10,00 мл;
в) 100,0 мл; г) 50,00 мл;
д) 5,00 мл

4. Сколько миллилитров 0,3 н. раствора Ba(OH)₂ требуется для нейтрализации 45,00 мл 0,51 н. раствора H₂SO₄?

Ответ: 76,50 мл.

Глава XXXVII. ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

§ 136. Приготовление стандартных растворов

Стандартным раствором называется раствор с точной известной концентрацией, применяемый для определения концентраций других растворов.

Для приготовления из химически чистого вещества раствора требуемой концентрации растворяют строго определенную навеску вещества в небольшом количестве воды и полученный раствор разбавляют до определенного объема. Для приготовления 0,1 н. раствора Na₂CO₃, грамм-эквивалент которого равен 0,5 моль (53,00 г), отвешивают на аналитических весах 5,3000 г х. ч. Na₂CO₃. Аккуратно переносят навеску в мерную колбу емкостью 1 л и растворяют вещество в дистиллированной воде. Доведя объем раствора до 1 л, плотно закрывают колбу пробкой и раствор хорошо перемешивают.

Для приготовления стандартных растворов можно брать навеску х. ч. вещества, которая лишь приблизительно соответствует рассчитанной, но отвешена с точностью до 0,0002 г. Приготовив из взятой навески определенный объем раствора, вычисляют его нормальность.

Пример 1. Навеска 5,0257 г х. ч. Na₂CO₃ перенесена в мерную колбу емкостью 1 л. После растворения соды в воде объем раствора доведен до метки. Вычислить нормальность раствора.

Решение. 5,3000 г Na_2CO_3 —0,1 н.

$$5,0257 \text{ » } \text{Na}_2\text{CO}_3\text{—}x \text{ » } x = \frac{0,1 \cdot 5,0257}{5,3000} = 0,0948 \text{ н.}$$

Если известен титр приготовленного раствора ($T_{\text{пр}}$), то можно вычислить нормальность этого раствора. В данном примере

$$T_{\text{пр}} = 5,0257/1000 = 0,0050257 \text{ г/мл,}$$

титр однонормального раствора Na_2CO_3 равен

$$T_{\text{н.}} = 53,000/1000 = 0,053000 \text{ г/мл,}$$

$$N = 0,0050257/0,053000 = 0,0948 \text{ н.}$$

Часто для приготовления стандартных растворов приходится использовать вещества с различными примесями. Например, едкий натр гигроскопичен и сильно поглощает CO_2 из воздуха, при этом образуется карбонат натрия.

Концентрация растворов, приготовленных из навески таких веществ, будет лишь приблизительной. Точную концентрацию такого раствора определяют исходя не из массы отвешенного вещества, а на основании результатов титрования приготовленного раствора другим раствором известной концентрации. Например, для определения концентрации раствора NaOH можно использовать точные навески х. ч. щавелевой или янтарной кислоты. Взвешивая на аналитических весах точную навеску соответствующей кислоты, ее тщательно переносят в мерную колбу и раствор разбавляют водой до метки. Раствор хорошо перемешивают, берут пипеткой часть его и титруют раствором NaOH , концентрация которого известна лишь приблизительно, в присутствии 2—3 капель фенолфталеина. Таким путем узнают, какой объем щелочи эквивалентен взятому объему кислоты. На основании результатов титрования вычисляют нормальность щелочи:

$$\frac{V_{\text{щелочи}}}{V_{\text{кислоты}}} = \frac{N_{\text{кислоты}}}{N_{\text{щелочи}}}$$

Концентрацию раствора можно определить также, если титровать им отдельную навеску х. ч. вещества, растворенную в любом приемлемом для работы количестве воды. При этом титруют весь раствор (с. 288).

Если требуется получить раствор определенной нормальности, можно приготовить сначала раствор более высокой, чем требуется, концентрации и установить его нормальность, а затем рассчитать, какое количество воды следует прибавить к 1 л этого раствора, чтобы получить раствор необходимой концентрации. Прибавив это количество воды, раствор тщательно перемешивают и дополнительно проверяют его нормальность титрованием.

Пример 2. Сколько воды необходимо прибавить к 1 л 0,125 н. раствора щелочи, чтобы получить 0,1 н. раствор?

Решение. Рассчитываем, во сколько раз необходимо разбавить 0,125 н. раствор:

$$0,125/0,1 = 1,25.$$

Следовательно, из 1 л 0,125 н. раствора после разбавления должно получиться 1,250 л, т. е. к 1 л имеющегося 0,125 н. раствора нужно прибавить 250 мл воды.

Эту задачу можно решить, учитывая соотношения между объемами и нормальностями исходного и конечного растворов:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}; \quad \frac{x}{1000} = \frac{0,125}{0,1}; \quad x = \frac{0,125 \cdot 1000}{0,1} = 1250 \text{ мл.}$$

Следовательно, к 1 л приготовленного 0,125 н. раствора следует добавить 250 мл воды, чтобы получить 0,1 н. раствор.

Чтобы титрованные растворы при стоянии не изменяли концентрацию, их следует хранить в склянках, закрытых пробкой

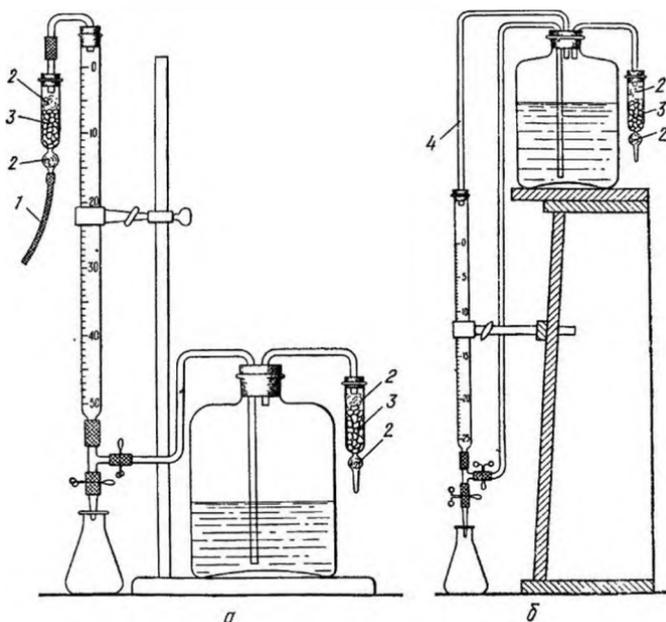


Рис 49. Титровальные установки

1 — резиновая трубка; 2 — вата; 3 — натровая известь; 4 — сифон

с поглотительной трубкой, заполненной натронной известью (рис. 49). Бюретку, оборудованную, как показано на рис. 49, соединяют непосредственно с такой склянкой.

При использовании титровальной установки, показанной на рис. 49, а, для заполнения бюретки стандартным раствором из нее отсасывают воздух, открыв зажим на отводной трубке, через ре-

зиновую трубку или нагнетают воздух в склянку с рабочим раствором, пользуясь резиновой грушей. В случае использования установки, показанной на рис. 49, б, склянку помещают над бюреткой таким образом, чтобы верхний конец ее был всегда ниже уровня дна склянки с раствором. Для наполнения бюретки раствором достаточно открыть зажим на отводной трубке.

На склянку наклеивают этикетку, на которой указаны химическая формула растворенного вещества, нормальность рабочего раствора (или поправка к данной нормальности), дата определения нормальности и фамилия лица, установившего нормальность.

§ 137. Приготовление стандартного раствора из фиксанала

Фиксаналы — это точно отвешенные количества твердых химически чистых веществ или точно отмеренные объемы их растворов, помещенные в запаянные стеклянные ампулы. Фиксаналы готовят на химических заводах или в специальных лабораториях. Чаще всего ампула содержит 0,1 или 0,01 г-экв вещества. Большинство фиксаналов хорошо сохраняется, однако некоторые из них с течением времени изменяются. Так, растворы едких щелочей по истечении 2—3 месяцев мутнеют вследствие взаимодействия щелочи со стеклом ампулы.

Чтобы приготовить раствор из фиксанала, содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу, раствор разбавляют дистиллированной водой, доводя его объем до метки. Делают это следующим образом: находящиеся в коробке с фиксаналом бойки обмывают сначала водопроводной, а потом дистиллированной водой. Один боек 4 вставляют (рис. 50) в чистую химическую воронку 3 таким образом, чтобы длинный конец бойка вошел в трубку воронки, а короткий (острый) конец его был направлен кверху; крестовидное утолщение бойка упирается в нижнюю часть конуса воронки. Воронку вместе с бойком вставляют в чистую мерную колбу 5. Ампулу 1 обмывают сначала теплой, а затем холодной дистиллированной водой, чтобы смыть этикетку и загрязнения. Дно хорошо вымытой ампулы ударяют там, где углубление, о боек в воронке и

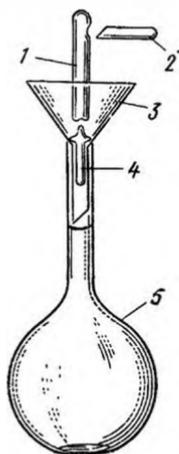


Рис. 50. Прибор для приготовления стандартного раствора из фиксанала

разбивают дно ампулы. Не изменяя положения ампулы над воронкой, вторым бойком 2 пробивают верхнее углубление на ней. Содержимое ампулы выливается (или высыпается) в мерную колбу. Не изменяя положения ампулы, в образовавшееся верхнее отверстие вставляют оттянутый в капилляр конец трубки промывалки и сильной струей промывают ампулу изнутри. Затем струей воды из про-

мывалки хорошо промывают наружную поверхность ампулы и воронку с бойком. Удалив ампулу из воронки, доводят уровень жидкости в колбе до метки. Колбу плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор.

Задачи

1. Вычислить навеску, необходимую для приготовления 2,5 л 0,5 н раствора каждого из следующих веществ: а) KNO_3 ; б) Na_2SO_4 ; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ответ: а) 126,4 г; б) 88,78 г;
в) 46,31 г.

2. Какое количество х. ч. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо для приготовления 200 мл 0,1 н. раствора?

Ответ: 3,8138 г.

3. Определить нормальность раствора NaCl , в 200 мл которого содержится 2,9230 г NaCl .

Ответ: 0,25 н

4. В мерной колбе емкостью 500 мл приготовлен водный раствор 5,300 г х. ч. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Определить нормальность полученного раствора.

Ответ: 0,1682 н.

5. Сколько воды требуется прибавить к 1 л 0,250 н. раствора HCl , чтобы получить 0,2 н. раствор?

Ответ: 250,0 мл.

§ 138. Разбавление растворов

Часто приходится приготовить раствор требуемой концентрации из более концентрированного раствора. Для этого предварительно рассчитывают, какое количество имеющегося раствора следует взять, чтобы, разбавив его, получить раствор заданной концентрации.

Пример 1. В каком весовом соотношении следует смешать 60%-ный и 35%-ный растворы азотной кислоты, чтобы получить 45%-ный раствор?

Решение. Обозначим массу 60%-ного раствора через x , массу 35%-ного раствора через y . Количество HNO_3 в первом растворе $0,6x$, во втором — $0,35y$; всего $0,60x + 0,35y$. Масса 45%-ного раствора $(x+y)$, количество HNO_3 в ней $0,45(x+y)$. Это количество HNO_3 содержится во взятых объемах 60%-ного и 35%-ного раствора кислот, т. е. $(0,60x + 0,35y)$. Составляем и решаем уравнение

$$0,60x + 0,35y = 0,45(x + y);$$

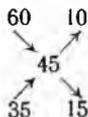
$$0,60x + 0,35y = 0,45x + 0,45y,$$

отсюда

$$0,15x = 0,1y, \text{ или } x : y = 0,1 : 0,15 = 10 : 15 = 2 : 3.$$

Следовательно, для получения 45%-ного раствора нужно смешать две части 60%-ного раствора с тремя частями 35%-ного раствора.

Тот же результат получается по так называемому правилу смешения, или правилу креста:



В схеме слева записывают одно под другим численные значения концентраций имеющихся растворов, в центре концентрацию раствора, которую надо приготовить. Из большего числа вычитают число, обозначающее требуемую концентрацию, т. е. $60 - 45 = 15$. Разность записывают в направлении стрелки справа от меньшей концентрации. Из числа требуемой концентрации (45) вычитают число меньшей концентрации (35) и разность (10) записывают в направлении стрелки справа от большей концентрации. Отношение чисел, записанных справа, указывает на соотношения масс, в котором необходимо смешать имеющиеся растворы, чтобы получить раствор требуемой концентрации. Таким образом, для получения 45%-ного раствора HNO_3 нужно смешать 60%-ный и 35%-ный растворы в соотношении 10 : 15, т. е. 2 : 3.

Пример 2. В каких весовых отношениях следует смешать 80%-ный раствор H_2SO_4 с водой, чтобы получить 30%-ный раствор серной кислоты?

Решение. Смешаем x г 80%-ной H_2SO_4 с y мл воды, или, что то же, с массой воды y г. Очевидно, масса 30%-ного раствора равна $(x+y)$; в ней содержится $0,3(x+y)$ г H_2SO_4 . Составляем уравнение:

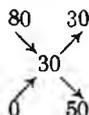
$$0,8x = 0,3(x+y), \quad \text{или} \quad 0,5x = 0,3y,$$

отсюда

$$x : y = 0,3 : 0,5 = 3 : 5.$$

Итак, на каждые три части 80%-ной серной кислоты следует взять пять частей H_2O .

Воспользуемся правилом креста. Воду будем считать раствором, концентрация которого равна нулю:



Из схемы следует, что отношение весовых единиц 80%-ной серной кислоты и воды равно 30 : 50, или 3 : 5.

Задачи

1. Сколько миллилитров воды следует прибавить к 1 л 0,16 н. раствора HCl , чтобы получить 0,1 н. раствор HCl ?

Ответ: 600 мл.

2. Имеется 6 н. раствор H_2SO_4 . Сколько миллилитров этого раствора потребуются, чтобы после разбавления его водой получить 160 мл 2 н. раствора?

Ответ: 53,33 мл.

3. Титр раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен 0,0100 г/мл. До какого объема следует разбавить водой 200 мл этого раствора, чтобы получить 0,05 н. раствор?

Ответ: 634,8 мл.

4. Сколько миллилитров 12 н. соляной кислоты требуется для того, чтобы после разбавления ее водой получить 1 л 3 н. кислоты?

Ответ: 250 мл.

МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В зависимости от типа реакции, которая происходит во время титрования, различают несколько методов объемного анализа. Из них наиболее часто применяют: 1) метод нейтрализации. 2) метод оксидиметрии, включающий методы перманганатометрии и иодометрии; 3) метод осаждения; 4) метод комплексонометрии.

В каждом методе используются свои стандартные растворы, индикаторы, решаются соответствующие типовые задачи.

Глава XXXVIII. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

§ 139. Сущность метода нейтрализации

Основной реакцией в этом методе служит реакция нейтрализации — взаимодействие кислоты с основанием:



Метод применяется главным образом для количественного определения кислот и щелочей. Им можно определить жесткость воды, концентрацию аммонийных солей и солей слабых кислот, например Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Водные растворы этих солей вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию, и поэтому их можно титровать кислотой. В качестве стандартных растворов используют растворы кислот и щелочей.

Концентрация иона водорода в водном растворе зависит от концентрации кислоты, щелочи, соли, от константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания, от ионного произведения воды.

В табл. 23 приведены формулы и примеры расчета концентрации ионов водорода в водных растворах кислот, оснований и гидролизующихся солей.

§ 140. Индикаторы, используемые в методе нейтрализации

В методе нейтрализации в качестве индикатора применяют вещества, меняющие свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Цвет раствора часто изменяется в зависимости от того, содержит ли он недиссоциированные молекулы или ионы индикатора. Поэтому в качестве индикаторов применяют слабые органические кислоты или основания, у которых цвет недиссоциированных молекул отличается от цвета ионов. Существуют индикаторы, не являющиеся ни кислотами, ни основаниями. Изменение их цвета объясняют внутренней перегруппировкой атомов в молекуле при изменении в растворе концентрации водородных ионов, причем образуются различно окрашенные формы.

Концентрация ионов водорода в водных растворах кислот, оснований и гидролизующихся солей

Раствор	Формула для вычисления концентрации иона водорода или гидроксид-иона в водном растворе*	Пример
Сильная кислота разбавленная (например, HCl)	$[H^+] = C_{\text{кисл.}}$ $pH = -\lg C_{\text{кисл.}} = pC_{\text{кисл.}}$	$C_{\text{HCl}} = 0,1,$ $[H^+] = 0,1 = 10^{-1}, \quad pH = 1$
Сильная щелочь разбавленная (например; NaOH)	$[OH^-] = C_{\text{осн.}}$ $pOH = -\lg C_{\text{осн.}} = pC_{\text{осн.}}$	$C_{\text{NaOH}} = 0,1, \quad [OH^-] = 10^{-1},$ $pOH = 1, \quad pH = 14 - 1 = 13$
Слабая кислота (например, CH ₃ COOH)	$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл.}} C_{\text{кисл.}}},$ $pH = \frac{pK_{\text{кисл.}} - \lg C_{\text{кисл.}}}{2}$	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 = 10^{-1},$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5},$ $[H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} =$ $= 1,36 \cdot 10^{-3}, \quad pH = 3 - \lg 1,36 =$ $= 3 - 0,13 = 2,87$
Слабая щелочь (например, NH ₄ OH)	$[OH^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} C_{\text{осн.}}},$ $pOH = \frac{pK_{\text{осн.}} - \lg C_{\text{осн.}}}{2}$	$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,02 = 2 \cdot 10^{-2},$ $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad [OH^-] =$ $= \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} =$ $= \sqrt{3,6 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{36 \cdot 10^{-8}} =$ $= 6 \cdot 10^{-4}, \quad pOH = 4 - 0,78 =$ $= 3,22,$ $pH = 14 - 3,22 = 10,78$
Слабая кислота в присутствии ее соли (например, CH ₃ COOH + CH ₃ COONa)	$[H^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}},$ $pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2;$ $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1,$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5},$ $[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2}{0,1} = 1,8 \times$ $\times 10^{-5} \cdot 2 = 3,6 \cdot 10^{-5},$ $pH = 5 - \lg 3,6 = 4,44$
Слабая щелочь в присутствии ее соли (например, NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	$[OH^-] = K_{\text{осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}},$ $pOH = pK_{\text{осн.}} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$	$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,4,$ $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1,$ $[OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,4}{0,1} = 1,8 \times$ $\times 10^{-5} \cdot 4 = 7,2 \cdot 10^{-5},$ $pOH = 5 - \lg 7,2 = 4,14,$ $pH = 14 - 4,14 = 9,86$

Раствор	Формула для вычисления концентрации иона водорода или гидроксид-иона в водном растворе*	Пример
Соль слабой кислоты и сильной щелочи (например, CH_3COONa)	$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$	$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1,$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14},$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1} =$ $= 1,8 \cdot 10^{-18} = 1,35 \cdot 10^{-9},$ $\text{pH} = 9 - \lg 1,35 = 8,87$
Соль слабого основания и сильной кислоты (например, NH_4Cl)	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}}}}$ $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1,$ $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,8 \cdot 10^{-5}}} =$ $= \frac{10^{-6}}{1,35} = 7,4 \cdot 10^{-8},$ $\text{pH} = 6 - \lg 7,4 = 5,13$
Соль слабой двухосновной кислоты (например, Na_2CO_3)	$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}^*}{C_{\text{соли}}}$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}}^* + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1,$ $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^* = 6 \cdot 10^{-11},$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \cdot 6 \cdot 10^{-11}}{0,1} =$ $[\text{H}^+] = \sqrt{6 \cdot 10^{-24}} =$ $= 2,4 \cdot 10^{-12},$ $\text{pH} = 12 - \lg 4,2 = 11,62$
Кислая соль слабой двухосновной кислоты (например, NaHCO_3)	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}}' K_{\text{кисл}}^*}$ $\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{кисл}}' + \text{p}K_{\text{кисл}}^*}{2}$	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}' = 3 \cdot 10^{-7},$ $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^* = 6 \cdot 10^{-11},$ $[\text{H}^+] = \sqrt{18 \cdot 10^{-18}} =$ $= 4,2 \cdot 10^{-9},$ $\text{pH} = 9 \lg 4,2 = 8,38$

* Принятые обозначения: $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{осн}}$ — константы диссоциации кислоты и щелочи; $\text{p}K_{\text{кисл}}$ и $\text{p}K_{\text{осн}}$ — отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты и щелочи; $K_{\text{кисл}}'$ и $K_{\text{кисл}}^*$ — соответственно первая и вторая константы диссоциации; $C_{\text{кисл}}$, $C_{\text{осн}}$ и $C_{\text{соли}}$ — концентрации кислоты, щелочи и соли.

Рассмотрим простейший случай, когда индикатор — слабая кислота. Обозначим ее через HInd . Такой индикатор распадается на ионы по уравнению



В кислой среде этот индикатор находится в недиссоциированном состоянии вследствие влияния одноименного иона H^+ , и цвет индикатора определяется окраской его недиссоциированных молекул $HInd$ (кислотная форма индикатора). При добавлении того же индикатора к щелочи образуется его сильно диссоциированная соль. Поэтому окраска его в щелочном растворе обусловлена цветом аниона Ind^- (щелочная форма индикатора). Цвет индикатора в растворах различной кислотности зависит от соотношения концентраций ионов индикатора и его недиссоциированных молекул, т. е. от соотношения концентраций его кислотной и щелочной форм:

$$\frac{[H Ind]}{[Ind^-]}$$

Таким образом, различной концентрации ионов водорода в каждом растворе соответствует определенное соотношение концентраций ионов и недиссоциированных молекул индикатора.

Растворы бесцветных кислот в присутствии индикатора приобретают окраску, характерную для недиссоциированных молекул индикатора. По мере добавления к кислоте раствора щелочи уменьшается концентрация ионов водорода в растворе и, следовательно, возрастает количество распавшихся на ионы молекул индикатора. Этим объясняется постепенное изменение окраски раствора.

§ 141. Интервал перехода окраски индикатора и показатель титрования

Индикаторы, используемые при титровании по методу нейтрализации, характеризуются так называемым *интервалом перехода окраски*. Он определяется значением рН раствора, в пределах которых данный индикатор меняет свою окраску (рис. 51). Напри-

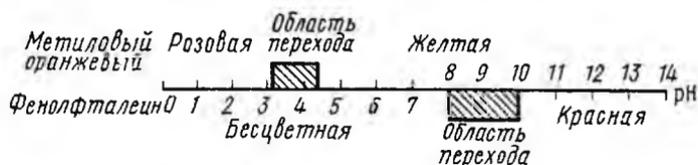


Рис. 51. Окраска фенолфталеина и метилового оранжевого при различных значениях рН

мер, интервал перехода метилового оранжевого наблюдается при рН от 3,1 до 4,4. Это значит, что в растворах, в которых рН равно или меньше 3,1, индикатор окрашен в иной цвет (розовый), чем в растворах, рН которых равен или больше 4,4 (желтый). Растворы, рН которых меньше 4,4, но больше 3,1, окрашиваются метиловым оранжевым в переходный бледно-оранжевый цвет.

Для иллюстрации сделаем следующий опыт. Приготовим примерно 0,002 н. раствор HCl, рН которого 2,7. В три мензурки емкостью 200 мл наливаем 50; 20; 2,5 мл раствора кислоты. Разбавляем каждый раствор водой до 100 мл. В первой мензурке получается раствор, у которого $[H^+] = 10^{-3}$ и рН 3, во второй $[H^+] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ и рН 3,47, в третьей $[H^+] = 5 \cdot 10^{-5}$ и рН 4,3. После прибавления по 1—2 капли метилового оранжевого раствор в первой мензурке окрасится в розовый цвет, во второй — в бледно-оранжевый и в третьей — в желтый.

В табл. 24 даны характеристики наиболее часто применяемых в методе нейтрализации индикаторов.

Таблица 24

Характеристика некоторых часто используемых индикаторов

Индикатор	Цвет раствора		Интервал перехода окраски индикатора соответствует рН раствора	Приготовление раствора индикатора
	в кислой среде	в щелочной среде		
Метилоранжевый	Розовый	Желтый	3,1—4,4	0,05 г в 100 мл воды
Метилоранжевый красный	Красный	»	4,2—6,2	0,02 г в 100 мл спирта
Лакмус	»	Синий	5,0—8,0	1,9 г в 100 мл воды
Нейтральный красный	»	Желтый	6,8—8,0	0,1 г в 70 мл спирта + 30 мл воды
Фенолфталеин	Бесцветный	Красно-фиолетовый	8,2—10,0	1 г в 100 мл спирта
Тимолфталеин	»	Синий	9,3—10,5	0,1 г в 100 мл спирта

Из этих индикаторов только нейтральный красный изменяет свою окраску почти в тот же момент, когда раствор становится нейтральным (в интервале рН от 6,8 до 8,0); другие индикаторы меняют свою окраску или в кислой среде (метилоранжевый), или в щелочной (фенолфталеин). Так как титрование продолжают до тех пор, пока индикатор не изменит окраску, титрование в основном заканчивают не в момент нейтрализации, а при слабокислой или слабощелочной реакции раствора, т. е. при такой концентрации ионов водорода, которая почти всегда не совпадает с моментом эквивалентности. Таким образом, титрование сопровождается неизбежной ошибкой. Поэтому при каждом титровании следует применять определенный индикатор, который позволил бы свести эту ошибку к минимуму.

Показатель титрования. Наиболее важная характеристика индикатора при нейтрализации — *показатель титрования*. Показателем титрования называется та концентрация ионов водорода, при которой наиболее резко изменяется окраска индикатора. Обозначают показатель титрования рТ. При титровании к анализируемому раствору обычно приливают рабочий раствор до тех пор,

пока окраска индикатора резко не изменится. Значение рТ численно равно рН, при котором индикатор резко меняет окраску, т. е. показатель титрования индикатора равен или близок значению концентрации ионов водорода в точке эквивалентности.

Значение рТ находится приблизительно в середине интервала перехода. Каждый индикатор характеризуется своим показателем титрования. Для наиболее употребительных индикаторов приняты следующие значения показателей титрования:

Индикатор	Метиловый оран- жевый	Метиловый красный	Лакмус	Фенолфталеин
Значение рТ	4	5	7	9

§ 142. Кривые титрования по методу нейтрализации

Точность титрования в значительной степени зависит от того, насколько резко изменяется рН раствора вблизи точки эквивалентности. Рассмотрим кривые титрования. Они графически изображают изменения рН при постепенном прибавлении рабочего раствора к определенному количеству исследуемого раствора. На оси абсцисс откладываются имеющийся в разные моменты титрования избыток кислоты или щелочи (в процентах), на оси ординат — рН раствора. Отдельные точки кривой титрования рассчитывают по формулам для вычисления рН соответствующих растворов.

Титрование сильной кислоты едкой щелочью. Допустим, 100 мл 0,1 н. HCl титруем 0,1 н. NaOH. Вычислим рН раствора в различные моменты титрования. Для упрощения расчетов не будем учитывать разбавление раствора при титровании. Концентрацию ионов водорода сильной кислоты будем считать равной концентрации самой кислоты (с. 100).

В начале титрования концентрация ионов водорода в 0,1 н. HCl равна 0,10 г-экв/л; $[H^+] = 0,10$; рН 1. При добавлении 50,0 мл 0,1 н. щелочи оттитровано кислоты 50% *. Концентрация оставшейся кислоты 0,05 г-экв; $[H^+] = 5 \cdot 10^{-2}$; рН = $2 - \lg 5 = 1,3$. При добавлении 90 мл 0,1 н. щелочи в растворе останется 10% неоттитрованной кислоты. Ее концентрация 0,01 г-экв/л; $[H^+] = 0,01$; рН 2. При добавлении 99% щелочи в растворе остается 1% кислоты, т. е. 0,001 г-экв/л; $[H^+] = 1 \cdot 10^{-3}$; рН 3. При добавлении 99,9 мл щелочи концентрация кислоты равна 0,01%, т. е. 0,0001, или 10^{-4} г-экв/л; рН 4. При добавлении 100 мл щелочи раствор будет нейтральный; рН 7.

Если продолжать титрование после точки эквивалентности, концентрация ионов водорода определяется избытком щелочи. Так, если прибавить 100,1 мл щелочи, в растворе будет 0,1 мл

* При титровании 100 мл раствора каждый миллилитр избытка оставшейся кислоты (щелочи) соответствует 1%.

0,1 н. раствора NaOH. Избыток щелочи 0,1%. Концентрация щелочи $(0,1 \cdot 0,1)/100 = 10^{-4}$ г-экв/л; $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$; $\text{pOH} = 4$ и $\text{pH} = 10$. При добавлении 101 мл 0,1 н. раствора NaOH избыток щелочи соответствует 1%, концентрация щелочи 0,001 г-экв/л; $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$; $\text{pH} = 11$. При добавлении 110 мл 0,1 н. раствора NaOH концентрация щелочи 10%, т. е. 0,01 г-экв/л; $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$; $\text{pH} = 12$.

Данные титрования сведены в табл. 25 и изображены на рис. 52.

Таблица 25

Изменение концентрации ионов водорода и pH при титровании 100 мл 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH

Объем прибавленного 0,1 н. раствора щелочи мл	Электролит, определяющий pH раствора	Концентрация ионов водорода или гидроксила	pH	Формула для вычисления $[\text{H}^+]$
0	0,10 н. HCl	$[\text{H}^+] = 0,10$	1,0	$[\text{H}^+] = C_{\text{кисл}}$
50,0	0,05 н. HCl	$[\text{H}^+] = 0,050$	1,3	То же
90,0	0,01 н. HCl	$[\text{H}^+] = 0,010$	2,0	»
99,0	0,001 н. HCl	$[\text{H}^+] = 0,001$	3,0	»
99,9	0,0001 н. HCl	$[\text{H}^+] = 0,0001$	4,0	»
100	Раствор нейтральный		7,0	
Избыток щелочи				
100,1	0,0001 н. NaOH	$[\text{OH}^-] = 10^{-4}$	10	$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{C_{\text{осн}}}$
101,0	0,001 н. NaOH	$[\text{OH}^-] = 10^{-3}$	11	То же
110,0	0,01 н. NaOH	$[\text{OH}^-] = 10^{-2}$	12	»

Из табл. 25 видно, что по мере титрования сильной кислоты сильной щелочью pH увеличивается неравномерно: вначале весьма медленно, а вблизи точки эквивалентности значительно быстрее. Так, при нейтрализации 50% первоначальной концентрации кислоты pH изменяется лишь на 0,3 (от 1 до 1,3), при нейтрализации же 90% — на единицу (от 1 до 2). При нейтрализации 0,9% кислоты в интервале от 99 до 99,9% pH претерпевает такое же изменение, как и при нейтрализации первых 90%,

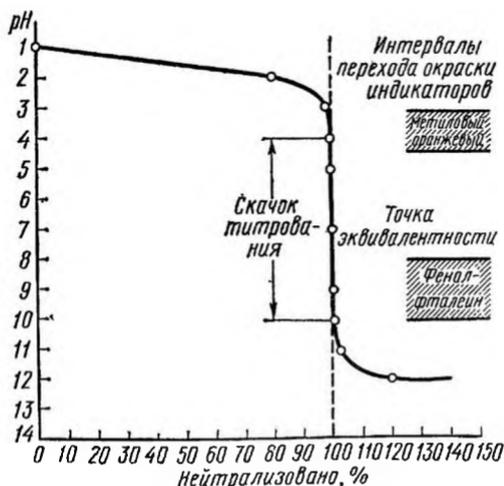


Рис. 52. Кривая титрования 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH

т. е. на единицу. Резкий скачок рН наблюдается при нейтрализации последней 0,1%-ной доли кислоты, когда рН изменяется сразу на 3 единицы (от 4 до 7).

Не менее резкое изменение рН наблюдается при дальнейшем прибавлении щелочи. В избытке щелочи 0,1% рН изменяется от 7 до 10. Таким образом, от прибавления последних 0,2% щелочи рН изменится на 6 единиц (от 4 до 10). Дальнейшее прибавление щелочи уже не вызывает такого резкого увеличения рН.

Кривая нейтрализации (рис. 52) характеризуется резким изменением рН вблизи точки эквивалентности (от рН4 до рН10). Очевидно, при титровании сильной кислоты сильной щелочью можно применять различные индикаторы, рТ которых лежит в пределах 4—10. Так, при рТ=4 остается только 0,1% неоттитрованной кислоты, а при рТ=10 в растворе будет только 0,1% избытка. Следова-

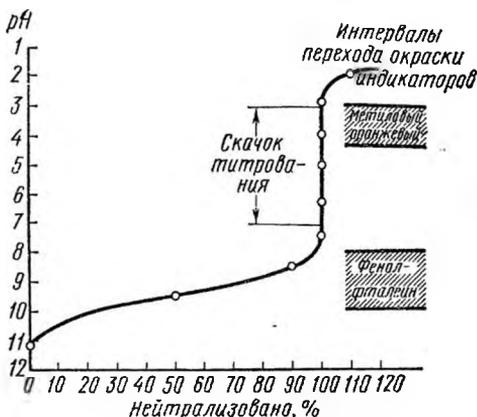


Рис. 53. Кривая титрования 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором NaOH

довательно, из наиболее распространенных индикаторов в этом случае можно применять и метиловый оранжевый, и фенолфталеин.

Титрование слабой кислоты сильной щелочью. Допустим, титруем 100 мл 0,1 н. уксусной кислоты 0,1 н. раствором NaOH (рис. 53). В начале титрования

$$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH} C_{CH_3COOH}},$$

$$[H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3}; \quad pH = 2,83.$$

При добавлении 50 мл 0,1 н. NaOH в растворе будет 0,05 г-эквл/л кислоты и 0,05 г-эквл/л соли, следовательно,

$$[H^+] = \frac{K_{CH_3COOH} C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,05}{0,05} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л, } pH \text{ 4,75.}$$

При добавлении 90 мл 0,1 н. NaOH в растворе находятся 10% кислоты и 90% соли, т. е.

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{10}{90} = 1,95 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л, } pH \text{ 5,71.}$$

При добавлении 99,0 мл 0,1 н. NaOH в растворе будет 1% кислоты и 99% соли, т. е.

$$[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{1}{99} = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л; pH } 6,75.$$

При добавлении 99,9 мл 0,1 н. NaOH в растворе будет 0,1% кислоты и 99,9% соли, следовательно,

$$[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{99,9} = 1,74 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л; pH } 7,76.$$

При добавлении 100 мл 0,1 н. щелочи вся кислота нейтрализована и в растворе содержится 0,1 г-экв/л CH_3COONa :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л.}$$

При добавлении избытка щелочи в растворе содержится NaOH и CH_3COONa . Концентрация ионов водорода зависит только от концентрации щелочи, так как концентрацией ионов гидроксила, обусловленной присутствием CH_3COONa , можно пренебречь.

Таблица 26

Изменение концентрации ионов водорода и pH при титровании 100 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH 1 н. раствором NaOH

Объем прибавленного 1 н. раствора щелочи, мл	Электролит, определяющий pH раствора	Концентрация ионов водорода	pH раствора	Формула для вычисления $[H^+]$
0	0,10 н. CH_3COOH	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,88	$\sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}$
15	0,085 н. CH_3COOH и 0,015 н. CH_3COONa	$9,85 \cdot 10^{-5}$	4,01	$\sqrt{\frac{C_{\text{кисл}}}{K_{\text{кисл}} C_{\text{соли}}}}$
50	0,05 н. CH_3COOH и 0,05 н. CH_3COONa	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76	То же
90	0,01 н. CH_3COOH и 0,09 н. CH_3COONa	$1,93 \cdot 10^{-6}$	5,71	»
99,9	0,0001 н. CH_3COOH и 0,0999 н. CH_3COONa	$1,74 \cdot 10^{-8}$	7,76	»
100	0,1 н. CH_3COONa	$1,3 \cdot 10^{-9}$	8,89	$\sqrt{\frac{K_{H_2O} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}}$

Избыток щелочи

100,1	0,0001 н. раствор щелочи	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10	$\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C_{\text{осн}}}}$
101,0	0,001 н. раствор щелочи	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11	То же
110,0	0,01 н. раствор щелочи	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12	»

Таким образом, после точки эквивалентности кривая титрования слабой кислоты (рис. 53) подобна кривой нейтрализации сильной кислоты.

Изменение водородного показателя при титровании слабой кислоты в (данном случае уксусной) происходит иначе, чем при нейтрализации сильной кислоты. В начале титрования слабой кислоты рН увеличивается довольно значительно. Например, при нейтрализации 50% титруемой кислоты рН увеличивается почти на 2 единицы (от 2,88 до 4,76), тогда как при нейтрализации такого же количества сильной кислоты рН изменяется лишь на 0,3. Дальнейшее титрование слабой кислоты влечет за собой медленное увеличение рН. Вблизи точки эквивалентности происходит

менее резкое изменение рН, чем при титровании сильной кислоты. Так, от последних 0,2% щелочи (99,9 и 100,1 мл) рН изменяется на 2,24 (от 7,76 до 10), тогда как при титровании в этих условиях сильной кислоты рН изменяется на 6 единиц.

Таким образом, из двух наиболее распространенных индикаторов (метилоранжевый и фенолфталеин) в этом случае надо применять фенолфталеин, рТ которого 9. Применение же метилового оранжевого приведет к грубой ошибке, так как до точки эквивалентности будет оттитровано только 15% кислоты (табл. 26).

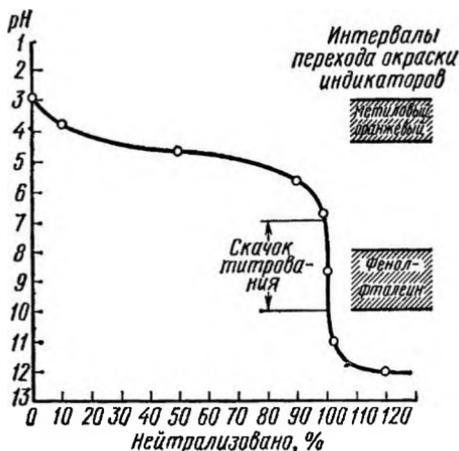


Рис. 54. Кривая титрования 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором HCl

Титрование слабой щелочи сильной кислотой. Титруем 100 мл 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором HCl. Результаты расчетов сведены в табл. 23 и представлены на рис. 54.

Уменьшение рН при титровании слабой щелочи происходит аналогично увеличению его при титровании слабой кислоты (см. выше). В начале титрования рН заметно уменьшается, затем постепенно приближается к точке нейтральности раствора (рН 7), пройдя через нее, уменьшается более резко. Точка эквивалентности соответствует слабокислой среде — в растворе присутствует соль слабого основания и сильной кислоты, область скачка рН — от 6,25 до 4,00. В этом случае следует применять те индикаторы, показатель титрования которых лежит в пределах от 6,25 до 4. Следовательно, можно применять метиловый оранжевый (рТ 4,0) или метиловый красный (рТ 5,5), но нельзя применять фенолфталеин (рТ 9), при использовании которого будет оттитровано лишь около 65% (табл. 27).

Изменение концентрации ионов водорода и pH при титровании 100 мл 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором HCl

Объем прибавленного 0,1 н. раствора HCl, мл	Электролит, определяющий pH раствора	[OH ⁻]	[H ⁺]	pH	Формула для вычисления [H ⁺]
0	0,1 н. NH ₄ OH	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-12}$	11,13	K_{H_2O}
50,0	0,05 н. NH ₄ OH и 0,05 н. NH ₄ Cl	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,56 \cdot 10^{-10}$	9,25	$\frac{\sqrt{K_{осн} C_{осн}}}{K_{H_2O} C_{соли}}$
65,0	0,035 н. NH ₄ OH и 0,065 н. NH ₄ Cl	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-9}$	8,99	$K_{осн} C_{осн}$
90,0	0,01 н. NH ₄ OH и 0,09 н. NH ₄ Cl	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,30	То же
99,0	0,001 н. NH ₄ OH и 0,099 н. NH ₄ Cl	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$5,56 \cdot 10^{-8}$	7,26	»
99,9	0,0001 н. NH ₄ OH и 0,0999 н. NH ₄ Cl	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$5,56 \cdot 10^{-7}$	6,25	»
100,0	0,1 н. NH ₄ Cl	—	$7,76 \cdot 10^{-6}$	5,13	$K_{H_2O} C_{соли}$
100,1	0,0001 н. HCl	—	$1 \cdot 10^{-4}$	4	$K_{осн}$
101	0,001 н. HCl	—	$1 \cdot 10^{-3}$	3	$C_{кисл}$ То же

§ 143. Выбор индикатора

При выборе индикатора руководствуются тем, что интервал pH, в котором меняется окраска индикатора, должен лежать по возможности ближе к pH раствора в точке эквивалентности. Поэтому необходимо установить значение pH в точке эквивалентности. Из имеющихся индикаторов подбирают такой, у которого численное значение pT возможно меньше отличается от pH титруемого раствора в момент эквивалентности. Рассмотрим наиболее часто встречающиеся случаи титрования. Обычно при титровании методом нейтрализации в качестве стандартных растворов применяют растворы сильных кислот и сильных щелочей.

Титрование сильной кислоты сильной щелочью или титрование сильной щелочи сильной кислотой. Рассмотрим случай титрования соляной кислоты едким натром или титрование едкого натра соляной кислотой. В момент эквивалентности в титруемом растворе находится соль NaCl, образованная сильной кислотой и сильным основанием. Такие соли, как известно, не подвергаются гидролизу, поэтому pH раствора в момент эквивалентности равен 7. Очевидно, что при титровании сильной кислоты сильной щелочью, или наоборот, следовало бы применять такой индикатор, pT ко-

того равен 7 (например, нейтральный красный). Однако в подобных случаях можно применять также индикаторы, изменяющие свою окраску в пределах рН от 4 до 10, так как при их использовании ошибка титрования не превышает 0,125%. В этих случаях можно применять почти все указанные выше индикаторы.

Докажем, что, применяя один из этих индикаторов, получим ошибку не более 0,125%. Например, пусть 20 мл 0,1 н. раствора HCl титруют 0,1 н. раствором NaOH. Предположим, что в одном случае прибавлено 19,95 мл 0,1 н. раствора щелочи, а в другом — 20,05 мл раствора той же щелочи. В начале титрования в растворе находится 20 мл 0,1 н. раствора HCl, которые содержат 2 мг-экв HCl (20·0,1). При введении в титруемый раствор 19,95 мл 0,1 н. раствора щелочи в растворе останется 0,005 мг-экв неоттитрованной кислоты (20·0,1—19,95·0,1=0,005); при добавлении 20,05 мл 0,1 н. раствора NaOH избыток NaOH составляет 0,005 мг-экв едкой щелочи (20,05·0,1—20·0,1=0,005).

В обоих случаях в растворе находится избыток 0,005 мг-экв кислоты или щелочи приблизительно на 40 мл раствора (20+19,95=39,95 мл или 20+20,05=40,05 мл). Следовательно, в каждом миллилитре раствора после титрования находится избыток кислоты или щелочи, равный

$$0,005/40 = 0,000125 \text{ мг-экв,}$$

и ошибка при этом составляет

$$0,000125 \cdot 100/0,1 = 0,125\%.$$

Рассчитаем рН полученных растворов.

1. Прибавляя к 20 мл 0,1 н. раствора HCl 19,5 мл 0,1 н. раствора NaOH, получим 39,95 мл раствора, в котором содержится 0,005 мг-экв кислоты. Нормальность полученного раствора кислоты равна

$$0,005/39,95 = 0,000125 \text{ н.}$$

Концентрация ионов водорода в этом растворе равна концентрации кислоты, т. е. $[H^+] = 0,000125 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, откуда $pH = 4 - \lg 1,25 = 4 - 0,1 = 3,9$.

2. Прибавляя к 20 мл 0,1 н. кислоты 20,05 мл 0,1 н. раствора NaOH, получим 40,05 мл раствора, в котором содержится 0,005 мг-экв NaOH. Нормальность полученного раствора щелочи равна

$$0,005/40,05 = 0,000125 \text{ н.}$$

Концентрация ионов гидроксидов равна концентрации щелочи. Следовательно,

$$[OH^-] = 0,000125 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л;}$$

$$pOH = 4 - \lg 1,25 = 3,9;$$

$$pH = 14 - 3,9 = 10,1.$$

Таким образом, допуская ошибку не более 0,125%, заканчиваем титрование при рН от 3,9 до 10,1, т. е. в пределах показателей титрования всех названных выше индикаторов.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Титруем уксусную кислоту едким натром ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$). В момент эквивалентности в титруемом растворе присутствует соль CH_3COONa , образованная слабой кислотой и сильным основанием. В результате гидролиза соли раствор имеет щелочную реакцию. Титрование в этом случае следует закончить при щелочной реакции раствора (рН больше 7). Поэтому при титровании слабой кислоты сильной щелочью необходимо применять индикаторы, которые меняют окраску при $\text{pH} > 7$. Таким индикатором является фенолфталеин. Так, при титровании 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH в момент эквивалентности получается 0,1 н. раствор CH_3COONa , $\text{pH} = 8,87$; это почти совпадает с показателем титрования фенолфталеина. Если применять метиловый оранжевый, показатель титрования которого равен 3,1—4,4, ошибка титрования составит около 50%.

Титрование слабого основания сильной кислотой. Допустим, что титруют гидроксид аммония соляной кислотой ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$). В момент эквивалентности в растворе находится соль NH_4Cl , образованная сильной кислотой и слабым основанием. Вследствие гидролиза соли реакция раствора в момент эквивалентности кислая. Поэтому в подобных случаях можно применять только те индикаторы, которые меняют окраску при рН меньше 7. Наиболее пригодны метиловый оранжевый и метиловый красный. Так, при титровании 0,1 н. раствора NH_4OH 0,1 н. раствором HCl в момент эквивалентности получается 0,05 н. раствор NH_4Cl , рН которого равен 5,28, что очень близко к показателю титрования индикаторов метилового оранжевого и метилового красного.

Приведены условия титрования и применяемые индикаторы (табл. 28).

Таблица 28

Условия титрования и применяемые индикаторы

Условия титрования	рН в момент эквивалентности	Применяемый индикатор
1. Сильную кислоту титруют сильным основанием	7	Метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин
2. Сильное основание титруют сильной кислотой	7	То же
3. Слабую кислоту титруют сильным основанием	Больше 7 (слабощелочная среда)	Фенолфталеин
4. Слабое основание титруют сильной кислотой	Меньше 7 (слабокислая среда)	Метиловый красный, метиловый оранжевый

§ 144. Приготовление стандартных растворов кислот и щелочей

Приготовление стандартного раствора кислоты. Концентрированный раствор кислоты разбавляют водой до требуемой концентрации.

С помощью ареометра и по справочной таблице определяют приблизительную концентрацию имеющегося концентрированного раствора кислоты. Раствор концентрированной кислоты наливают в высокий стеклянный цилиндр, диаметр которого по крайней мере в два раза превышает диаметр шарика ареометра. Осторожно опускают ареометр в жидкость и следят за тем, чтобы он свободно плавал, не касаясь стенок цилиндра. Отсчет ведут по шкале ареометра. Деление шкалы, совпадающее с уровнем жидкости, показывает плотность раствора. Процентное содержание кислоты находят по таблице (см. приложение 13). Затем по процентной концентрации вычисляют титр, т. е. определяют количество граммов вещества в 1 мл раствора, или нормальность — количество грамм-эквивалентов в 1 л раствора.

Титр и нормальность кислоты вычисляют по формулам:

$$T = \frac{\alpha\rho}{100}; \quad N = \frac{\alpha\rho \cdot 1000}{100\mathcal{E}} = \frac{10\alpha\rho}{\mathcal{E}}$$

где T — титр раствора; N — нормальность раствора кислоты; α — процентное содержание кислоты; ρ — плотность раствора; \mathcal{E} — грамм-эквивалент кислоты.

Определив титр или нормальность концентрированного раствора кислоты, вычисляют объем исходной кислоты, необходимый для приготовления раствора заданной концентрации.

Пример. Требуется приготовить 5 л 0,1 н. раствора HCl из концентрированной соляной кислоты.

Решение Ареометром определяют плотность кислоты. Она равна 1,19. Согласно приложению 13 в кислоте пл. 1,19 г/см³ содержится 38,0% HCl . Дальнейший расчет ведут одним из следующих трех способов.

Первый способ расчета. Находят массу хлористого водорода, необходимую для приготовления 5 л 0,1 н. раствора соляной кислоты, учитывая, что $\mathcal{E}_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} = 36,46$ г (округленно 36,5 г).

Масса хлористого водорода, необходимая для приготовления раствора, равна

$$36,5 \cdot 5/10 = 18,25 \text{ г.}$$

Титр исходного раствора кислоты

$$T_{\text{HCl}} = 38,0 \cdot 1,19/100 = 0,4522 \text{ г/мл.}$$

Так как для приготовления 5 л 0,1 н. раствора кислоты необходимо растворить 18,25 г хлористого водорода, то нужно взять $18,25/0,45 \approx 40,5$ мл (пл. 1,19 г/см³) 38%-ной соляной кислоты. Рассчитанное количество кислоты отмеривают мензуркой (40—41 мл) и разбавляют водой до 5 л.

Второй способ расчета. Составляют и решают пропорцию:

в 100 г исходной кислоты содержится 38 г х. ч. HCl

» x » » » » 18,25 » » HCl

$$x = \frac{100 \cdot 18,25}{38} = 48,03 \text{ г х. ч. HCl.}$$

Соляную кислоту проще отмерить мензуркой, чем брать рассчитанную навеску, поэтому вычисляют объем 38%-ной кислоты, необходимой для приготовления раствора. Для этого массу (38%-ной кислоты) делят на плотность:

$$\frac{48,03}{1,19} = 40,4 \text{ мл.}$$

Третий способ расчета. Вычисляют нормальность исходной кислоты:

$$\text{HCl} = \frac{38,0 \cdot 1190}{36,46 \cdot 100} = 12,40 \text{ н.}$$

По формуле $V_1N_1 = V_2N_2$ находят требуемый объем кислоты (пл. 1,19 г/см³):

$$V_2 = \frac{V_1N_1}{N_2} = \frac{5000 \cdot 0,1}{12,40} \approx 40,3 \text{ мл.}$$

Нормальность приготовленного раствора HCl во всех случаях проверяют дополнительно титрованием х. ч. буры (с. 286) или соды (с. 289).

Приготовление стандартного раствора щелочи. Едкая щелочь жадно поглощает из воздуха влагу и диоксид углерода, поэтому она всегда содержит примесь карбоната натрия. Присутствие карбоната в растворе едкой щелочи осложняет титрование и влечет за собой ошибки в работе, особенно если в качестве индикатора применяют фенолфталеин. Поэтому из щелочи, предназначенной для приготовления стандартного раствора, необходимо удалить карбонаты. Из воды перед приготовлением стандартного раствора щелочи удаляют растворенный в ней диоксид углерода кипячением (0,5—1 ч). Чтобы вода кипела спокойно, в колбу с водой помещают несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца. Воду охлаждают в бутылки, предназначенной для хранения стандартного раствора, или в колбе, в которой ее кипятили. Бутылку следует предварительно сполоснуть теплой водой, чтобы она не лопнула.

После того как в бутылку или колбу налили определенный объем воды, их тотчас же закрывают пробкой, в которую вставлена трубка с натронной известью для поглощения CO₂ воздуха. Затем отвешивают в бюксе едкую щелочь. Навеску быстро переносят в бутылку, содержащую измеренный объем дистиллированной воды, освобожденной от CO₂. После полного растворения щелочи добавляют 20—30 мл 10%-ного раствора BaCl₂ для осаждения сле-

дов карбоната *, раствор тщательно взбалтывают и дают отстояться образовавшемуся осадку BaCO_3 .

Приготовленный раствор щелочи хранят в бутылки, закрытой пробкой с трубкой, заполненной натронной известью.

Точную нормальность приготовленного раствора щелочи устанавливают титрованием его по х. ч. янтарной или щавелевой кислоте (с. 289).

Задачи

1. Определить грамм-эквивалент следующих веществ, участвующих в реакциях нейтрализации: а) HNO_3 ; б) H_2SO_4 ; в) KOH ; г) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; д) Na_2CO_3 ; е) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ж) NaHCO_3 ; з) $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

2. Вычислить нормальность и титр следующих растворов: а) HCl , пл. 1,108 г/см³; б) H_2SO_4 , пл. 1,814 г/см³; в) NH_4OH , пл. 0,904 г/см³.

Ответ: а) 6,68 н.; 0,244 г/мл;

б) 33,29 н.; 1,633 г/мл;

в) 13,83 н.; 0,235 г/мл.

3. Чему равен титр децинормального раствора HCl в граммах каждого из следующих веществ: а) HCl ; б) NaOH ; в) Na_2CO_3 ; г) $\text{Ba}(\text{OH})_2$?

Ответ: а) 0,003646 г/мл; б)

0,0040 г/мл; в) 0,005304

г/мл; г) 0,00857 г/мл.

4. Какой объем H_2SO_4 пл. 1,202 г/см³ следует разбавить водой, чтобы получить 3 л 0,1 н. кислоты?

Ответ: 43,7 мл.

§ 145. Перекристаллизация тетрабората натрия (буры)

Чтобы установить титр раствора кислоты, рекомендуется применять кристаллическую буру состава $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от условий кристаллизации бура способна образовывать кристаллы и с меньшим количеством молекул воды, например $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чтобы получить однородные кристаллы десятиводной буры, ее необходимо перекристаллизовать, соблюдая определенные условия. Нагревают воду до 70°C и в ней готовят насыщенный раствор буры **. Для этого растворяют при постоянном помешивании около 12 г мелко растертой буры в каждом 100 мл воды; температуру поддерживают 65—70°C. Приготовленный раствор быстро фильтруют через бумажный складчатый фильтр, применяя воронку для горячего фильтрования (см. рис. 28). Профильтрованный раствор медленно охлаждают до 25—30°C. Затем сосуд с раствором помещают в холодную воду. Для ускорения кристаллизации раствор помешивают стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы буры отделяют от раствора фильтрованием через воронку для отсасывания (см. рис. 29) и высушивают между листами фильтровальной бумаги до тех пор, пока кристаллы не будут легко отставать от сухой стеклянной палочки, которой их

* Небольшой избыток BaCl_2 не оказывает влияния на точность дальнейших работ с раствором едкой щелочи.

** При 20°C в 100 мл воды растворяется 5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

перемешивали. Перекристаллизованную буру, во избежание выветривания кристаллизационной воды, хранят в банке с притертой пробкой.

Растворимость буры при комнатной температуре невелика, поэтому для установления титра кислот готовят растворы буры приблизительно 0,25 н. Титр более концентрированных растворов кислот устанавливают по раствору прокаленной х. ч. соды.

§ 146. Получение х. ч. карбоната натрия (безводной соды)

Для получения х. ч. безводной соды Na_2CO_3 в качестве исходного продукта используют продажный гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , который очищают перекристаллизацией. Для этого растворяют NaHCO_3 в кипящей воде из расчета 15 г гидрокарбоната натрия на 100 мл воды*. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, вставленный в воронку для горячего фильтрования. Фильтрат собирают в стакан, погруженный в холодную воду. Содержимое стакана помешивают стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы NaHCO_3 отделяют от раствора фильтрованием через воронку для отсасывания, отжимают их между листами фильтровальной бумаги и высушивают в сушильном шкафу при температуре около 120°C .

Высушенные кристаллы помещают в тигель (лучше платиновый), причем толщина слоя кристаллов не должна превышать 2—3 см, и прокаливают в течение 30—40 мин на небольшом пламени горелки. Прокаливаемую массу время от времени помешивают толстой платиновой проволокой. Температура в тигле должна быть не более 300°C . Соду прокаливают до постоянной массы. Вместо прокаливания на горелке соду можно сушить 2—3 ч в сушильном шкафу (270 — 300°C). Полученный продукт хранят в бюксе, помещенном в эксикатор.

Вопросы

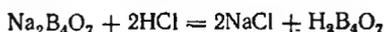
1. Каким способом производится очистка твердых веществ?
2. В чем заключается смысл очистки методом возгонки и перекристаллизации?
3. Почему при проведении перекристаллизации буры рекомендуется готовить насыщенный его раствор при 65 — 70° ?
4. Почему не производят насыщение при комнатной температуре или при 90 — 95° ?
5. Почему при фильтровании на воронке для горячего фильтрования пользуются складчатым фильтром, а не гладким?
6. Почему при охлаждении необходимо перемешивать раствор?
7. Как величина кристаллов влияет на чистоту препарата?
8. Все ли соли можно очистить перекристаллизацией?

* При 20°C в 100 мл воды растворяется 9,6 г NaHCO_3 .

§ 147. Определение нормальности соляной кислоты

Определение нормальности соляной кислоты по х.ч. буре. Химически чистая бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ имеет в сравнении с другими веществами ряд преимуществ, которые позволяют применять ее при установлении нормальности сильных кислот: ее легко получить в химически чистом виде путем перекристаллизации из водных растворов; она достаточно устойчива на воздухе, негигроскопична; благодаря ее большой молекулярной массе ошибка взвешивания минимальна.

Бура — соль сильного основания и слабой кислоты, поэтому ее раствор в результате гидролиза имеет щелочную реакцию (рН больше 7). При взаимодействии сильной кислоты с бурой образуется борная кислота H_3BO_3 :



Суммируя эти два уравнения, получаем



H_3BO_3 — слабая кислота. Концентрация ионов водорода в 0,1 н. растворе ее (с учетом только первой ступени диссоциации) равна

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_3\text{BO}_3} \cdot C_{\text{H}_3\text{BO}_3}} = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,61 \cdot 10^{-6},$$

откуда $\text{pH} = 6 - \lg 7,61 = 6 - 0,88 = 5,12$.

Так как метиловый оранжевый в водных растворах при рН 5,12 имеет еще желтую окраску (показатель титрования метилового оранжевого рТ-4), окраска при титровании буры сильной кислотой изменяется только в присутствии небольшого избытка соляной кислоты. Таким образом, при использовании буры в качестве исходного вещества для точного определения нормальности сильной кислоты в присутствии метилового оранжевого ошибка титрования не превышает допустимого предела.

Определяя нормальность кислоты, можно титровать кислотой или определенный объем приготовленного раствора буры с точно известной концентрацией, либо растворы отдельных ее навесок.

Определение нормальности кислоты титрованием определенного объема раствора буры. Готовят раствор х.ч. буры строго определенной концентрации. Предварительно рассчитывают количество х.ч. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимое для приготовления раствора, нормальность которого приблизительно равна нормальности стандартного раствора кислоты ($E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ равен 190,69 г). Для приготовления 0,1 н. раствора необходимо 19,069 г буры на 1 л раствора. Чтобы приготовить 200 мл 0,1 н. раствора, необходимо взять $19,069 : 5 = 3,8138$ г буры.

Ход анализа. На аналитических весах в небольшом предварительно взвешенном стакане отвешивают с точностью до

0,0002 г 3—4 г х. ч. буры и навеску растворяют в горячей воде. Горячий раствор аккуратно переливают в мерную колбу через воронку. Стакан и колбу несколько раз обмывают горячей водой. Промывные воды собирают в ту же мерную колбу. Перемешивают содержимое колбы вращательным движением. После полного растворения навески раствор охлаждают до комнатной температуры. Разбавляют водой до метки. Колбу плотно закрывают пробкой и раствор тщательно перемешивают.

По навеске рассчитывают нормальность раствора буры.

Пример 1. Из 3,7580 г х. ч. буры приготовлено 200 мл раствора. Какова нормальность раствора?

Решение. Титр раствора равен $3,7580/200=0,01879$ г/мл. Титр 1 н. раствора буры равен 0,19069 г/мл. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,19069 \text{ г/мл} - 1 \text{ н.} \\ 0,01879 \text{ } \gg - x \gg \end{array} \quad x = \frac{0,01879}{0,19069} = 0,0985 \text{ н.}$$

Титруют следующим образом. Пипеткой отмеряют 20—25 мл раствора буры, наливают раствор в коническую колбу и прибавляют одну каплю раствора метилового оранжевого. Из бюретки непрерывно помешивая, приливают раствор кислоты до тех пор, пока раствор буры не окрасится в бледно-розовый цвет. Колбу во время титрования ставят на стеклянную пластинку, под которую положена белая бумага. Рекомендуется титровать со «свидетелем» (с. 259).

Чтобы убедиться в правильности титрования, к оттитрованному раствору прибавляют одну каплю стандартного раствора щелочи. Бледно-розовая окраска должна превратиться в бледно-желтую.

Титрование повторяют три раза. Результаты каждого титрования не должны отличаться один от другого более чем на 0,1 мл. Результаты опыта записывают в лабораторный журнал по форме:

Взято раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, мл	На титрование израсходовано раствора кислоты, мл
25,0	23,41
25,0	23,41
25,0	23,48
Среднее 25,0	Среднее 23,43

Нормальность кислоты вычисляют по среднему значению из трех определений. Расчет ведут по формуле

$$\frac{V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{буры}}} = \frac{N_{\text{буры}}}{N_{\text{кислоты}}}; \text{ отсюда } N_{\text{кислоты}} = \frac{N_{\text{буры}} V_{\text{буры}}}{V_{\text{кислоты}}}$$

Подставляя в последнее равенство данные из приведенного примера, получают

$$N_{\text{кислоты}} = 0,0985 \cdot 25,0/23,43 = 0,105 \text{ н.}$$

По нормальности раствора можно определить его титр и поправку. Например:

$$T_{0,105 \text{ н. HCl}} = \frac{36,46 \cdot 0,105}{1000} = 0,03828 \text{ г/мл}, \quad K = \frac{0,105}{0,1} = 1,050.$$

Определение нормальности кислоты по отдельно взятым навескам буры. Этот метод требует много времени, однако он более точен, так как дает возможность избежать ошибок, связанных с погрешностью в определении емкости мерной колбы и с отмериванием раствора пипеткой. Каждая навеска буры должна быть приблизительно эквивалентна 20—25 мл раствора титруемой кислоты.

Ход анализа. На аналитических весах отвешивают требуемое количество х. ч. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Навеску аккуратно переносят в коническую колбу, растворяют в любом объеме воды, прибавляют одну каплю метилового оранжевого и оттитровывают рабочим раствором кислоты до появления не исчезающей бледно-розовой окраски.

Пример 2. Установить нормальность раствора HCl по отдельно взятым навескам буры.

Решение. Рассчитывают навеску буры. $E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 190,69$ г. Следовательно, количество х. ч. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, эквивалентное 20 мл 0,1 н. раствора

$$\text{HCl, равно } \frac{190,69 \cdot 20}{10 \cdot 1000} = 0,3814 \text{ г; количество х. ч. } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O, эквива-}$$

$$\text{лентное 25 мл того же раствора, равно } \frac{190,69 \cdot 25}{1000 \cdot 10} = 0,4767 \text{ г.}$$

Итак, на аналитических весах берут навеску буры от 0,4 до 0,5 г. Пусть отвешены две навески: 0,4248 и 0,4654 г. Растворив в конических колбах каждую из взятых навесок, их титруют рабочим раствором HCl в присутствии одной капли раствора метилового оранжевого.

Предположим, что на титрование первой навески затрачено 22,30 мл, второй — 24,50 мл. Рассчитаем результаты каждого титрования.

1 Навеска 0,4248 г соответствует $0,4248/190,69 = 0,002227$ г-эquiv $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, в 22,30 мл кислоты содержится также 0,002227 г-эquiv ее. Таким образом, нормальность HCl равна

$$N_{\text{HCl}} = \frac{0,002277 \cdot 1000}{22,3} = 0,0999 \text{ н.}$$

2. Навеска буры 0,4654 г соответствует $0,4654/190,69 = 0,002441$ г-эquiv буры. Следовательно, нормальность HCl равна

$$N_{\text{HCl}} = \frac{0,002441 \cdot 1000}{24,5} = 0,0996 \text{ н.}$$

Среднее значение нормальности 0,0998 н.

Определение нормальности соляной кислоты по соде. Реакция протекает в соответствии с уравнением



Отсюда следует, что эквивалент Na_2CO_3 равен половине молекулярной массы соды:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106; \quad \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106/2 = 53.$$

В точке эквивалентности при титровании соды соляной кислотой образуются хлорид натрия и угольная кислота. Концентрация ионов водорода в 0,1 н. растворе угольной кислоты, с учетом только первой ступени диссоциации, равна

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-8}} = 2,12 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{pH} = 4 - \lg 2,12 = 4 - 0,33 = 3,67.$$

Следовательно, для титрования нужно взять индикатор, показатель титрования которого рТ4. Таким индикатором является метиловый оранжевый.

Для приготовления 0,1 н. раствора соды требуется растворить 5,3 г Na_2CO_3 в 1 л раствора. Чтобы приготовить 200 мл 0,1 н. раствора (емкость мерной колбы), нужно отвесить $5,3 : 5 = 1,06$ г Na_2CO_3 .

Ход анализа. На аналитических весах отвешивают в маленьком стакане или на часовом стекле навеску х. ч. безводной соды (примерно 1—1,3 г). Переносят навеску через воронку в мерную колбу, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки. Колбу плотно закрывают пробкой. Раствор тщательно перемешивают. По величине навески рассчитывают нормальность раствора (с. 287).

Пример 3. Из 1,2280 г Na_2CO_3 приготовлено 200 мл раствора. Титр его равен $1,2280/200 = 0,00614$ г/мл, титр 1 н. раствора 0,053 г/мл. Отсюда

$$\begin{array}{l} 0,053 \text{ г/мл} - 1 \text{ н.} \\ 0,00614 \text{ »} - x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{0,00614}{0,053} = 0,116 \text{ н.}$$

Отбирают в коническую колбу пипеткой приготовленный раствор соды. Прибавляют одну каплю метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты до появления не исчезающей розовой окраски. Проводят не менее трех титрований и для вычисления нормальности берут среднее из трех результатов (см. титрование буры соляной кислотой, с. 287).

По данным титрования и нормальности раствора соды вычисляют нормальность кислоты:

$$V_{\text{кислоты}} N_{\text{кислоты}} = V_{\text{соды}} N_{\text{соды}}$$

§ 148. Определение нормальности щелочи

Определение нормальности щелочи по щавелевой кислоте. Нормальность раствора щелочи можно установить по х. ч. щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) или по янтарной кислоте $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$ ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

Обе кислоты двухосновные, их грамм-эквивалент равен 0,5 моль.

$$Э_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,07/2 = 63,035 \text{ г.}$$

$$Э_{\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4} = 118,09/2 = 59,045 \text{ г.}$$

Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора щавелевой кислоты требуется 6,3035 г кислоты на 1 л раствора. Чтобы приготовить 200 мл (емкость мерной колбы) 0,1 н. раствора, нужно взять $6,303 : 5 = 1,2607$ г щавелевой кислоты.

Ход анализа. На аналитических весах с точностью до 0,0002 г отвешивают в маленьком стакане или на часовом стекле навеску 1—1,5 г х. ч. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Переносят навеску через воронку в мерную колбу, наливают в нее дистиллированную воду до метки. Плотно закрывают пробкой. Тщательно перемешивают. По навеске рассчитывают нормальность раствора.

Пример. Из 1,3240 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приготовлено 200 мл раствора.

Решение. Титр приготовленного раствора равен $1,3240/200 = 0,00662$ г/мл, титр 1 н. раствора — 0,06303 г/мл. Отсюда

$$\begin{array}{l} 0,06303 \text{ г/мл} - 1 \text{ н.} \\ 0,00662 \text{ »} - x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{0,00662}{0,06303} = 0,105 \text{ н.}$$

В коническую колбу наливают пипеткой определенный объем раствора щавелевой кислоты и две-три капли фенолфталеина. Оттитровывают рабочим раствором щелочи. Эту операцию проводят так же, как при титровании буры кислотой (с. 287). По полученным данным рассчитывают нормальность и титр щелочи:

$$\frac{V_{\text{щелочи}}}{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{N_{\text{щелочи}}}; \quad T_{\text{щелочи}} = \frac{Э_{\text{щелочи}} N_{\text{щелочи}}}{1000}$$

Определение нормальности щелочи по стандартному раствору кислоты. Наливают из бюретки в коническую колбу определенный объем титрованного раствора кислоты (20—25 мл), прибавляют одну каплю метилового оранжевого и титруют кислоту раствором щелочи до появления исчезающей желтоватой окраски.

Зная нормальность раствора HCl , вычисляют нормальность щелочи.

§ 149. Определение процентного содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте

Ход анализа. Рассчитывают массу 100%-ной H_2SO_4 , необходимую для приготовления раствора приблизительно той же концентрации, что и у стандартного раствора щелочи. Определяют ареометром плотность анализируемой кислоты. Устанавливают приблизительное процентное содержание кислоты (с. 376) и вычисляют ее титр. Рассчитывают объем кислоты, необходимый для приготовления раствора приблизительно той же концентрации, что и у стандартного раствора щелочи.

Взвешивают бюкс (закрытый), наливают в него рассчитанный объем кислоты и снова взвешивают. Навеску переносят через воронку в мерную колбу, доливают дистиллированной водой до метки и раствор тщательно перемешивают. Определенный объем приготовленного раствора оттитровывают стандартным раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого. По данным титрования рассчитывают процентное содержание H_2SO_4 .

Пример. Определить процентное содержание технической H_2SO_4 пл. 1,814 г/см³. Концентрация рабочего раствора щелочи приблизительно 0,1 н.

Решение. Находим массу 100%-ной H_2SO_4 , необходимую для приготовления 250 мл 0,1 н.:

$$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = M_{H_2SO_4} / 2 = 98,08 / 2 = 49,04 \text{ г},$$

$$m_{\text{навески}} = \frac{49,04 \cdot 250}{1000 \cdot 10} = 1,226 \text{ г } 100\% \text{-ной } H_2SO_4.$$

Серная кислота пл. 1,814 г/см³ содержит 90% H_2SO_4 (см. приложение 13). Для вычисления титра составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - 90 \text{ г } H_2SO_4 \\ 1,814 \text{ г} - x \text{ г } H_2SO_4 \end{array} \quad x = \frac{90 \cdot 1,814}{100} = 1,6326 \text{ г } H_2SO_4.$$

Таким образом, необходимый объем кислоты равен $1,226 / 1,6326 = 0,75$ мл, т. е. для приготовления ~0,1 н. раствора необходимо около 0,8 мл кислоты данной концентрации.

В закрытом бюксе взвешивают с точностью до 0,0002 г 1 мл анализируемой кислоты (1,3146 г) и готовят 250 мл раствора. На титрование 25,00 мл этого раствора потребовалось в среднем 25,78 мл 0,101 н. раствора NaOH. Титр рабочего раствора NaOH по H_2SO_4 :

$$T_{NaOH/H_2SO_4} = \frac{\mathcal{E}_{H_2SO_4} \cdot N_{NaOH}}{1000} = \frac{49,04 \cdot 0,101}{1000} = 0,004953 \text{ г/мл}.$$

Такое количество H_2SO_4 оттитровывает 1 мл раствора NaOH. Так как на 25,00 мл потребовалось 25,78 мл, то в 25,00 мл H_2SO_4 содержится $0,004953 \cdot 25,78$, а во взятой навеске

$$\frac{0,004953 \cdot 25,78 \cdot 250}{25} = 1,277 \text{ г } H_2SO_4.$$

Во взятой пробе содержится

$$\frac{1,277 \cdot 100}{1,3146} = 97,14\% H_2SO_4.$$

Те же результаты можно получить, вычислив нормальность раствора серной кислоты:

$$\frac{N_{H_2SO_4}}{0,101} = \frac{25,8}{25}; \quad N_{H_2SO_4} = \frac{0,101 \cdot 25,78}{25} = 0,1042 \text{ н.}$$

Во взятой пробе содержится

$$\frac{49,04 \cdot 0,1042 \cdot 250}{1000} = 1,277 \text{ г } H_2SO_4,$$

или

$$\frac{1,277 \cdot 100}{1,3146} = 97,14\% \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Процентное содержание CH_3COOH в технической уксусной кислоте определяют тем же способом, что и в H_2SO_4 , только в качестве индикатора при титровании щелочью применяют фенолфталеин.

Вопросы и задачи

1. Какие стандартные растворы и индикаторы применяют при титровании по методу нейтрализации?

2. Как готовят стандартные растворы кислот и щелочей?

3. Как определить нормальность раствора едкой щелочи?

4. Почему применяют х. ч. буру при определении нормальности кислот?

5. Как определить молярность раствора по его концентрации в процентах и по плотности?

6. Из 1,050 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приготовлено 200,0 мл раствора. На нейтрализацию 20,000 мл израсходовано 15,000 мл 0,1 н. едкой щелочи. Определить процентное содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в анализируемом образце.

Ответ: 90,05%.

7. Образец мрамора 2,500 г растворен в 50,00 мл 1 н. HCl . На титрование избытка кислоты израсходовано 30,00 мл 0,1 н. NaOH . Определить процентное содержание CaCO_3 в анализируемом образце.

Ответ: 94,08%.

8. В 200 мл раствора содержится 2,000 г х. ч. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На титрование 20,00 мл этого раствора израсходовано 15,00 мл раствора NaOH . Определить нормальность раствора NaOH .

Ответ: 0,212 н.

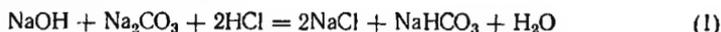
9. Для нейтрализации раствора, содержащего 0,2000 г х. ч. Na_2CO_3 , израсходовано 40,00 мл H_2SO_4 . Определить нормальность раствора H_2SO_4 .

Ответ: 0,094 н.

§ 150. Определение процентного содержания едких щелочей и карбонатов щелочных металлов, одновременно присутствующих в растворе

Содержание щелочей и карбонатов щелочных металлов, если они одновременно присутствуют в растворе, определяют двумя методами.

Первый метод. Твердая щелочь и ее раствор всегда содержат примесь карбоната, если не производилась специальная очистка их от карбонатов. При титровании раствора щелочи, содержащего карбонат, кислота реагирует как со щелочью, так и с карбонатом. Протекают две реакции:



К концу первой реакции помимо NaCl , не влияющего на концентрацию ионов H^+ , в растворе присутствует NaHCO_3 . Вследствие гидролиза NaHCO_3 рН раствора равен 8,38. К этому моменту, как видно из уравнения (1), кислота нейтрализует всю щелочь, и карбонат переходит в гидрокарбонат. По окончании реакции (2)

гидрокарбонат нейтрализуется, причем образуется H_2CO_3 . Поэтому к концу титрования рН раствора равен 3,77 (с. 101).

Рассмотрим, какие результаты дает титрование раствора в присутствии фенолфталеина и какие в присутствии метилового оранжевого. Фенолфталеин, прибавленный в начале титрования к раствору, содержащему щелочь и карбонат щелочного металла, окрашивает его в красно-фиолетовый цвет, а метиловый оранжевый — в желтый, так как рН раствора в это время больше 10. Момент обесцвечивания фенолфталеина совпадает с моментом нейтрализации всей щелочи и переведения карбоната в гидрокарбонат (рН8,38). Желтая окраска раствора в присутствии метилового оранжевого перейдет в розовую, когда будет нейтрализована вся щелочь и карбонат превратится в угольную кислоту (рН3,77).

Определив объем кислоты на нейтрализацию щелочи и объем кислоты на нейтрализацию карбоната, легко вычислить процентное содержание щелочи и карбоната в образце.

Ход анализа. Рассчитывая навеску образца, принимают во внимание только содержание щелочи (щелочь загрязнена карбонатом). Берут навеску в бюксе, растворяют ее в дистиллированной воде, предварительно прокипяченной (чтобы удалить CO_2). Переносят раствор в мерную колбу, доводят объем до метки и тщательно перемешивают раствор. Определенный объем полученного раствора пипеткой переносят в коническую колбу. Прибавив 2—3 капли раствора фенолфталеина, оттитровывают стандартным раствором кислоты до исчезновения розового окрашивания. Объем израсходованной кислоты записывают в журнал.

Далее прибавляют к титруемому раствору 1—2 капли метилового оранжевого и оттитровывают раствором кислотой до появления в нем не исчезающей бледно-розовой окраски. Объем израсходованной кислоты также записывают в лабораторный журнал.

Пример. Образец NaOH содержит примесь Na_2CO_3 . Расчет навески q на емкость мерной колбы (250 мл):

Решение.

$$q = \frac{E_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}} \cdot 250}{1000} = \frac{40,0 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = 1 \text{ г.}$$

Допустим, из навески 0,9546 г приготовили 250 мл раствора. На титрование 25,00 мл раствора израсходовано 0,0995 н. раствора HCl в присутствии фенолфталеина 19,60 мл, а в присутствии метилового оранжевого 20,70 мл. На перевод Na_2CO_3 в NaHCO_3 потребовалось 20,70—19,60=1,10 мл HCl , а на превращение карбоната в угольную кислоту $1,10 \cdot 2 = 2,20$ мл HCl . Следовательно, на титрование NaOH израсходовано 20,70—2,20=18,50 мл HCl .

Титр рабочего раствора HCl по Na_2CO_3 :

$$T_{0,0999 \text{ н. HCl/Na}_2\text{CO}_3} = \frac{53,00 \cdot 0,0995}{1000} = 0,005273 \text{ г/мл.}$$

Титр HCl по NaOH :

$$T_{0,0999 \text{ н. HCl/NaOH}} = \frac{40,00 \cdot 0,0995}{1000} = 0,003980 \text{ г/мл.}$$

Таким образом, в 25,00 мл раствора содержалось

$$0,005273 \cdot 2,20 = 0,01160 \text{ г Na}_2\text{CO}_3,$$

$$0,003980 \cdot 18,50 = 0,07363 \text{ г NaOH},$$

а в 250 мл раствора

$$\frac{0,01160 \cdot 250}{25} = 0,1160 \text{ г Na}_2\text{CO}_3,$$

или

$$\frac{0,01160 \cdot 100}{0,9546} = 12,15\% \text{ Na}_2\text{CO}_3;$$

$$\frac{0,07363 \cdot 250}{25} = 0,7363 \text{ г NaOH}, \text{ или } \frac{0,7363 \cdot 100}{0,9546} = 77,13\% \text{ NaOH}.$$

Второй метод. Титруя кислотой раствор, содержащий щелочь и карбонат, в присутствии метилового оранжевого, устанавливают количество кислоты, соответствующее общей щелочности раствора, т. е. щелочи, создаваемой щелочью и карбонатом. В другом таком же объеме анализируемого раствора, добавляя небольшой избыток BaCl_2 , осаждают CO_3^{2-} -ионы. Оставшуюся в растворе едкую щелочь оттитровывают в присутствии фенолфталеина. По разности между количествами кислоты, затраченной на титрование в этих двух опытах, определяют количество карбоната, содержащегося в растворе.

Ход анализа. Рассчитывая навеску образца, как и в предыдущем случае, принимают во внимание только едкую щелочь. Из взятой навески готовят раствор в мерной колбе. Пипеткой отбирают определенный объем раствора и оттитровывают его стандартным раствором кислоты в присутствии метилового оранжевого. Берут такой же объем раствора, прибавляют к нему около 10 мл 10%-ного раствора BaCl_2 . Не фильтруя, оттитровывают тем же раствором кислоты в присутствии фенолфталеина.

Метод расчета анализа такой же, как указано выше.

§ 151. Определение аммиака в водном растворе

Навеску исследуемого раствора разбавляют водой так, чтобы нормальность его приблизительно равнялась нормальности стандартного раствора кислоты. Определение проводят тем же методом, что и при анализе содержания H_2SO_4 (с. 290).

Ход анализа. Сначала определяют ареометром плотность исследуемого раствора и по таблице устанавливают приблизительно процентное содержание NH_3 (см. приложение 13). Отвешивают в закрытом бюксе примерно рассчитанное количество исследуемого раствора. Переносят навеску в мерную колбу. Доводят объем раствора водой до метки и хорошо перемешивают.

Так как аммиак летуч и при непосредственном титровании возможны потери, рекомендуется проводить определение методом об-

ратного титрования. Для этого к определенному объему стандартного раствора кислоты, взятому в избытке, прибавляют пипеткой определенный объем исследуемого раствора и в присутствии метилового оранжевого оттитровывают избыток кислоты стандартным раствором щелочи. Отдельно оттитровывают тем же раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого столько же кислоты, сколько было взято при определении аммиака. По разности объема раствора щелочи, израсходованного на титрование взятого количества кислоты, и объема, затраченного для титрования избытка кислоты, оставшейся после нейтрализации аммиака, вычисляют количество аммиака, находящегося в анализируемой пробе.

Титр щелочи по аммиаку:

$$T_{\text{NaOH}/\text{NH}_3} = \frac{17,03N_{\text{NaOH}}}{1000}$$

Масса NH_3 в объеме отобранной пробы:

$$\frac{17,03N_{\text{NaOH}}}{1000} (V_1 - V_2),$$

где V_1 — объем щелочи, израсходованной на титрование всей кислоты; V_2 — объем щелочи, израсходованной на титрование избытка кислоты. Следовательно, процентное содержание аммиака в растворе равно

$$\frac{17,03N_{\text{NaOH}} (V_1 - V_2) V_{\text{колыбы}} 100}{1000V_{\text{пробы}} m}$$

где m — навеска.

Вопросы и задачи

1. Как определить количество щелочи и карбоната при совместном присутствии в анализируемом образце?

2. Какой объем 0,1 н. HCl необходим для нейтрализации раствора, содержащего 0,265 г Na_2CO_3 в присутствии фенолфталеина и в присутствии метилового оранжевого?

Ответ: а) 25,0 мл; б) 50,0 мл.

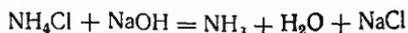
3. Из 6 г исследуемого образца приготовлено 250 мл раствора. На нейтрализацию 25,0 мл в присутствии фенолфталеина израсходовали 18 мл 0,5 н. соляной кислоты, а в присутствии метилового оранжевого — 25,0 мл той же кислоты. Определить процентное содержание NaOH и Na_2CO_3 .

Ответ: 36,67% NaOH и 61,83% Na_2CO_3 .

§ 152. Определение аммонийных солей или аммиака в аммонийных солях

Метод нейтрализации дает возможность не только определять концентрацию кислот и щелочей, но и концентрацию некоторых солей, в том числе и аммонийных. Однако титровать непосредственно аммонийную соль щелочью нельзя, а титруют ее ме-

тодом обратного титрования (с. 260). Принцип его состоит в том, что к навеске аммонийной соли прибавляют определенный объем раствора едкого натра, концентрация которого известна (0,1 н.), взятый заведомо в избытке, смесь нагревают. При этом выделяется аммиак по уравнению



Нагревание прекращают только тогда, когда вся аммонийная соль разложится и прекратится выделение аммиака, что можно обнаружить, внося в выделяющиеся пары фильтровальную бумагу, смоченную раствором HgNO_3 . Она не должна чернеть (с. 70). По удалении аммиака определяют избыток NaOH путем обратного титрования раствора кислотой известной концентрации (0,1 н.). По разности между исходным и оставшимся количеством щелочи вычисляют, сколько щелочи израсходовано на разложение аммонийной соли и сколько аммонийной соли было в образце. Процентное содержание соли в навеске вычисляется по формуле

$$\text{соли}_{\%} = \frac{(N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) \mathcal{E}_{\text{соли}} 100}{1000q}$$

или

$$\text{соли}_{\%} = \frac{(N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) \mathcal{E}_{\text{соли}}}{10q},$$

где N_{NaOH} и N_{HCl} — нормальности растворов щелочи и кислоты; V_{NaOH} и V_{HCl} — объемы растворов щелочи и кислоты; $\mathcal{E}_{\text{соли}}$ — грамм-эквивалент аммонийной соли; q — навеска образца.

При определении аммиака в аммонийной соли применяют формулу

$$\text{NH}_3_{\%} = \frac{(N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) \mathcal{E}_{\text{NH}_3}}{10q},$$

где $\mathcal{E}_{\text{NH}_3}$ — грамм-эквивалент аммиака.

Вычисления эти основаны на следующем:

Произведение $N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$ равно числу миллиграмм-эквивалентов прилитой щелочи, так как N — нормальность означает число миллиграмм-эквивалентов в 1 мл.

Произведение $N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$ равно числу миллиграмм-эквивалентов кислоты, пошедшее на титрование избытка щелочи.

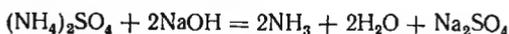
Разность $N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$ равна числу миллиграмм-эквивалентов щелочи, которые вступили в реакцию с аммонийной солью.

Число грамм-эквивалентов равно

$$\frac{N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{1000}$$

Поскольку вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах, то число грамм-эквивалентов щелочи, вступающее в реакцию с аммонийной солью, равно числу грамм-эквивалентов самой соли во взятой навеске. Зная величину грамм-эквивалента соли или аммиака в навеске, вычисляют процентное содержание соли или аммиака.

Ход анализа. В отличие от выполнявшихся ранее определений, при которых был использован метод пипетирования (с. 260), здесь применен метод отдельных навесок (с. 260). Каждая навеска должна быть приблизительно эквивалентна 20—30 мл стандартного раствора щелочи (0,1 н.). Рассчитывают величину аммонийной соли, например сульфата аммония, который реагирует со щелочью по уравнению



$$M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 132,06; \quad \mathcal{E}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{2} = 66,03,$$

$$0,1 \text{ н. } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 6,603.$$

$$\text{В } 20 \text{ мл } 0,1 \text{ н. раствора содержится } \frac{6,603 \cdot 20}{1000} \sim 0,13 \text{ г}$$

$$\text{» } 30 \text{ » » » » } \frac{6,603 \cdot 30}{1000} = 0,198 \sim 0,22 \text{ г}$$

Навеску сульфата аммония в пределах 0,1—0,25 г переносят в коническую колбу, растворяют в произвольном количестве воды (50—60 мл), прибавляют из бюретки определенный объем (40—50 мл) стандартного раствора NaOH (0,1 н.), нагревают на кипящей водяной бане до полного удаления аммиака. Проверяют полноту удаления его, внося в выделяющиеся пары фильтровальную бумагу, смоченную HgNO₃. Она не должна чернеть. При необходимости добавляют немного дистиллированной воды, приливают 1—2 капли метилового оранжевого и титруют, как обычно, кислотой. Повторяют определение с другой навеской. Вычисляют по выше приведенной формуле процентное содержание аммонийной соли или аммиака и по сходящимся результатам берут среднее значение.

Пример. Взято для анализа две навески: 0,1700 и 0,2105 г. К каждой навеске прибавлено по 50,0 мл 0,102 н. стандартного раствора щелочи, на титрование избытка щелочи в растворе первой навески израсходовано 26,5 мл HCl (0,0098 н.), а второй — 20,05 HCl (0,098 н.). Вычислить процентное содержание аммонийной соли.

Решение. Процентное содержание аммонийной соли в первой навеске:

$$\text{соли}_\% = \frac{90 \cdot 0,102 - 26,5 \cdot 0,098 \cdot 66,03}{10 \cdot 0,1700} = 97,06,$$

во второй навеске:

$$\text{соли}_\% = \frac{50 \cdot 0,102 - 20,5 - 0,098}{10 \cdot 0,2105} = 96,91.$$

Среднее значение равно

$$\frac{97,06 + 96,91}{2} = 97,91 \%$$

§ 153. Определение карбонатной жесткости воды

Жесткость воды определяется содержанием в ней растворимых солей магния и кальция: гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов. Различают два вида жесткости: карбонатную и некарбонатную. Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. При кипячении воды бикарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты:



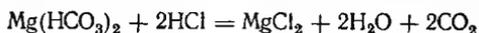
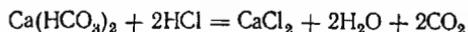
Поэтому карбонатная жесткость почти полностью устраняется при кипячении воды. Эту жесткость часто называют *временной* или *устраняемой* и обозначают $J_{\text{в}}$.

Некарбонатная жесткость воды обусловлена присутствием в ней сульфатов и хлоридов кальция и магния. Они при кипячении остаются в растворе, поэтому такую жесткость называют *постоянной* или *некарбонатной* и обозначают $J_{\text{п}}$. При анализе воды обычно определяют *общую* жесткость J_0 и карбонатную, а по разности между общей и карбонатной определяют некарбонатную $J_{\text{п}}$.

За единицу жесткости принят 1 мг-экв солей магния и кальция, содержащихся в 1 л воды. Если, например, жесткость воды 5 мг-экв/л, то это значит, что количество солей равно 5 мг-экв/л.

Рассмотрим, как определяется карбонатная жесткость воды*.

Ход анализа. Споласкивают мерную колбу емкостью 100 мл два-три раза анализируемой водой и затем наполняют ее этой водой до метки. Всю воду из колбы количественно переносят в коническую колбу, прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого и оттитровывают стандартным раствором HCl до появления не исчезающей бледно-розовой окраски. Кислота нейтрализует лишь гидрокарбонаты кальция и магния:



Количество израсходованной на титрование кислоты эквивалентно количеству солей, определяющих карбонатную жесткость титруемой воды. Так как нормальность раствора показывает число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л или число миллиграмм-эквивалентов в 1 мл, то произведение нормальности раствора соляной кислоты на число миллилитров ее, израсходован-

* Общую жесткость удобно определять комплексонометрическим методом (с. 325).

ное на титрование, равно числу миллиграмм-эквивалентов солей, обуславливающих жесткость и содержащихся в 100 мл воды. Для определения карбонатной жесткости полученный результат следует увеличить в 10 раз.

Карбонатную жесткость (временную) можно вычислить по формуле

$$Ж_{в} = V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} \cdot 10.$$

Пример. На титрование 100 мл анализируемой воды в присутствии метилового оранжевого израсходовано 3,4 мл 0,0988 н. раствора HCl. Определить временную жесткость воды.

Решение. $Ж_{в} = 3,4 \cdot 0,0988 \cdot 10 = 3,36$ мг-экв/л.

При титровании 100 мл анализируемой воды точным 0,1 н. раствором кислоты (например, приготовленной из фиксанала) жесткость воды численно равна количеству миллилитров раствора кислоты, израсходованной на титрование.

Глава XL. ОКСИДИМЕТРИЯ

§ 154. Грамм-эквивалент окислителей и восстановителей

При оксидиметрическом титровании используют реакции окисления — восстановления. Эти реакции сопровождаются переходом электронов от одного элемента или иона к другому.

В окислительно-восстановительных реакциях за величину грамм-эквивалента окислителя и восстановителя принимают такое количество граммов вещества, которое соответствует одному электрону, приобретенному или потерянному одной молекулой вещества в данной реакции.

Грамм-эквивалент окислителя и восстановителя выражается формулой

$$\mathcal{E} = M/n,$$

где \mathcal{E} — грамм-эквивалент; M — грамм-молекулярная масса окислителя (восстановителя); n — число электронов, приобретенных (потерянных) элементами или ионами каждой молекулы окислителя (восстановителя).

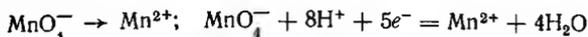
Для определения n необходимо знать начальное и конечное состояния степени окисления окислителя и восстановителя. Грамм-эквивалент окислителя (восстановителя) равен частному от деления его грамм-молекулярной массы на n соответствующее изменение степени окисления элементов или ионов, входящих в состав молекулы окислителя (восстановителя).

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Перманганатометрия — частный случай оксидиметрии, при котором в качестве окислителя применяют раствор перманганата калия KMnO_4 . Окисляющая способность раствора KMnO_4 , объясня-

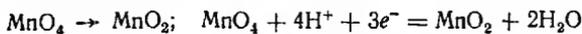
ется восстановлением MnO_4^- до Mn^{2+} в кислой среде, до MnO_2 в слабокислой и нейтральной средах и до K_2MnO_4 в щелочной среде. Ион MnO_4^- восстанавливается в соответствии со следующими реакциями:

в кислой среде:



$$\mathcal{E}_{KMnO_4} = M_{KMnO_4} / 5;$$

в слабокислой и нейтральной средах:



$$\mathcal{E}_{KMnO_4} = M_{KMnO_4} / 3;$$

в щелочной среде:



$$\mathcal{E}_{KMnO_4} = M_{KMnO_4} / 1.$$

Растворы, содержащие ионы MnO_4^- , окрашены в красно-фиолетовый цвет; растворы солей, содержащих ионы Mn^{2+} , бесцветны. Если к раствору восстановителя приливать раствор перманганата, последний обесцвечивается, пока в растворе имеется восстановитель. Как только появится малейший избыток $KMnO_4$, раствор приобретает розоватую окраску. Поэтому в перманганатометрии раствор $KMnO_4$ служит не только стандартным раствором, но и индикатором. Окраска раствора при титровании перманганатом особенно резко меняется в кислой среде. В нейтральной среде определение точки эквивалентности при титровании осложняется из-за образования частиц MnO_2 , окрашенных в коричневато-бурый цвет. При титровании каких-либо восстановителей сильно разбавленными растворами перманганата (0,001 н.) в качестве индикаторов применяют дифениламин или фенилантраниловую кислоту.

Методом перманганатометрии можно определять и восстановители, и окислители. Восстановители титруют непосредственно раствором перманганата, а количество окислителя определяют методом обратного титрования. При обратном титровании к отмеренному количеству окислителя прибавляют определенный объем раствора восстановителя, взятый в избытке. Избыток восстановителя оттитровывают раствором перманганата. Концентрацию добавленного раствора восстановителя определяют отдельным титрованием тем же раствором перманганата.

§ 155. Приготовление стандартного раствора перманганата

Перманганатом титруют главным образом в кислой среде, поэтому навеску $KMnO_4$, необходимую для приготовления стандартного раствора, рассчитывают следующим образом:

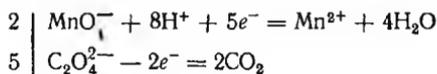
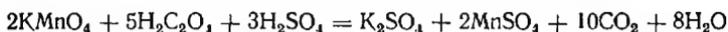
$$Э_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г.}$$

Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора на технических весах отвешивают приблизительно 3,2 г KMnO_4 . Растворяют навеску в горячей воде. Разбавляют холодной водой до 1 л и тщательно перемешивают. Свежеприготовленному раствору дают отстояться. Обычно при этом выпадает осадок диоксида марганца MnO_2 , присутствующий в качестве примеси в KMnO_4 . Кроме того, в дистиллированной воде может содержаться некоторое количество восстановителей в виде различных органических веществ. Из-за их окисления KMnO_4 частично восстанавливается до MnO_2 . Поэтому титр раствора KMnO_4 устанавливают только через 7—10 дней после его приготовления. MnO_2 , выпавший при стоянии раствора, отделяют фильтрованием через слой стеклянной ваты*; раствор KMnO_4 хранят в бутылке из темного стекла.

Раствор KMnO_4 не должен соприкасаться с резиной, поэтому при титровании перманганатом применяют бюретки со стеклянным краном. В бюретках и другой стеклянной посуде нельзя оставлять на продолжительное время раствор KMnO_4 , так как на стекле образуется налет MnO_2 коричневатого-бурого цвета. Отмывают налет на стекле концентрированной HCl или смесью 2 н. раствора серной кислоты с раствором соли Мора или щавелевой кислоты.

§ 156. Определение нормальности и титра стандартного раствора перманганата

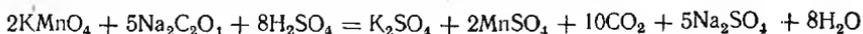
Определение нормальности раствора перманганата по х. ч. щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ основано на реакции



Из уравнения следует, что $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, окисляясь до CO_2 , отдает два электрона. Поэтому грамм-эквивалент $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равен 0,5 моль:

$$Э_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,035 \text{ г.}$$

Недостаток щавелевой кислоты в том, что она постепенно выветривается, теряя кристаллизационную воду. Более надежен титр, установленный по оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, который в отличие от щавелевой кислоты кристаллизуется без воды и негигроскопичен. Уравнение реакции между KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



* Можно фильтровать приготовленный раствор перманганата с отсасыванием через воронку, имеющую пористое дно.

$$\bar{z}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{2} = \frac{134,00}{2} = 67,00 \text{ г.}$$

Ход анализа. Берут такую навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чтобы приготовленный раствор был приблизительно той же нормальности, что и титруемый стандартный раствор KMnO_4 . В конической колбе нагревают почти до кипения около 30 мл 2н. раствора H_2SO_4 . В горячий раствор переносят пипеткой определенный объем раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Оттитровывают полученный раствор перманганатом. Первые 1—2 мл KMnO_4 приливают из бюретки медленно, по каплям, добавляя каждую каплю только после обесцвечивания предыдущей и энергично встряхивая колбу. По мере накопления в растворе продуктов реакции перманганат обесцвечивается значительно быстрее, так как образовавшиеся ионы Mn^{2+} являются катализатором реакции.

Титровать перманганатом следует до появления в растворе исчезающей в течение 1 мин розовой окраски, вызванной одной избыточной каплей KMnO_4 . Если розоватая окраска раствора исчезнет через более продолжительное время, то на это не следует обращать внимания и титрование можно считать законченным.

Титруемый раствор щавелевой кислоты или оксалата натрия должен быть горячим. Если к концу титрования раствор остынет, его вновь нагревают, но не доводят до кипения. Если вместо розовой окраски получится коричневато-бурая, это значит, что при титровании допущена какая-то ошибка, и опыт следует повторить.

Пример. Для приготовления 200 мл 0,1 н. раствора оксалата натрия следует взять 1,3400 г х. ч. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Допустим, что фактически взято 1,4380 г. При титровании 25,00 мл полученного раствора в среднем израсходовано 23,85 мл KMnO_4 .

Определить нормальность и титр KMnO_4 .

Решение. 1. Вычислим нормальность приготовленного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Титр 1 н. раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,06700 г/мл. Титр приготовленного раствора равен $1,4380/200 = 0,007190$ г/мл. Нормальность приготовленного раствора вычисляем на основании следующих соотношений:

$$\begin{array}{l} 0,06700 - 1 \text{ н.} \\ 0,00719 - x \text{ »} \end{array} \quad x = \frac{0,00719}{0,06700} = 0,1073 \text{ н.}$$

2. Вычислим нормальность стандартного раствора перманганата на основании данных титрования:

$$V_{\text{KMnO}_4} N_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4},$$

отсюда

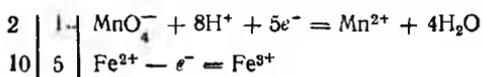
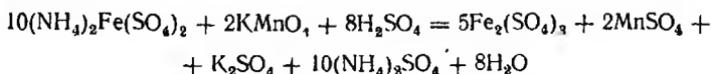
$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{25 \cdot 0,1073}{23,85} = 0,1125 \text{ н.}$$

Титр раствора KMnO_4 :

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{31,61 \cdot 0,1125}{1000} = 0,003556 \text{ г/мл.}$$

§ 157. Определение процентного содержания железа (II)

Ионы Fe^{2+} легко окисляются перманганатом калия в кислой среде. Метод перманганатометрии — один из важнейших методов количественного определения железа (II). Определим содержание железа в растворе соли Мора, представляющей собой двойную соль $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Реакция между KMnO_4 и солью Мора в кислой среде:



Так как ион Fe^{2+} отдает один электрон, то грамм-эквивалент соли Мора совпадает с величиной грамм-молекулы:

$$\mathcal{E}_{(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 392,11 \text{ г.}$$

Ход анализа. Навеску растертой соли Мора растворяют в воде без нагревания во избежание окисления Fe^{2+} кислородом воздуха. Полученный раствор переносят в мерную колбу и подкисляют 30—40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . Доливают воду до метки и тщательно перемешивают. Берут пипеткой определенный объем приготовленного раствора. Прибавляют еще 20—30 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и титруют на холоду раствором перманганата до получения не исчезающей в течение 1 мин бледно-розовой окраски.

Зная нормальность раствора перманганата калия, вычисляют его титр по железу:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}} N_{\text{KMnO}_4}}{1000}$$

На основании результатов титрования вычисляют количество железа, находящегося в навеске, и процентное содержание его в анализируемом образце.

Пример. При титровании 25,00 мл раствора соли Мора израсходовали 21,20 мл 0,113 н раствора KMnO_4 .

Титр KMnO_4 по железу:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{55,85 \cdot 0,113}{1000} = 0,006311 \text{ г/мл.}$$

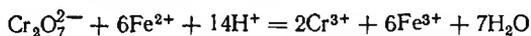
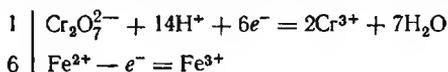
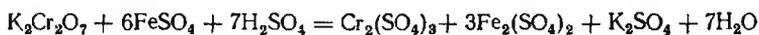
Масса железа в 25,00 мл раствора

$$0,006311 \cdot 21,2 = 0,1338 \text{ г.}$$

Вычислить количество железа по всей навеске, учитывая, что из нее приготовлен раствор объемом 200 мл. Подсчитать количество железа в процентах ко взятой навеске.

§ 158. Определение процентного содержания хрома в бихромате калия

Перманганат калия как окислитель не реагирует непосредственно с другими окислителями. Поэтому содержание окислителей перманганатом определяют методом обратного титрования: к известному объему окислителя добавляют восстановитель в избытке, после чего избыток восстановителя оттитровывают перманганатом. Концентрацию восстановителя устанавливают непосредственным титрованием его тем же раствором перманганата. При определении содержания хрома в бихромате калия в качестве восстановителя удобно использовать соль железа (II), которая реагирует с $K_2Cr_2O_7$ по уравнению



Так как $Cr_2O_7^{2-}$ — приобретает 6 электронов, грамм-эквивалент $K_2Cr_2O_7$ равен $1/6$ моль.

Ход анализа. Рассчитаем навеску $K_2Cr_2O_7$, необходимую для получения раствора приблизительно той же нормальности, что и стандартный раствор $KMnO_4$.

Навеску растворяют в воде, переносят в мерную колбу, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Для титрования берут пипеткой определенный объем раствора $K_2Cr_2O_7$. Прибавляют 30—40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . В смесь вносят 40,00 или 50,00 мл раствора соли Мора. Избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата калия до тех пор, пока раствор не приобретет сероватую окраску. Этот цвет образуется из сочетания зеленой окраски Cr^{3+} с розовой окраской MnO_4^- . Параллельно оттитровывают в присутствии 30—40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 такое же количество раствора соли Мора, какое было прибавлено к раствору бихромата.

По разности объемов раствора перманганата калия, израсходованных на титрование соли Мора и на титрование избытка соли Мора, оставшегося после реакции с $K_2Cr_2O_7$, определяют эквивалентное количество бихромата калия, содержащееся в оттитрованной пробе анализируемого раствора.

Титр перманганата по хрому вычисляют по формуле

$$T_{KMnO_4/Cr} = \frac{\mathcal{E}_{Cr} N_{KMnO_4}}{1000}$$

Грамм-эквивалент хрома равен $1/3$ г-атома:

$$\mathcal{E}_{Cr} = \frac{A_{Cr}}{3} = \frac{52,00}{3} = 17,33 \text{ г.}$$

Число граммов хрома в объеме пипетки:

$$\frac{17,33N_{\text{KMnO}_4}(V_1 - V_2)}{1000}$$

где V_1 — объем рабочего раствора перманганата, израсходованного на титрование всего взятого объема соли Мора; V_2 — объем того же раствора перманганата, израсходованного на титрование избытка соли Мора.

Зная навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, объем раствора и емкость пипетки, можно вычислить процентное содержание хрома в анализируемом образце.

Вопросы и задачи

1. Какой стандартный раствор и какой индикатор применяют при титровании методом перманганатометрии?

2. Для каких определений пользуются методом перманганатометрии?

3. Как анализируют восстановители и окислители методом перманганатометрии?

4. Как вычислить грамм-эквивалент окислителя и восстановителя?

5. Чему равен грамм-эквивалент каждого из следующих окислителей и восстановителей: Cl_2 , KClO_3 , K_2SO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 в кислой и щелочной средах?

6. По какому х. ч. веществу определяют обычно нормальность раствора KMnO_4 ?

7. Составить уравнение реакции взаимодействия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с KMnO_4 в кислой среде.

8. В 1 л раствора содержится 0,3161 г KMnO_4 . Определить нормальность этого раствора и титр его по железу.

Ответ: 0,010 н.; 0,00055585 г/мл.

9. На титрование 20,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащего в 400,0 мл раствора 5,04 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, израсходовано 22,5 мл раствора KMnO_4 . Определить нормальность и титр раствора KMnO_4 по железу. Как разбавить 1 л этого раствора, чтобы получить 0,1 н. раствор?

Ответ: 0,178 н.; 0,00994 г/мл;
прибавить 780,0 мл воды.

10. Из 1,7000 г технической щавелевой кислоты (кристаллической) приготовлено 200 мл раствора; на титрование 20,0 мл полученного раствора израсходовано 16,20 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 . Определить процентное содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в анализируемом образце.

Ответ: 60,04%.

11. Навеску KMnO_4 в 0,9375 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл. Вычислить нормальность раствора для реакции: а) в кислой среде; б) в нейтральной среде.

Ответ: а) 0,0594 н.;
б) 0,0356 н.

12. Раствор перманганата калия в кислой среде 0,1 н. Какой нормальности будет этот раствор в щелочной среде?

13. К 20,00 мл раствора хлорида кальция прилили избыток раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; отфильтровали полученный осадок; промыли его и обработали разбавленной серной кислотой



Выделившуюся при этом щавелевую кислоту оттитровали 0,1 н. раствором перманганата калия, которого израсходовали 24,5 мл. Вычислить титр и нормальность раствора CaCl_2 .

Ответ: 0,01350 г/мл и 0,1225 н.

ИОДОМЕТРИЯ

§ 159. Основы метода

Иодометрический метод анализа основан на реакциях, в ходе которых образуется или расходуется иод.

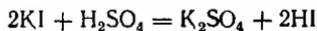
Реакция образования иода:



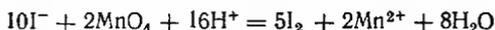
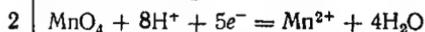
Реакция восстановления иода:



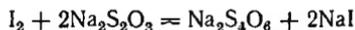
Образование иода (1) происходит в результате окисления иодистоводородной кислоты каким-либо окислителем. Раствор иодистоводородной кислоты получают непосредственно в реакционной колбе, действуя разбавленной HCl или H_2SO_4 на раствор KI :



Иод выделяется в результате реакции окисления KI в кислой среде:



Выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который окисляется до тетраионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$:



Свободный иод может быть восстановлен до I^- .

Таким образом, метод иодометрии применяют для количественного определения окислителей и восстановителей. В качестве стандартных растворов употребляют растворы тиосульфата натрия и иода. Индикатором служит крахмал, который с иодом дает, как известно, синюю окраску. Вследствие большой чувствительности этой реакции иодометрия является наиболее точным объемно-аналитическим методом определения содержания окислителей и восстановителей.

§ 160. Количественное определение окислителей

Большинство окислителей нельзя определить, титруя непосредственно тиосульфатом, так как реакция тиосульфата с окислителями протекает сложно и дает неопределенные конечные продукты. Из-за этого оказывается невозможным фиксировать точку эквивалентности. Поэтому при иодометрическом титровании окислителей применяют метод замещения. К раствору окислителя прибавляют

избыток KI и избыток раствора H_2SO_4 или HCl . При этом окислитель выделяет эквивалентное количество иода, который затем оттитровывают тиосульфатом $Na_2S_2O_3$. Количество $Na_2S_2O_3$, израсходованное на титрование выделившегося иода, эквивалентно количеству окислителя, находящегося в растворе.

Для вычисления можно пользоваться обычной формулой:

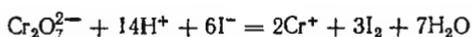
$$V_{\text{окислителя}} N_{\text{окислителя}} = V_{Na_2S_2O_3} N_{Na_2S_2O_3}.$$

Так как реакция окисления иодистого водорода обратима:

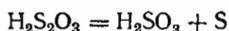
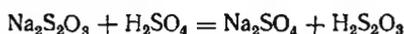


следует брать избыток KI. Только при этом условии окислитель полностью прореагирует с HI (т. е. с KI в кислой среде). Кроме того, избыток KI необходим потому, что он способствует лучшему растворению выделившегося иода, который мало растворим в воде, не содержащей KI. Количество прибавляемого раствора KI должно быть в 3—4 раза (но не больше, чем в 5 раз) больше теоретически рассчитанного. При каждом определении к 20—25 мл 0,1 н. раствора окислителя добавляют 15 мл 10%-ного раствора KI согласно расчету: 20—25 мл 0,1 н. раствора окислителя эквивалентен такой же объем 0,1 н. раствора KI, что составляет $\frac{166,01 \cdot 0,1 \cdot 25}{1000} =$

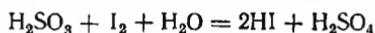
$= 0,4150$ г. Утроив это число, получают около 1,5 г KI. Такое количество содержится, например, в 15 мл 10%-ного раствора KI. Так как ионы водорода участвуют в реакции выделения иода из иодидов, например:



количество взятой кислоты должно быть избыточным, поскольку скорость реакции окисления I^- зависит от концентрации H^+ в растворе. Для каждого определения вполне достаточно 30—40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 или HCl . Однако большой избыток кислоты плохо сказывается на результатах дальнейшего титрования тиосульфатом, который в достаточно кислых растворах может реагировать с кислотой, например



Получающаяся сернистая кислота H_2SO_3 реагирует с иодом:



Отсюда следует, что грамм-эквивалент H_2SO_3 равен 0,5 моль, тогда как грамм-эквивалент $Na_2S_2O_3$ равен 1 моль. Следовательно, в присутствии большого избытка сильной кислоты иод реагирует с меньшим количеством $Na_2S_2O_3$, чем требуется по уравнению реакции. Во избежание разложения тиосульфата необходимо перед титрованием сильно разбавить водой титруемый раствор, чтобы понизить его кислотность.

При иодометрическом определении крахмал прибавляют к раствору в конце титрования, чтобы избежать слишком сильной адсорбции (поглощения) иода крахмалом. Адсорбированный крахмалом иод трудно переходит в раствор, и это может вызвать ошибку в определении.

При иодометрическом определении окислителей иногда синяя окраска раствора появляется вторично после окончания титрования. Это объясняется тем, что реакция окислителя с KI в кислой среде не доведена до конца из-за малой концентрации кислоты или иодида калия в растворе или из-за преждевременного разбавления его водой. Иногда вторичное появление синей окраски объясняется окислением HI кислородом воздуха под влиянием солнечного света.

§ 161. Количественное определение восстановителей

Иодометрическое определение восстановителей проводят или непосредственным титрованием анализируемой пробы раствором иода, или методом обратного титрования. Реакция между восстановителем и иодом протекает сравнительно медленно, поэтому для определения восстановителей чаще применяют метод обратного титрования: к анализируемому раствору восстановителя добавляют избыток стандартного раствора иода. Реакционную смесь выдерживают некоторое время. После окончания реакции избыток иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата.

Методом иодометрии можно титровать такие восстановители, окислительно-восстановительные потенциалы которых меньше потенциала перехода I_2 в $2I^-$ (0,54 В). Примером таких восстановителей служат тиосульфаты, сероводород, хлорид олова (II).

Проводя иодометрические определения восстановителей, необходимо соблюдать следующие условия:

1. Титровать на холоду, так как иод летуч и с повышением температуры понижается чувствительность реакции иода с крахмалом.

2. Не титровать в сильнощелочной среде, так как в этих условиях иод реагирует не только с восстановителем, но и со щелочью:



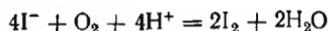
или



Поэтому рН титруемого раствора не должен превышать 9.

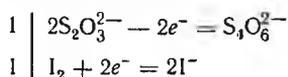
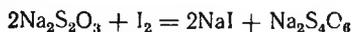
3. Так как реакция между титруемым раствором восстановителя и иодом протекает довольно медленно, приступать к титрованию избытка иода только спустя некоторое время после добавления иода.

4. Полученную реакционную смесь хранить в темном месте и желательно в колбе с притертой пробкой, так как иод легко улетучивается. Кроме того, свет ускоряет побочную реакцию окисления I^- до I_2 кислородом воздуха:



§ 162. Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия и крахмала

Рассмотрим окислительно-восстановительные процессы в реакции $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и I_2 :



Так как два иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ теряют два электрона (по одному на каждый ион), грамм-эквивалент тиосульфата натрия равен его молю:

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248,18 \text{ г.}$$

Вычислить нормальность приготовленного раствора тиосульфата по навеске его нельзя вследствие того, что кристаллы тиосульфата на воздухе выветриваются и поэтому химический состав их не всегда соответствует формуле $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Раствор тиосульфата натрия готовят приблизительной концентрации, а затем точно определяют его нормальность.

Ход анализа. Для приготовления $\sim 0,1$ н. раствора тиосульфата натрия * растворяют 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Раствор тиосульфата при хранении может частично разлагаться, выделяя серу; разложение усиливается под влиянием света и микроорганизмов. Такой раствор непригоден для работы. Поэтому раствор тиосульфата хранят в бутылки из темного стекла. Бутылку закрывают пробкой, снабженной трубкой с натронной известью, и соединяют с бюреткой при помощи сифона (см. рис. 49).

Иод при взаимодействии с крахмалом дает адсорбционное соединение ярко-синего цвета.

Раствор крахмала готовят так: 0,5 г растворимого крахмала тщательно взбалтывают в небольшом количестве холодной воды, смесь вливают тонкой струей в 100 мл кипящей воды, хорошо размешивают и кипятят 1—2 мин. Прибавляют 1 г салициловой кислоты или хлорида цинка. После охлаждения раствор готов к употреблению.

Крахмал легко разлагается по действием различных микроорганизмов, поэтому рекомендуется его хранить в колбе, закрытой ватой. По той же причине в раствор крахмала добавляют салициловую кислоту или хлорид цинка.

Раствор крахмала должен быть однородным, без комков, так как адсорбируемый ими иод трудно извлекается водой. Правильно приготовленный раствор крахмала должен давать резкое синее окрашивание с 2—3 каплями 0,01 н. раствора иода. Коричне-

* Можно работать и с более разбавленным раствором, например 0,05 или 0,01 н.

во-бурая окраска раствора служит признаком разложения крахмала. Такой раствор непригоден к употреблению.

При каждом титровании к титруемому раствору прибавляют 2—3 мл раствора крахмала.

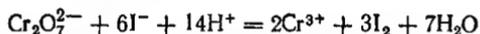
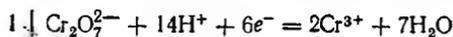
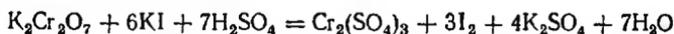
§ 163. Определение нормальности и титра стандартного раствора тиосульфата натрия по х.ч. бихромату калия

Титр раствора тиосульфата устанавливают по х.ч. иоду или по одному из следующих окислителей: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , $\text{KIO}_3 \cdot \text{HI}_3$. Иод применяют значительно реже других окислителей.

Для получения х.ч. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ чистый препарат подвергают двукратной перекристаллизации из горячего водного раствора. Выпавшие кристаллы после предварительного высушивания на воздухе высушивают в сушильном шкафу при 150—200°C.

Непосредственное восстановление окислителей тиосульфатом не применяют. Ими предварительно окисляют KI в кислой среде, и выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом. Поэтому для титрования тиосульфата помимо раствора окислителя и индикатора (крахмала) необходимы раствор KI (5—10%-ный) и 2 н. раствор HCl или H_2SO_4 .

В основе определения нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ лежит реакция



Из этой реакции видно, что грамм-эквивалент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен $\frac{1}{6}$ моля.

Ход анализа. Растворяют в мерной колбе навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, взятую на аналитических весах с таким расчетом, чтобы получить ~0,1 н. раствор. В коническую колбу для титрования наливают последовательно * 15—20 мл 5—10%-ного раствора KI , 30—40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и пипеткой определенный объем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Выдерживают смесь 3—5 мин. Разбавляют 100—150 мл воды. Выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сначала титруют без индикатора до тех пор, пока раствор не окрасится в светло-желтый цвет. Добавляют 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титрование тиосульфатом натрия до исчезновения синей окраски раствора. Полностью раствор не обесцвечивается, так как Cr^{3+} придает раствору зеленую окраску.

* Упоминаемые дальше растворы следует приливать в колбу обязательно в указанном порядке. Предварительно необходимо убедиться в том, что при добавлении H_2SO_4 к раствору KI не происходит выделения иода (раствор в присутствии крахмала не синет).

При избытке KI и H₂SO₄ количество выделившегося иода эквивалентно количеству K₂Cr₂O₇, а количество израсходованного на титрование раствора Na₂S₂O₃ — количеству выделившегося иода. Следовательно, израсходованный на титрование объем раствора тиосульфата натрия содержит количество Na₂S₂O₃, эквивалентное взятому количеству K₂Cr₂O₇. Поэтому

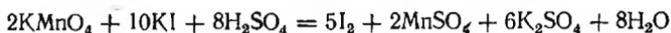
$$\frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

По этой формуле вычисляют нормальность раствора Na₂S₂O₃. Титр раствора Na₂S₂O₃ часто выражают по иоду:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} = \frac{\vartheta_{\text{I}_2} N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000}$$

§ 164. Определение нормальности раствора тиосульфата натрия по титрованному раствору перманганата

Ход анализа. В коническую колбу наливают последовательно 20 и 25 мл титрованного раствора KMnO₄, 30—40 мл 2 н. раствора H₂SO₄ и 15—20 мл 10%-ного раствора KI. Протекает реакция



Смесь выдерживают 2—3 мин, после чего добавляют 100—150 мл воды и титруют тиосульфатом натрия сначала без индикатора до получения бледно-желтой окраски раствора, а затем, добавив 2—3 мл раствора крахмала, до полного обесцвечивания раствора.

Расчет ведут по формуле

$$V_{\text{KMnO}_4} N_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

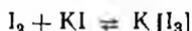
§ 165. Очистка иода

Иод часто бывает загрязнен хлором, бромом и иногда цианом. Поэтому его перед использованием в аналитических целях необходимо подвергнуть возгонке (сублимировать). Растирают 5—6 г иода в ступке с 2 г KI. Присутствующие в качестве примеси хлор и бром вытесняют иод из KI, образуя нелетучие хлорид и бромид калия. Полученную смесь переносят в сухую коническую колбу с широким горлом, неплотно закрывают ее пробкой с вставленной в нее широкой пробиркой, стенки которой изнутри непрерывно охлаждаются струей воды. Колбу ставят на песочную баню или асбестированную сетку и нагревают на небольшом пламени горелки. Иод быстро возгоняется и осаждается на холодных стенках пробирки.

После того как фиолетовые пары иода перестанут выделяться, возгонку прекращают. Колбе дают остыть. Пробирку осторожно вынимают вместе с приставшими к ней кристалликами иода. Эти кристаллики снимают стеклянным или фарфоровым шпателем и помещают в бюкс. Для более надежной очистки иода возгонку повторяют. Кроме того, для освобождения очищенного иода от следов воды его кристаллы растирают в ступке и просушивают 24 ч на часовом стекле в эксикаторе над CaCl_2 . Крышку эксикатора не следует смазывать жиром.

§ 166. Приготовление стандартного раствора иода

Иод плохо растворим в воде, но хорошо растворяется в концентрированных растворах KI , образуя комплексный ион $[\text{I}_3]^-$:



Ход анализа. В бюксе на аналитических весах взвешивают 2—3 г кристаллического KI . Растворяют его в минимальном количестве воды (2—3 мл). После того как бюкс примет температуру окружающей среды (при растворении KI в воде теплота поглощается), закрывают его крышкой и взвешивают на аналитических весах. Во взвешенный с раствором KI бюкс помещают необходимое количество иода. Быстро закрывают бюкс и точно взвешивают его. Разность между результатами двух взвешиваний является массой иода. Осторожно взбалтывают смесь до полного растворения иода, т. е. до исчезновения мелких крупинок на стенках бюкса*. Раствор переводят через воронку в мерную колбу. Тщательно обмывают бюкс и воронку. Разбавляют раствор водой до метки. Закрывают колбу стеклянной пробкой и тщательно перемешивают ее содержимое.

§ 167. Определение нормальности раствора иода по титрованному раствору тиосульфата

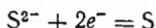
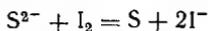
Ход анализа. В коническую колбу наливают определенный объем приготовленного раствора иода. Разбавляют приблизительно таким же объемом воды. Оттитровывают стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления светло-желтого окрашивания. Добавляют 1—2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора. Нормальность раствора иода определяют по уравнению

$$N_{\text{I}_2} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{I}_2}}$$

* Если иод полностью не растворится, можно после окончания взвешивания добавить еще немного KI .

§ 168. Определение процентного содержания сульфида калия или сульфида натрия в техническом сульфиде

Иодометрическое определение сульфидов основано на реакции



Следовательно, грамм-эквивалент сульфида соответствует половине его грамм-молекулярной массе.

Ход анализа. Анализируемый образец сульфида измельчают в ступке. Приготавливают в мерной колбе раствор приблизительно той же нормальности, что и раствор тиосульфата. В коническую колбу наливают пипеткой 20—25 мл приготовленного раствора. Туда же пипеткой или бюреткой вносят определенный объем раствора иода, содержащий избыток иода по сравнению с теоретически рассчитанным и около 10 мл 2 н. раствора HCl. Выделившийся H₂S окисляется иодом до серы. Добавляют около 1 г бикарбоната натрия NaHCO₃. Оттитровывают избыток иода раствором Na₂S₂O₃ (выделение серы не принимают во внимание). В отдельной колбе оттитровывают тем же раствором тиосульфата такой объем раствора иода, какой был прибавлен к сульфиду. Разность результатов обоих титрований дает объем, в котором содержится количество Na₂S₂O₃, эквивалентное количеству титруемого сульфида.

Пример. Из 1,1296 г исследуемого сульфида приготовлено 200 мл приблизительно 0,1 н. раствора. Определить процентное содержание сульфида.

Решение. К 25,00 мл этого раствора добавляют 40,00 мл раствора иода. На титрование избытка иода затрачено 28,60 мл 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃. При титровании 40,00 мл иода в отсутствие сульфида натрия израсходовано 38,70 мл Na₂S₂O₃.

Следовательно, 25 мл раствора Na₂S эквивалентны 38,70—28,60=10,10 мл раствора Na₂S₂O₃.

Титр 0,1 н. Na₂S₂O₃ по Na₂S

$$T_{Na_2S_2O_3/Na_2S} = \frac{\vartheta_{Na_2S} N_{Na_2S_2O_3}}{1000} = \frac{\vartheta_{Na_2S} \cdot 0,1}{1000}$$

Так как грамм-эквивалент Na₂S равен 0,5 моля ($\vartheta_{Na_2S} = 39,02$ г), то

$$T_{Na_2S_2O_3/Na_2S} = \frac{39,02 \cdot 0,1}{1000} = 0,003902 \text{ г/мл.}$$

В 25 мл раствора содержится Na₂S 0,003902·10,10 г. В анализируемой навеске Na₂S содержится

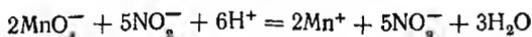
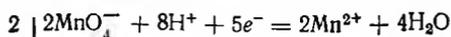
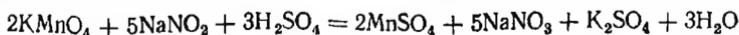
$$\frac{0,003902 \cdot 10,10 \cdot 200}{25} = 0,3153 \text{ г.}$$

или

$$\frac{0,3153 \cdot 100}{1,1296} = 27,92\%$$

§ 169. Определение процентного содержания нитрита

Нитрит легко окисляется перманганатом калия в кислой среде:



К определенному объему подкисленного раствора KMnO_4 , взятому в избытке, приливают определенный объем раствора нитрита, приготовленного в мерной колбе. Если к этой смеси добавить раствор KI , оставшийся в растворе KMnO_4 окислит его и выделится иод, который оттитровывают стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ход анализа. Приготавливают в мерной колбе раствор нитрита приблизительно той же нормальности, что и раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Грамм-эквивалент нитрита равен 0,5 моля.

В коническую колбу наливают из бюретки 40 мл стандартного раствора KMnO_4 , прибавляют 10—15 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и пипеткой вносят определенный объем (~ 20 мл) приготовленного раствора нитрита. Колбу закрывают пробкой и 5—6 мин осторожно взбалтывают. Часть KMnO_4 вступает в реакцию с нитритом, а часть остается неизрасходованной. Для определения избытка KMnO_4 к полученному раствору прибавляют 2 г KI . Смесь перемешивают и выдерживают 2—3 мин. Раствор разбавляют 100 мл воды и выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Пусть на титрование израсходовано V_1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В отдельную колбу наливают из бюретки такой же объем KMnO_4 (40 мл). Добавляют 15—20 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 2 г твердого KI . Перемешивают и выдерживают 2—3 мин. Добавляют 100 мл воды. Оттитровывают стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Допустим, что израсходовано V_2 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, эквивалентный взятому объему раствора нитрита, равен разности ($V_2 - V_1$).

Титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по NaNO_2

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2} = \frac{\vartheta_{\text{NaNO}_2} N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \text{ г/мл.}$$

Масса нитрита в объеме взятой для титрования пробы

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2} (V_2 - V_1).$$

Вычислить массу нитрита и его процентное содержание.

Вопросы и задачи

1. Какие стандартные растворы и какой индикатор применяют в иодометрии?
2. Составить уравнение реакции между $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и I_2 . Какой окислительно-восстановительный процесс происходит при этом?

3. Чему равен грамм-эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в его реакции с иодом?
4. Каким методом определяют нормальность растворов тиосульфата и иода?
5. Как определяют содержание окислителей методом иодометрии?
6. Как определяют содержание восстановителей методом иодометрии?
7. Почему при иодометрическом определении окислителей KI добавляют в избытке?

8. Почему перед титрованием кислых растворов тиосульфатом необходимо разбавлять их большим количеством воды?

9. К 30,00 мл 0,107 н. раствора KMnO_4 добавлены H_2SO_4 и избыток KI ; на титрование выделившегося при этом иода израсходовано 33,27 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и титр его по иоду.

Ответ: 0,0965 н., 0,0122 г/мл.

10. Сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержится в растворе, если после добавления к нему избытка KI и H_2SO_4 на титрование выделившегося иода израсходовано 30,00 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

Ответ: 0,147 г.

Глава XLI. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ

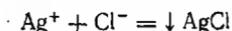
§ 170. Сущность метода

Метод осаждения основан на реакциях, в результате которых получают малорастворимые осадки. Как известно, многие химические реакции сопровождаются выпадением осадков. Но не все реакции осаждения применимы в объемном анализе, так как многие из них не отвечают требованиям в отношении характера осадка, полноты осаждения и возможности подбора подходящего индикатора. Рассмотрим методы аргентометрии и роданометрии.

АРГЕНТОМЕТРИЯ (МЕТОД МОРА)

§ 171. Основы метода

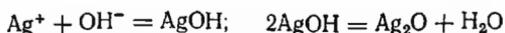
Метод аргентометрии основан на реакции взаимодействия ионов серебра с ионами галогенов, например:



Стандартными растворами служат растворы AgNO_3 и NaCl , индикатором — раствор K_2CrO_4 . Методом Мора можно определять содержание хлоридов и бромидов (титруют стандартным раствором AgNO_3) и соли серебра (титруют стандартным раствором NaCl). При титровании раствора хлорида или бромида к нему добавляют 1—2 капли раствора K_2CrO_4 . Помешивая, приливают из бюретки раствор AgNO_3 до получения исчезающего красного осадка Ag_2CrO_4 .

Методом Мора титруют только в нейтральной среде. Кислые растворы предварительно нейтрализуют щелочью (индикатор фенолфталеин). Затем приливают к ним разбавленный раствор уксусной кислоты до обесцвечивания индикатора. Для кислых и щелочных растворов метод Мора неприменим. В кислотах осадок

Ag_2CrO_4 растворим, что мешает точно установить момент эквивалентности. В сильнощелочной среде Ag^+ вступает в реакцию с OH^- с образованием AgOH , переходящей в Ag_2O .



§ 172. Приготовление стандартного раствора нитрата серебра и раствора индикатора (хромата калия)

Рассчитаем навеску AgNO_3 , необходимую для приготовления 0,05 н. раствора:

$$\mathcal{E}_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} = 169,88 \text{ г.}$$

Следовательно, для приготовления 1 л 0,05 н. раствора AgNO_3 требуется $169,88 \cdot 0,05 = 8,494$ г соли. Так как в продаже не бывает х. ч. AgNO_3 , стандартные растворы соли серебра готовят приблизительной концентрации. Растворяют 8—9 г AgNO_3 (взвешивают на технических весах) в 1 л воды, отмеренной мерным цилиндром. Раствор следует хорошо перемешать и хранить в посуде из темного стекла.

Чтобы приготовить раствор индикатора K_2CrO_4 , 10 г х. ч. соли растворяют в 100 мл воды. При каждом титровании к раствору прибавляют 1—2 мл раствора индикатора.

§ 173. Определение нормальности и титра раствора нитрата серебра по хлориду натрия

Сначала рассчитывают навеску NaCl , необходимую для приготовления раствора приблизительно той же нормальности, что и стандартный раствор AgNO_3 :

$$\mathcal{E}_{\text{NaCl}} = M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ г.}$$

Следовательно, для приготовления 1 л 0,05 н. раствора NaCl надо взять 2,9220 г соли. Для приготовления раствора в мерной колбе емкостью 250 мл требуется 0,7305 г NaCl .

Отвесив на аналитических весах точную навеску NaCl в пределах 0,6—0,8 г, ее переносят через воронку в мерную колбу и растворяют. Разбавляют дистиллированной водой до метки, плотно закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают ее содержимое. По навеске рассчитывают нормальность полученного раствора NaCl .

Ход анализа. Наливают в коническую колбу пипеткой определенный объем раствора NaCl (20—25 мл), прибавляют 1—2 капли индикатора K_2CrO_4 и разбавляют раствор водой, взятой приблизительно в таком же объеме, что и титруемый раствор. В эту же колбу постепенно добавляют из бюретки раствор AgNO_3 до получения не исчезающего осадка Ag_2CrO_4 красноватого цвета. Колбу во время титрования ставят на белую бумагу и постоянно

взбалтывают. Титрование повторяют три раза, причем отклонение результатов титрования не должно превышать 0,1 мл.

Нормальность стандартного раствора AgNO_3

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{N_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

Титр раствора AgNO_3 по NaCl

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = \frac{Э_{\text{NaCl}} N_{\text{AgNO}_3}}{1000}$$

Пример. На аналитических весах отвесили 0,7178 г х. ч. NaCl и приготовили 250 мл раствора. Определить нормальность AgNO_3 .

Решение. 0,7305 г NaCl — 0,05 н.
 0,7178 » NaCl x « $x = \frac{0,05 \cdot 0,7178}{0,7305} = 0,04913$ н.

Оттитровав приготовленный раствор NaCl имеющимся раствором AgNO_3 , можно узнать соотношения объемов, в которых эти растворы эквивалентны друг другу, и определить нормальность AgNO_3 .

§ 174. Определение процентного содержания хлоридов

Хлориды определяют количественно методом Мора только в нейтральной среде. Сначала рассчитывают навеску исследуемого образца, необходимую для приготовления раствора приблизительно такой же нормальности, что и стандартный раствор AgNO_3 . Затем на аналитических весах взвешивают навеску, близкую к рассчитанной, количественно переносят в мерную колбу и добавляют дистиллированную воду до метки. Колбу плотно закрывают пробкой. Раствор хорошо перемешивают и титруют пробу стандартным раствором AgNO_3 (индикатор — 1—2 капли 10%-ного раствора K_2CrO_4).

Вычисляют нормальность раствора и количество хлорида в навеске, затем находят его процентное содержание.

Пример. Определить процентное содержание KCl в техническом продукте.

Решение. $Э_{\text{KCl}} = M_{\text{KCl}} = 74,56$ г.

Следовательно, для приготовления 1 л 0,05 н. раствора KCl нужно взять $74,56 \cdot 0,05 = 3,7280$ г KCl , а для приготовления 250 мл 0,05 н. раствора KCl — 0,9290 г соли.

Допустим, на аналитических весах навеска 0,8319 г соли, которую растворяют в мерной колбе емкостью 250 мл. При титровании 25,02 мл раствора KCl израсходовали в среднем 21,30 мл стандартного раствора AgNO_3 , нормальность которого, как было установлено раньше, равна 0,05141 н. Титр стандартного раствора AgNO_3 по KCl :

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{KCl}} = \frac{Э_{\text{KCl}} N_{\text{AgNO}_3}}{1000} = \frac{74,56 \cdot 0,05141}{1000} = 0,003833 \text{ г.}$$

Навеска содержит

$$\frac{0,003833 \cdot 21,3 \cdot 250}{25,02} = 0,8163 \text{ г KCl.}$$

Процентное содержание KCl во взятой пробе

$$\frac{0,8163 \cdot 100}{0,8319} = 98,12\%$$

Вопросы и задачи

1. Какие стандартные растворы и индикаторы применяют при титровании методом аргентометрии?

2. Какие вещества можно анализировать методом аргентометрии?

3. В каких случаях содержание хлорида нельзя определять методом аргентометрии?

4. Как установить нормальность и титр стандартного раствора AgNO_3 ?

5. Что значит «выразить титр раствора AgNO_3 по NaCl »?

6. Сколько граммов AgNO_3 необходимо для приготовления 5 л 0,5 н. раствора?

Ответ: 424,70 г.

7. Определить нормальность раствора хлорида натрия, в 200 мл которого содержится 1,4615 г NaCl .

Ответ: 0,125 н.

8. Вычислить нормальность раствора AgNO_3 , титр которого равен 0,00850 г/мл.

Ответ: 0,0500 н.

9. Вычислить нормальность раствора AgNO_3 , титр которого по NaCl равен 0,002923 г/мл.

Ответ: 0,0500 н.

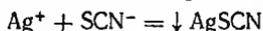
10. Определить нормальность раствора AgNO_3 , если известно, что на титрование 20,00 мл раствора, в 250,0 мл которого содержится 2,3804 г KCl , израсходовано 18,30 мл раствора AgNO_3 .

Ответ: 0,1400 н.

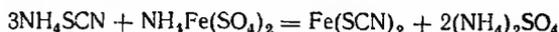
РОДАНОМЕТРИЯ (МЕТОД ФОЛЬГАРДА)

§ 175. Основы метода

Метод роданометрии основан на реакции



Стандартными растворами служат растворы AgNO_3 и роданидов KSCN или NH_4SCN . В качестве индикатора применяют раствор железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Конец титрования определяют по появлению исчезающей красноватой окраски раствора, связанной с образованием комплексного иона $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Уравнение реакции

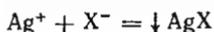


Роданометрией пользуются для анализа солей серебра, роданидов и галогенидов. Ее используют значительно чаще, чем метод аргентометрии, так как роданометрию можно применять при анализе не только в нейтральной, но и в кислой среде. В щелочной среде роданометрией можно определять только после предварительной нейтрализации избытка ионов OH^- . Этот метод неприменим в присутствии окислителей и солей ртути, так как окислители разрушают SCN^- , а ион ртути осаждает его.

§ 176. Определение процентного содержания солей серебра, роданидов и хлоридов

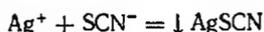
При титровании методом роданометрии, независимо от того, анализируют соли серебра или роданиды, нужно всегда соблюдать такую последовательность в проведении операции: к раствору соли серебра в коническую колбу приливают 2—3 мл индикатора — железоаммонийных квасцов и из бюретки добавляют раствор роданида до получения не исчезающей красноватой окраски раствора.

Ионы галогенов не реагируют с SCN^- , поэтому определение их методом Фольгарда проводят косвенным путем — методом обратного титрования. К определенному объему раствора соли галогенида приливают отмеренный пипеткой или бюреткой объем раствора AgNO_3 в избытке. Часть AgNO_3 реагирует с галогенид-ионами, образуя осадок. Непрореагировавший избыток Ag^+ оттитровывают раствором роданида. Содержание галогенов методом роданометрии определяют согласно реакциям



где X — ион галогена,

и



Зная количество прилитого AgNO_3 и определив избыток по разности, вычисляют количество AgNO_3 , вступившее в реакцию с галогенидом.

§ 177. Приготовление стандартного раствора роданида и раствора железоаммонийных квасцов

Концентрация стандартного раствора роданида должна быть не менее 0,05 н., так как при более разбавленных растворах трудно точно установить момент эквивалентности. Рассчитывают навеску роданида для 1 л раствора нужной нормальности, например 0,05 н. Из-за гигроскопичности роданид редко бывает химически чистым, поэтому точную концентрацию приготовленного раствора следует установить путем титрования его титрованным раствором AgNO_3 . Навеску роданида берут на технических весах.

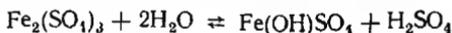
Пример. Нужно приготовить 1 л приблизительно 0,05 н. раствора NH_4SCN .
Решение. $\text{Э}_{\text{NH}_4\text{SCN}} = \text{M}_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 76,12$ г.

Следовательно, для приготовления 1 л 0,05 н. раствора нужно взять 3,806 г роданида. Практически берут около 4 г.

Чтобы приготовить раствор железоаммонийных квасцов*, в 100 мл воды, нагретой для кипения, растворяют 50 г хорошо измельченных квасцов. Раствор охлаждают. При этом часть квасцов выкристаллизовывается. Выпавшие кристаллы отделяют фильтрованием или декантацией.

* Квасцы в водных растворах гидролизуются менее других солей железа(III).

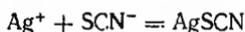
Насыщенный раствор квасцов окрашен в коричнево-бурый цвет вследствие образования в результате гидролиза основной соли железа:



Реакция обратима, поэтому для уменьшения гидролиза нужно подкислить раствор. Для этого обычно добавляют 5—6 мл концентрированного раствора HNO_3 , которая в отличие от других минеральных кислот не образует с ионами серебра малорастворимой соли. Избыток HNO_3 не только не мешает реакции, но, наоборот, способствует получению более точных результатов, так как HNO_3 разрушает комплексные соединения: KSCN , AgSCN , NH_4SCN , AgSCN , которые могут образоваться в растворе. При каждом титровании к анализируемому раствору добавляют 2—3 мл индикатора и 5—6 мл 6 н. раствора HNO_3 .

§ 178. Определение нормальности и титра стандартного раствора роданида по титрованному раствору нитрата серебра

Для определения титра раствора роданида используют реакцию



Ход анализа. Разбавляют 20—25 мл титрованного раствора AgNO_3 приблизительно таким же объемом воды. Добавляют 2—3 мл железоаммонийных квасцов и 5—6 мл 6 н. раствора HNO_3 . Из бюретки небольшими порциями, тщательно помешивая, добавляют раствор роданида аммония или калия. Раствор роданида приливают до тех пор, пока не появится не исчезающая при энергичном взбалтывании красновато-розовая окраска. Окраска более заметна, если колбу с титруемым раствором поставить на белую бумагу и дать осадку слегка отстояться.

Нормальность и титр раствора вычисляют, исходя из равенства

$$V_{\text{NH}_4\text{SCN}} N_{\text{NH}_4\text{SCN}} = V_{\text{AgNO}_3} M_{\text{AgNO}_3}.$$

§ 179. Определение процентного содержания хлорида натрия в техническом едком натре

Около 5 г технического едкого натра помещают во взвешенный бюкс и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Навеску переносят в мерную колбу, наливают до половины воды и полностью растворяют навеску. Раствор нейтрализуют концентрированным раствором HNO_3 в присутствии фенолфталеина. Кислоту прибавляют небольшими порциями до полного обесцвечивания раствора. Доливают воду до метки на колбе и тщательно перемешивают раствор. В коническую колбу пипеткой отбирают определенный объем приготовленного раствора. Прибавляют из бюретки 25,00 или 30,00 мл раствора AgNO_3 . Избыток AgNO_3 оттитровывают стандартным раствором роданида.

Пример. Растворили 4,8504 г едкого натра в 50—70 мл воды и количественно перенесли в мерную колбу емкостью 250 мл. Нейтрализовали щелочь в этой колбе концентрированной HNO_3 . Долили воду до метки и раствор тщательно перемешали. К 25,02 мл полученного раствора прилили 30,00 мл 0,05140 н. раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали 21,30 мл 0,05290 н.

раствора NH_4SCN . Вычислить объем раствора AgNO_3 , прореагировавшего с NH_4SCN .

Решение.

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{21,30 \cdot 0,05290}{0,05140} = 21,92 \text{ мл.}$$

Следовательно, с NaCl прореагировало $30,00 - 21,92 = 8,08$ мл раствора AgNO_3 . Титр раствора AgNO_3 по NaCl

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = \frac{58,44 \cdot 0,05140}{1000} = 0,003004 \text{ г/мл.}$$

В навеске содержится

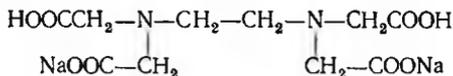
$$\frac{0,003004 \cdot 8,08 \cdot 250}{25,02} = 0,2425 \text{ г, или } \frac{0,2425 \cdot 100}{4,8504} = 5,00\% \text{ NaCl.}$$

Глава XLII. МЕТОД КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

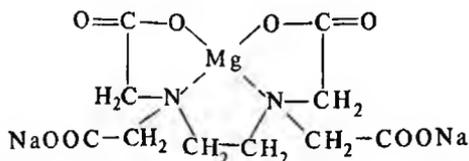
§ 180. Основы метода

Комплексообразование основано на том, что вещество, содержащееся в стандартном растворе, образует с анализируемым катионом прочное комплексное соединение, растворимое в воде. Хотя в ходе титрования осадок не образуется, концентрация определяемого иона по мере титрования уменьшается, так как все большее количество его связывается в комплекс. В этом отношении процесс комплексообразования аналогичен процессу осаждения. Осаждение происходит тем полнее, чем меньше растворимость осадка. Связывание определяемого иона в комплекс тем полнее, чем прочнее этот комплекс, т. е. чем меньше константа его нестойкости.

Для химического анализа широко применяют группы органических реактивов, объединенных под общим названием «комплексоны». Большинство комплексонов — производные иминодиуксусной кислоты $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Наиболее широко применяется комплексон, называемый трилоном Б, из которого приготавливают стандартный раствор для титрования методом комплексометрии. Трилон Б — кислая двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$):



Трилон Б, как и другие комплексоны, образует прочные, растворимые в воде комплексные соединения с ионами магния, щелочноземельных металлов, марганца, редкоземельных и других металлов. При комплексообразовании ион металла замещает ион водорода в карбоксильных группах комплексона и связывается координационно с атомами азота. Например, комплексная соль магния с трилоном Б имеет строение



Процесс образования комплекса можно представить уравнением реакции



Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования комплекса, следует связать ионы водорода. Этого достигают, добавляя аммиачный буферный раствор ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), обеспечивающий достаточно высокое значение рН раствора.

Константа нестойкости таких комплексов чрезвычайно мала: от 10^{-9} до 10^{-18} . В частности, константа нестойкости комплекса кальция $2,6 \cdot 10^{-11}$, магния $2 \cdot 10^{-9}$.

Индикаторами в комплексонометрии служат органические реактивы, которые дают с определяемым ионом характерно окрашенные соединения. Их цвет резко отличается от цвета раствора самого индикатора. Вблизи точки эквивалентности, когда почти все определяемые катионы связаны трилоном Б в комплекс, т. е. когда концентрация определяемых ионов резко уменьшается, окраска раствора меняется.

При титровании другими методами индикатор обычно дает окрашенное соединение с ионами, содержащимися в стандартном растворе (например, индикатор K_2CrO_4 при титровании методом осаждения). В комплексонометрии применяют индикаторы, дающие окрашенное соединение с определяемым ионом. Примером такого индикатора служит *эриохром черный Т* (кислотный хром черный специальный), который с ионами магния, кальция и некоторыми другими образует комплексы, интенсивно окрашенные в винно-красный цвет. Раствор не связанного в комплекс индикатора окрашен в синий цвет. Переход окраски от винно-красной к синей отчетлив, поэтому эриохром черный Т является чувствительным индикатором.

§ 181. Приготовление стандартного раствора трилона Б

Раствор трилона Б готовят из точной навески. Трилон Б содержит две молекулы кристаллизационной воды, т. е. его формула $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Грамм-эквивалент трилона Б равен 0,5 моля $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}} = 372,3; \quad \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}} = 186,15.$$

Обычно готовят 0,05 н. раствор. Для его получения навеску трилона Б, равную 9,3075 г, растворяют в мерной колбе емкостью 1 л.

Титр стандартного раствора трилона Б можно проверить по раствору соли магния или кальция известной концентрации, например по раствору сульфата магния, приготовленного из фиксанала.

§ 182. Приготовление стандартных растворов индикатора эриохрома черного Т и аммиачной буферной смеси

Эриохром черный Т в твердом виде устойчив, растворы же его устойчивы только в течение нескольких дней. В твердом виде эриохром черный Т обычно применяют в смеси с хлоридом натрия или калия (в отношении 1 : 200). Готовую смесь тщательно растирают в ступке и хранят в темной склянке с притертой пробкой. Такая смесь устойчива неограниченно долгое время. Для каждого титрования берут 20—30 мг приготовленной смеси на 100 мл титруемого раствора.

Можно применять и спиртовой раствор этого индикатора, приготовленный следующим образом: 0,5 г эриохрома черного Т растворяют в 10 мл аммиачной буферной смеси и доводят раствор этиловым спиртом до 100 мл. Этот раствор устойчив в течение 10 суток.

Для приготовления аммиачной буферной смеси 54 г хлорида аммония растворяют в 350 мл концентрированного раствора аммиака и дистиллированной водой доводят раствор до 1 л.

§ 183. Определение нормальности трилона Б по сульфату магния

Нормальность трилона Б можно установить по раствору сульфата магния или хлорида кальция определенной концентрации.

По х. ч. сульфату магния нормальность трилона Б можно установить по фиксаналу или по определенной навеске х. ч. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Приготовление фиксанала см. с. 266. Раствор $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ надо приготовить приблизительно той же нормальности, что и раствор трилона Б в колбе емкостью 200—250 мл.

Согласно реакции $Na_2H_2Tr + Mg^{2+} = Na_2[MgTr] + 2H^+$ эквивалент $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ равен 0,5 моля $MgSO_4 \cdot 7H_2O$:

$$M_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} = 246,48 \text{ г}, \quad \mathcal{E} = 123,24 \text{ г.}$$

Чтобы приготовить 0,05 н. раствор, надо на колбу 200 мл взять навеску

$$0,05 \cdot 123,24 \cdot 0,2 = 1,2324 \text{ г.}$$

Навеску х. ч. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, взятую на аналитических весах в размере 1,2—1,5 г, растворяют в воде, переносят количественно в мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Определенный объем приготовленного раствора переносят в коническую колбу (поставленную на белый фон), прибавляют 5 мл аммонийной буферной смеси, затем по каплям спиртовой раствор индикатора (эриохрома черного) до появления хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски, или вместо этого можно внести на кончике шпателя щепотку (20—30 мг) сухой смеси индикатора с NaCl или KCl. Титруют анализируемый раствор 0,05 н. раствором трилона Б до перехода винно-красного цвета в синий. В конце титрования раствор трилона Б

прибавляют по каплям при взбалтывании раствора. Титрование повторяют 2—3 раза и из сходящихся отчетов берут среднее.

Нормальность трилона Б вычисляют по формуле

$$\frac{V_{\text{Tr}}}{V_{\text{MgSO}_4}} = \frac{N_{\text{MgSO}_4}}{N_{\text{Tr}}}.$$

Отсюда

$$N_{\text{Tr}} = \frac{V_{\text{MgSO}_4} N_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{Tr}}}.$$

§ 184. Определение кальция в кальците

Кальцит CaCO_3 нерастворим в воде. Прежде чем приступить к анализу, необходимо взятую навеску растворить в кислоте, например в соляной:



Растворение кальцита. Навеску кальцита 0,4—0,5 г, взятую на часовом стекле или в небольшом стаканчике и взвешенную на аналитических весах, переносят в стакан емкостью 50—100 мл, прибавляют в стакан 10—15 мл 2 н. раствора HCl , накрывают его часовым стеклом и нагревают на небольшом пламени до полного растворения навески. Раствору дают слегка остыть. Приставшие к часовому стеклу и стенкам стакана мелкие брызги раствора смывают струей воды из промывалки (горячее стекло обмывать холодной водой нельзя, так как оно может лопнуть).

Раствор кипятят 3—5 мин для удаления CO_2 , охлаждают колбу, переносят ее содержимое количественно в мерную колбу емкостью 200—250 мл, доливают дистиллированной водой до метки, тщательно взбалтывают и титруют стандартным раствором трилона Б.

Титрование. 20—25 мл полученного раствора пипеткой переносят в коническую колбу, прибавляют 5—7 мл аммиачной буферной смеси, 7—8 капель спиртового раствора хромогена черного или щепотку его смеси с NaCl или KCl .

После тщательного перемешивания раствор окрасится в вишнево-красный цвет. Раствор титруют трилоном Б до синей окраски, как указано при установке нормальности трилона Б сульфатом магния.

Количество грамм-эквивалентов, кальция в одном литре раствора определяют по формуле

$$N_{\text{Ca}^{++}} = \frac{N_{\text{Tr}} V_{\text{Tr}}}{V}.$$

где $N_{\text{Ca}^{++}}$ — нормальность раствора кальция; N_{Tr} — нормальность стандартного раствора трилона Б; V_{Tr} — объем трилона Б, затраченного на титрование; V — объем испытуемого раствора.

Количество граммов кальция в навеске вычисляют по формуле

$$Q_{Ca^{2+}} = \mathcal{E}_{Ca^{2+}} N_{Ca^{2+}} V.$$

где $Q_{Ca^{2+}}$ — число граммов кальция в навеске; $\mathcal{E}_{Ca^{2+}}$ — грамм-эквивалент кальция, равный 20,04 кг; $N_{Ca^{2+}}$ — нормальность раствора кальция; V — объем мерной колбы, л.

Обычно содержание кальция в кальците принято перечислять на оксид кальция по формуле

$$Q_{CaO} = N_{Ca^{2+}} + \mathcal{E}_{CaO} V,$$

где \mathcal{E}_{CaO} — грамм-эквивалент оксида кальция (28,04); V — объем раствора, в котором растворена навеска (0,25 л). Далее определяют процентное содержание оксида кальция.

§ 185. Определение общей жесткости воды

Общую жесткость воды определяют методом нейтрализации, причем предварительно нейтрализуют исследуемую пробу. Ошибка при предварительной нейтрализации в дальнейшем сильно сказывается на результатах анализа воды с небольшой постоянной жесткостью. Эту ошибку можно избежать, если для определения общей жесткости использовать титрование трилоном Б. Кроме того, анализ этим методом занимает мало времени.

Ход анализа. Отмеряют мерной колбой 100 мл исследуемой воды и переносят ее количественно в коническую колбу. Добавляют к воде 5 мл буферной смеси, затем 7—8 капель спиртового раствора индикатора или щепотку его смеси с NaCl (KCl). После тщательного перемешивания раствор окрашивается в винно-красный цвет. Смесь оттитровывают 0,0500 н. раствором трилона Б. К концу титрования раствор трилона Б прибавляют по каплям, встряхивая смесь в колбе после добавления каждой капли. Титрование можно считать законченным, если после добавления одной капли раствора трилона Б окраска раствора из фиолетовой превратится в синюю с зеленоватым оттенком и с добавлением лишней капли трилона Б не изменится.

Общую жесткость воды (мг-экв/л) вычисляют по формуле

$$J_0 = \frac{N_N V_N 1000}{V_{\text{воды}}}$$

где N_N — нормальность раствора трилона Б; V_N — объем раствора трилона Б, мл; $V_{\text{воды}}$ — объем воды, мл.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физико-химические методы анализа получили широкое применение в научно-исследовательских и производственных лабораториях. Эти методы характеризуются высокой чувствительностью и быстрым выполнением анализа. Они основаны на использовании физико-химических свойств веществ.

При выполнении анализов физико-химическими методами точку эквивалентности (конец реакции) определяют не визуально, а при помощи приборов, которые фиксируют изменение физических свойств исследуемого вещества. Для этой цели обычно применяют приборы с относительно сложными оптическими или электрическими схемами, поэтому эти методы получили название методов инструментального анализа.

Во многих случаях для выполнения анализа этими методами не требуется химическая реакция. Надо только измерить показатели каких-либо физических свойств анализируемого вещества: электрическую проводимость, светопоглощение, светопреломление и др. Физико-химические методы позволяют вести в промышленности непрерывный контроль сырья, полупродуктов готовых изделий. Наибольшее практическое значение имеют оптические и хроматографические методы анализа. К оптическим методам относятся рефрактометрия, колориметрия и поляриметрия. Хроматографический метод анализа основан на использовании адсорбционных свойств определения компонента.

Глава XLIII. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 186. Характеристика метода

Колориметрический метод анализа основан на измерении поглощения света веществом. Сравнивают интенсивность окраски исследуемого раствора с окраской стандартного раствора, концентрация которого известна. Метод весьма чувствителен и применяется для определения микро- и полумикроколичеств. Для проведения анализа колориметрическим методом требуется значительно меньше времени, чем химическим путем.

§ 187. Основной закон поглощения света

Если световой поток, интенсивность которого I_0 , направить на раствор, находящийся в плоском стеклянном сосуде (кювете), то одна часть его интенсивностью I_r отражается от поверхности кюветы, другая часть интенсивностью I_a поглощается раствором и третья часть интенсивностью I_t проходит через раствор. Между этими величинами имеется зависимость

$$I_0 = I_r + I_a + I_t. \quad (1)$$

Так как интенсивность I_r отраженной части светового потока при работе с одинаковыми кюветами постоянна и незначительна, то в расчетах ею можно пренебречь. Тогда равенство (1) принимает вид

$$I_0 = I_a + I_t. \quad (2)$$

Это равенство характеризует оптические свойства раствора, т. е. его способность пропускать или поглощать свет. Интенсивность поглощенного света зависит от числа окрашенных частиц в растворе, которые поглощают свет в значительно большей степени, чем растворитель. Световой поток, проходя через раствор, теряет часть интенсивности тем большую, чем больше концентрация и толщина слоя раствора. Для окрашенных растворов между степенью поглощения монохроматического света, интенсивностью падающего света, концентрацией окрашенного вещества и толщиной слоя существует зависимость, называемая законом Бугера—Ламберта—Бера. По этому закону, поглощение монохроматического света, прошедшего через слой окрашенной жидкости, пропорционально концентрации и толщине слоя его:

$$I = I_0 \cdot 10^{-KCh},$$

где I — интенсивность светового потока, прошедшего через раствор; I_0 — интенсивность падающего света; C — концентрация, моль/л; h — толщина слоя, см; K — мольный коэффициент поглощения.

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\lg \frac{I_0}{I} = KCh. \quad (3)$$

Десятичный логарифм отношения интенсивности падающего света к интенсивности света, прошедшего через раствор, называют оптической плотностью раствора. Его обозначают D :

$$D = \lg \frac{I_0}{I}, \quad D = KCh. \quad (4)$$

Следовательно, оптическая плотность пропорциональна концентрации раствора и толщине слоя, через который проходит световой поток.

Мольный коэффициент поглощения K — оптическая плотность раствора, содержащего 1 моль/л поглощающего вещества, при тол-

щине слоя 1 см. Он зависит от химической природы и физического состояния, вещества, поглощающего свет, и от длины волны монохроматического света.

§ 188. Измерение интенсивности окраски растворов

При колориметрическом методе анализа интенсивность окрашивания, т. е. оптическую плотность анализируемого вещества, сравнивают с оптической плотностью стандартного раствора. При визуальном анализе добиваются равенства интенсивности окрашивания анализируемого и стандартного растворов. Этого можно достигнуть двумя путями: 1) уравнивают окраску, изменяя толщину слоя; 2) подбирают стандартные растворы разных концентраций (метод стандартных серий).

В соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера оптическая плотность исследуемого раствора будет

$$D_{\text{иссл}} = KC_{\text{иссл}}h_{\text{иссл}}.$$

Оптическая плотность стандартного раствора

$$D_{\text{ст}} = KC_{\text{ст}}h_{\text{ст}}.$$

Когда оба раствора (исследуемый и стандартный) окрашены одинаково, их оптические плотности равны:

$$D_{\text{иссл}} = D_{\text{ст}}. \quad (5)$$

Так как мольный коэффициент K обоих растворов одинаков, то

$$C_{\text{иссл}}h_{\text{иссл}} = C_{\text{ст}}h_{\text{ст}}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует

$$\frac{C_{\text{иссл}}}{C_{\text{ст}}} = \frac{h_{\text{ст}}}{h_{\text{иссл}}}. \quad (7)$$

Это значит, при одинаковой интенсивности окрасок двух растворов одного и того же вещества отношение концентраций растворов обратно пропорционально отношению толщины их слоев. На этой зависимости основано колориметрическое определение при помощи колориметра Дюбоска, где изменением толщины поглощающего слоя добиваются уравнивания оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов.

Из уравнения (7) следует

$$C_{\text{иссл}} = \frac{C_{\text{ст}}h_{\text{ст}}}{h_{\text{иссл}}}. \quad (8)$$

§ 189. Метод стандартных серий

Метод стандартных серий основан на получении одинаковой интенсивности окраски исследуемого и стандартного растворов при одинаковой толщине слоя. Окраску исследуемого раствора срав-

нивают с окраской ряда стандартных растворов. При одинаковой интенсивности окраски концентрации исследуемого и стандартного растворов равны.

Для приготовления серий стандартных растворов берут одинадцать пробирок одинаковой формы, размера и из одинакового стекла. Обычно пользуются градуированными пробирками емкостью 10—20 мл с притертыми пробками (рис. 55). Наливают из бюретки стандартный раствор в постепенно возрастающем количестве. Например, в первую пробирку — 0,5 мл, во вторую — 1 мл, в третью — 1,5 мл и т. д. до 5 мл (в каждую следующую пробирку на 0,5 мл больше, чем в предыдущую). Во все пробирки наливают равные объемы раствора, который дает с определяемым ионом цветную реакцию. Растворы разбавляют так, чтобы уровни жидкости во всех пробирках были одинаковы. Пробирки закрывают пробками, тщательно перемешивают содержимое и размещают в штативе по возрастающим концентрациям. Таким образом получают цветную шкалу.

Для определения концентрации к исследуемому раствору прибавляют столько же реактива, сколько и для стандартного, разбавляют водой до того же объема, как и в других пробирках. Закрывают пробкой, содержимое тщательно перемешивают. Окраску исследуемого раствора сравнивают с окраской стандартных растворов на белом фоне. Растворы должны быть хорошо освещены рассеянным светом. Если интенсивность окраски исследуемого раствора совпадает с интенсивностью одного из растворов цветной шкалы, то концентрации этого и исследуемого растворов одинаковы. Если же интенсивность окраски исследуемого раствора промежуточная между интенсивностью двух соседних растворов шкалы, то его концентрация равна средней концентрации этих растворов.

Применение метода стандартных растворов целесообразно только при массовом определении какого-нибудь вещества. Заготовленная серия стандартных растворов служит относительно короткое время.

§ 190. Определение содержания меди в растворе сульфата меди методом стандартных серий

Раствор сульфата меди (II) окрашен в слабо-голубой цвет, интенсивность которого недостаточна для колориметрического определения. При взаимодействии иона Cu^{2+} с аммиаком образуется комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ интенсивно-синего цвета.

Исходным веществом для приготовления серий стандартных растворов служит перекристаллизованный сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Навеску 3,929 г переносят в мерную колбу на 1 л, прибав-

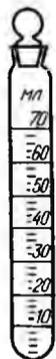


Рис. 55. Градуированная пробирка

ляют 3—5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84 г/см³) для подавления гидролиза и разбавляют водой до метки. Тщательно перемешивают содержимое колбы. 1 мл этого раствора содержит 1 мг меди. Приготавливают серию стандартных растворов: в десять градуированных пробирок емкостью 10 мл каждая вливают из бюретки следующие объемы стандартного раствора:

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем стандартного раствора, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Содержание меди, г/л	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50

В каждую пробирку прибавляют по каплям 2 н. раствор NH_4OH до получения не исчезающей при перемешивании мути (нейтрализация H_2SO_4). Затем прибавляют еще по 3 мл 2 н. раствора аммиака, и каждый раствор разбавляют водой до 10 мл. Закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Приготавливают пробу исследуемого раствора соли меди. Для этого 20,00 мл его переносят в мерную колбу на 200 мл и разбавляют водой до метки. 5,00 мл приготовленного раствора пипеткой переносят в градуированную пробирку емкостью 10 мл, прибавляют такое же количество NH_4OH , как и при приготовлении раствора цветной шкалы. Разбавляют водой до 10,00 мл. Интенсивность окраски этого раствора сравнивают с интенсивностью растворов цветной шкалы. Зная содержание меди стандартного раствора, одинакового по интенсивности окраски с исследуемым, вычисляют содержание меди в последнем. Например, по интенсивности окраски исследуемый раствор совпал с окраской раствора в пробирке № 6 (0,3 г/л). Содержание меди в исследуемом растворе равно:

$$\frac{0,3 \cdot 10 \cdot 200}{5 \cdot 20} = 6 \text{ г/л.}$$

Если исследуемый раствор окрашен более интенсивно, чем самый концентрированный раствор шкалы, то приготавливают исследуемый раствор менее концентрированный.

§ 191. Метод уравнивания интенсивности окраски растворов

Метод уравнивания интенсивности окраски исследуемого и стандартного растворов производится путем изменения высоты слоя одного из растворов. Для этого в два одинаковых сосуда помещают окрашенные растворы: исследуемый и стандартный. Изменяют высоту слоя раствора в одном из сосудов до тех пор, пока интенсивность окраски в обоих растворах не станет одинаковой. В этом случае определяют концентрацию исследуемого раствора $C_{иссл}$, сравнивая ее с концентрацией стандартного раствора:

$$C_{иссл} = \frac{C_{ст} h_{ст}}{h_{иссл}},$$

где $h_{ст}$ и $h_{иссл}$ — высота слоя соответственно стандартного и исследуемого раствора.

Приборы, служащие для определения концентрации исследуемых растворов методом уравнивания интенсивностей окраски, называются колориметрами. Различают визуальные и фотоколориметрические колориметры. При визуальных колориметрических определениях интенсивность окраски измеряют непосредственным наблюдением. Фотоэлектрические методы основаны на использовании фотоэлементов фотоколориметров. В зависимости от интенсивности падающего пучка света в фотоэлементе возникает электрический ток.

Сила тока, вызванная воздействием света, измеряется гальванометром. Отклонение стрелки показывает интенсивность окраски. В данном руководстве рассматриваются визуальные и фотоэлектроколориметры.

§ 192. Правила работы с колориметрами

При работе с колориметрами следует соблюдать следующие правила:

1. Кюветы, стержни должны быть абсолютно чистыми.
2. Не наливать слишком много раствора в кюветы, так как при погружении стержней жидкость может вылиться через верх сосуда и испортить зеркало, расположенное в нижней части прибора. С другой стороны, слой раствора не должен быть слишком малым, иначе между поверхностью жидкости и основанием стержней останется слой или пузырьки воздуха.
3. Осветительное зеркало перед работой и после нее протирать мягкой тряпкой.
4. Испытуемый и стандартный растворы готовить в одинаковых условиях.
5. Перед прибавлением реактива, вызывающего окраску, оба раствора должны быть бесцветны.
6. Если испытуемый раствор содержит какие-либо примеси, то и к стандартному раствору прибавляют такое же количество этих примесей.
7. Интенсивность измеряемой окраски не должна быть слишком малой или слишком большой.
8. Необходимо, чтобы окраска растворов была достаточно устойчивой в течение всего времени колориметрирования. Обычно окраски сравнивают сейчас же после приготовления растворов.
9. Раствор колориметрируют возможно быстро, длительное наблюдение окраски утомляет глаза и снижает точность отсчета. Через каждые 10—15 с глаза должны отдыхать.
10. Концентрации сравниваемых растворов не должны сильно отличаться друг от друга.
11. После окончания работы опустить кюветы до крайнего нижнего положения и только после этого вынуть кюветы, тщательно

вымывать и вытереть мягкой тряпкой. Стержни обмыть водой из промывалки и высушить.

12. В нерабочее время колориметр должен быть защищен от пыли.

§ 193. Колориметр Дюбоска

В колориметрах этого типа стеклянные стержни (погружатели), через которые проходит световой поток, погружают на разную глубину в цилиндры (кюветы) со стандартным и исследуемым растворами.

Толщина слоя раствора — это высота столба жидкости между дном цилиндра и нижней поверхностью погружателя.

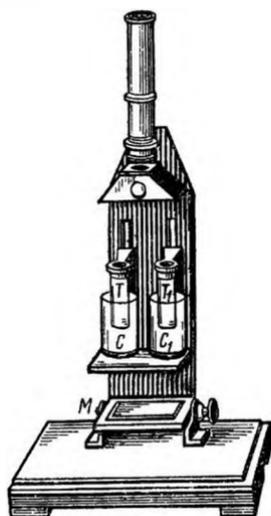


Рис. 56. Колориметр Дюбоска

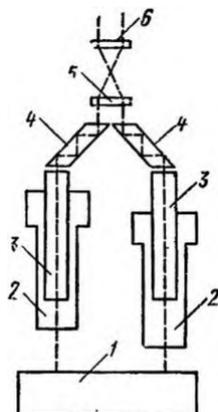


Рис. 57. Принципиальная схема колориметра Дюбоска

Простейший колориметр — это колориметр Дюбоска (рис. 56). Его принципиальная схема изображена на рис. 57. Световой поток, отраженный зеркалом 1, проходит через два одинаковых стеклянных цилиндра 2. Цилиндры могут опускаться и подниматься с помощью подъемного механизма. В один цилиндр наливают стандартный раствор, в другой — исследуемый. Внутри цилиндров по их оси расположены погружатели 3 — сплошные стеклянные стержни из хорошего оптического стекла, укрепленные неподвижно*. Световой поток проходит через слой раствора, налитый в цилиндр, и через стеклянный стержень. Затем через призму 4 и линзу 5 он попадает

* В некоторых системах колориметров, наоборот, неподвижно укреплены цилиндры, а погружатели могут перемещаться вверх и вниз.

в окуляр б. В поле зрения окуляра наблюдается круг, разделенный на две половины.

Если концентрация исследуемого и стандартного растворов одинаковы, то одинаковая интенсивность окраски обеих половин поля зрения будет наблюдаться при одинаковой высоте слоев обоих растворов. Если же, например, стандартный раствор окрашен более интенсивно, то одинаковая окраска обеих половин зрения окуляра получается при меньшей толщине слоя стандартного раствора. Для облегчения отсчетов удобнее установить определенную толщину слоя исследуемого раствора, равную какому-нибудь целому числу. Вращая винт подъемного механизма, изменяют толщину слоя стандартного раствора до тех пор, пока не уравнивается окраска обеих половин поля зрения окуляра.

Высоту слоя жидкости отсчитывают с точностью до 0,1 мм по специальным шкалам, снабженным нониусами. При отсчете на шкале до нулевого деления нониуса шкалы означают целое число миллиметров, а число нониуса, совпадающее с числом шкалы, дает десятые доли миллиметра. Например, нуль нониуса перешел 42 деления шкалы и его седьмое деление совпало с каким-либо делением шкалы (рис. 58): следовательно, высота столба раствора 42,7 мм.



Рис. 58. Нониус

§ 194. Колориметрическое определение железа в воде

Малое количество железа в исследуемом растворе определяют колориметрическим методом. Метод основан на том, что ион Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой образует комплекс желтого цвета. Интенсивность окраски комплекса пропорциональна концентрации железа в растворе.

Реактивы для колориметрического определения железа:

1. *Сульфосалициловая кислота.* 10 г кислоты растворяют в 90 мл воды (10%-ный раствор), хранят в склянке из темного стекла.

2. *Аммиак.* 40 мл раствора аммиака (пл. 0,91 г/см, 25%-ный) разбавляют водой до 100 мл.

3. *Стандартный раствор железоммонийных квасцов.* На аналитических весах берут 0,8630 г железоммонийных квасцов, переносят в мерную колбу на 1 л, растворяют в 200—300 мл воды. Прибавляют 25 мл концентрированной H_2SO_4 , разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. 1 мл приготовленного раствора содержит 0,1 мг железа. Это основной стандартный раствор. Для приготовления стандартного раствора к 10 мл основного раствора прибавляют 10 мл 2 н. H_2SO_4 , разбавляют водой в мерной колбе до 100 мл и перемешивают. Титр приготовленного раствора — 0,01 мг/мл железа. Этот раствор готовят непосредственно в день определения.

Определение железа в водопроводной воде. В мерную колбу на 100 мл наливают 20,00 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов, 20,00 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 20,00 мл раствора аммиака. Взбалтывают. В другую такую же колбу наливают 40,00 мл исследуемой воды, 20,00 мл сульфосалициловой кислоты и 20,00 мл раствора аммиака. Взбалтывают. Сравнивают визуально интенсивность окраски. Если окраска раствора с исследуемой водой значительно интенсивнее окраски стандартного раствора, то определение повторяют, уменьшая количество исследуемой воды или увеличивая количество стандартного раствора. Иными словами, при приготовлении исследуемого раствора вместо 40,00 мл водопроводной воды берут 20,00 мл или при приготовлении стандартного раствора вместо 20,00 мл берут 40 мл его. Если же окраска стандартного раствора значительно интенсивнее окраски исследуемой воды, то уменьшают концентрацию стандартного раствора, т. е. берут 8—10 мл его. Если окраска растворов в обеих колбах близка, то объемы растворов доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Из колбы с исследуемым раствором пипеткой переносят 10,00 мл в один из цилиндров колориметра. Во второй цилиндр вливают пипеткой 10,00 мл из колбы со стандартным раствором. Погружитель колориметра опускают в исследуемый раствор на определенную высоту (например, до деления 10). Опустив второй погружитель в стандартный раствор, вращением соответствующего винта добиваются одинаковой интенсивности окраски, или, как принято говорить, оптического равновесия. Далее повторяют определение, изменяя толщину слоя исследуемого раствора (например, до деления 15). Снова добиваются оптического равновесия, изменяя толщину слоя стандартного раствора. Определение повторяют 3—4 раза. Результаты определения записывают по следующей форме:

№ опыта	$h_{\text{иссл}}$	$h_{\text{ст}}$	$h_{\text{ст}}/h_{\text{иссл}}$	$h_{\text{ст. сред}}/h_{\text{иссл}}$

Из полученных результатов берут среднее значение отношения $h_{\text{ст}}/h_{\text{иссл}}$, по которому находят концентрацию железа анализируемой воды:

$$C = 0,01 \frac{h_{\text{ст}}}{h_{\text{иссл}}} V_1 \frac{1000}{V_2},$$

где C — концентрация железа, мг/л; V_1 — объем стандартного раствора, мл; V_2 — объем анализируемой воды, мл.

§ 195. Светофильтры

При колориметрических определениях выделяют из сложного излучения узкую спектральную область. Это достигается при помощи монохроматических светофильтров. Они представляют собой прозрачные пластинки, окрашенные в различные цвета. Светофильтры пропускают из сложного излучения лишь ту часть света, которая поглощается окрашенным раствором. Правильный подбор светофильтров имеет большое значение для результатов колориметрических определений. Светофильтр подбирается по следующей схеме:

Окраска раствора	Окраска светофильтра
Синяя	Желто-зеленая
»	Желтая
Сине-зеленая	Красная
Зелено-синяя	Оранжевая
Фиолетовая	Желто-зеленая
Зеленая	Пурпурная
Желто-зеленая	Фиолетовая
Желтая	Синяя
Оранжевая	Зелено-синяя
Красная	Сине-зеленая
Пурпурная	Зеленая

В результате применения светофильтров увеличиваются чувствительность и точность измерения оптической плотности. Если окраска испытуемого раствора не подходит к приведенной схеме, то светофильтр подбирают следующим образом: измеряют оптическую плотность раствора, вводя последовательно все светофильтры. При измерении одного и того же раствора различными светофильтрами получают различные значения оптической плотности. Тот светофильтр, который дает наибольшую оптическую плотность, считается наиболее пригодным для дальнейшей работы.

§ 196. Колориметр КОЛ-1М

Колориметр КОЛ-1М (рис. 59) состоит из штатива 1, на котором укреплены осветитель 2, столик 6, стеклянные стержни 8 и фотометрическая головка 10 с диском светофильтров 13. В верхнюю часть корпуса осветителя 3 вставляют патрон с лампой 4, который можно передвигать вдоль трубы корпуса. Три винта 5 служат для регулировки лампы. На столике 6 имеются пазы для кювет и штифт, ограничивающий перемещение кювет 7 до определенного положения. При вращении маховичков 9 стержни раздельно перемещаются и могут опускаться до соприкосновения с дном кювета или подниматься вверх до упора. С каждым из стержней связан нониус 17, соединенный с призмой 14. При перемещении стержня нониус дает отсчет по шкале 16 с точностью до 0,1 мм. В диске имеются семь светофильтров и одно свободное отверстие, позволяющее колориметрировать без них, а окошко 18 служит для удаления светофиль-

ров. При включении каждого светофильтра в оптическую систему в окошке 19 можно видеть номер этого светофильтра.

Наводку окуляра на резкость линии раздела поля зрения производят вращением кольца с резьбой 11; на окуляр надет эбонитовый наглазник 12. В рабочем положении на прибор надевают кожух 15, защищающий прибор от постороннего света.

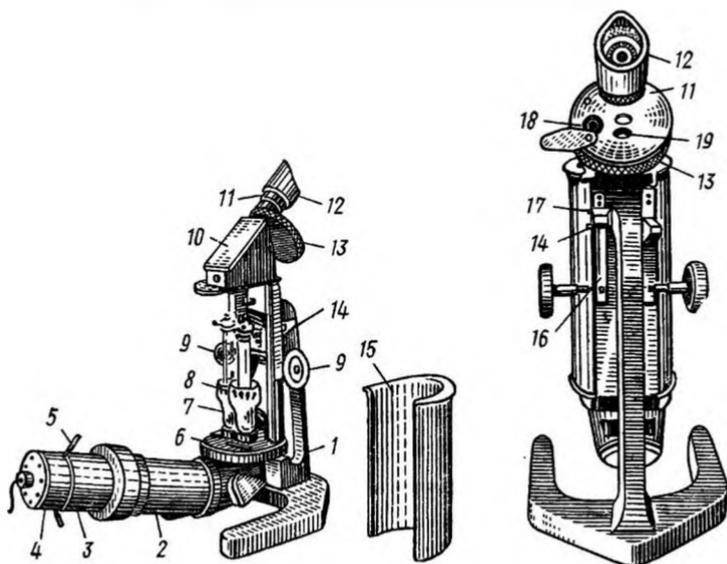
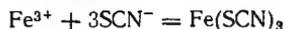


Рис. 59. Колориметр КОЛ-1М

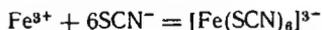
Определение железа (III) в растворе его соли с помощью колориметра КОЛ-1М. Ионы трехзарядного железа образуют с роданид-ионом ряд комплексных соединений красного цвета. Считалось, что реакция между Fe^{3+} и SCN^- происходит по уравнению



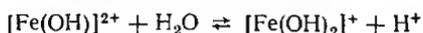
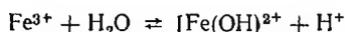
Исследования, однако, показали, что при постепенном прибавлении роданида калия или аммония к раствору, содержащему Fe^{3+} , происходят следующие реакции:



При дальнейшем прибавлении раствора роданида происходит образование комплексов с большим количеством координационных групп: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ и т. д. Максимальное число этих координационных групп равно шести:



Интенсивность окраски комплексов с различным количеством роданид-ионов неодинакова. Она тем интенсивнее, чем больше роданид-ионов в комплексной группе. Таким образом, для получения максимальной интенсивности необходимо прибавлять большой избыток роданида. Важно, чтобы этот избыток был одинаков как в исследуемом растворе, так и в стандартах. Соли железа, особенно в разбавленном растворе, в значительной степени подвержены гидролизу, при этом образуются основные соли или гидроксид железа (III):



Для подавления гидролиза прибавляют азотную кислоту. Серную или соляную кислоты прибавлять не рекомендуется, так как они ослабляют окраску вследствие образования хлоридных или сульфатных комплексов железа. Окраска, получающаяся в результате реакции Fe^{3+} и SCN^- , неустойчива. Поэтому метод стандартных серий для определения железа непригоден.

При определении железа (III) с помощью колориметра КОЛ-1М необходимо: 1) приготовить стандартный раствор железных квасцов; 2) подготовить колориметр КОЛ-1М к работе; 3) приготовить исследуемый раствор и определить концентрацию ионов Fe^{3+} .

1. Приготовление стандартного раствора. Обычно пользуются стандартным раствором железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, в 1 мл которого содержится 0,1 мг железа. Величину навески рассчитывают:

$$M_{\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = 482,2 \text{ г}, \quad A_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ г}$$

$$\begin{array}{l} 482,2 \text{ г/л} - 55,85 \text{ г/л} \\ x \quad \text{»} - 0,1 \quad \text{»} \end{array} \quad x = \frac{482,2 \cdot 0,1}{55,85} = 0,8640 \text{ г/л.}$$

Растворяя 0,8640 г/л, получаем раствор, в литре которого содержится 0,1 г/л или 0,1 мг железа в 1 мл.

Навеску 0,8640 г х. ч. свежеперекристаллизованной железоаммонийной соли $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ переносят в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в воде, подкисляют 25 мл концентрированной HNO_3 , разбавляют раствор водой до метки и тщательно взбалтывают. Иногда при небольшом количестве железа в исследуемом растворе стандартный раствор разбавляют еще в 10 раз. Для этого отбирают пипеткой 25,0 мл приготовленного раствора, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, прибавляют 5 мл азотной кислоты, доводят водой до метки и взбалтывают раствор. 1 мл этого раствора содержит 0,01 мг железа.

2. Подготовка колориметра к работе. Приступая к работе с колориметром КОЛ-1М, включают трансформатор в сеть переменного

го тока с напряжением 220 В. Затем включают лампу прибора и снимают кожух. Поднимают колодку с пазами и вставляют в них стержни. Осторожно вставляют кюветы в пазы столика и вдвигают их до упора. В каждую кювету наливают по 10 мл стандартного раствора, по 5 мл 20%-ного раствора роданида аммония и погружают в них стержни. При этом рекомендуется опустить стержни до соприкосновения с доньшками кювет, чтобы удалить воздушные пузырьки. Включают сине-зеленый светофильтр и надевают кожух. Стержни устанавливают в средней части шкалы, например на деление 20 мм и вращением кольца 11 добиваются резкой линии раздела полей сравнения. Одинаковая яркость освещения этих полей достигается вращением винтов 5.

Точность установки прибора на одинаковую интенсивность освещения обоих полей сравнения проверяют следующим образом. Поднимая и опуская правый стержень и наблюдая в окуляр, уравнивают поля по яркости. Производят отсчет по шкале прибора и нониусу. Эту операцию повторяют 5 раз. Установку колориметра считают законченной, если среднее из пяти отсчетов отличается от нужного отсчета (т. е. от 20) не более чем на 1—1,5%.

3. *Приготовление исследуемого раствора и определение концентрации ионов.* Рассчитывают величину навески или объем исследуемого раствора так, чтобы было 0,04—1,0 мг/мл железа. Переносят навеску или раствор в мерную колбу емкостью в 100 мл, прибавляют 3—5 мл азотной кислоты, разбавляют водой до метки и взбалтывают.

В одной из кювет (в левой) оставляют стандартный раствор и устанавливают высоту столба постоянной, например 20,0 мм. В другую кювету наливают 10,0 мл исследуемого раствора и 5 мл 20%-ного раствора роданида аммония. Укрепляют эту кювету на столике прибора и надевают кожух. Погружают стержни в раствор и перемещением правого стержня добиваются равенства окраски полей сравнения при сине-зеленом светофильтре. Делают отсчет по правой шкале и нониусу, записывают высоту слоя испытуемого раствора ($h_{исп}$). Повторяют уравнивание окраски 2—3 раза. Результаты всех отсчетов записывают по следующей форме:

№ определения	Объем стандартного раствора	Объем исследуемого раствора
1	20,0	15,8
2	20,0	15,7
3	20,0	15,9
Среднее	20,0	15,8

По этим данным находят отношение $h_{ст}/h_{иссл}$. В данном случае $h_{ст}/h_{иссл} = 20/15,8 = 1,26$.

Титр испытуемого раствора вычисляют по формуле

$$T_{\text{исп}} = T_{\text{ст}} \frac{h_{\text{ст}}}{h_{\text{исп}}} = 0,1 \cdot 1,26 = 0,126 \text{ мг в 1 мл.}$$

Следовательно, в 100 мл испытуемого раствора содержится $0,126 \cdot 100 = 12,6$ мг железа.

Если отношение $h_{\text{ст}}/h_{\text{исп}}$ сильно отличается от единицы, необходимо раствор, концентрация которого больше, разбавить водой в несколько раз. Например, если отношение $h_{\text{ст}}/h_{\text{исп}} = 2,6$, т. е. испытуемый раствор в 2,6 раза концентрированнее стандартного, то его следует разбавить точно в 3 раза и вновь определить отношение $h_{\text{ст}}/h_{\text{исп}}$. Разбавление должно быть сделано возможно точнее, т. е. при помощи пипетки или бюретки и мерной колбы. При вычислении учитывается разбавление.

§ 197. Фотоколориметры

Кроме визуальных методов применяются также фотоколориметрические, основанные на измерении оптической плотности при помощи фотоэлементов. Фотоэлемент представляет собой металлическую пластинку, покрытую слоем полупроводника (селен, сульфат серебра и др.). Световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток. В обычных условиях сила тока не пропорциональна интенсивности светового потока. Поэтому необходимо построение калибровочной кривой.

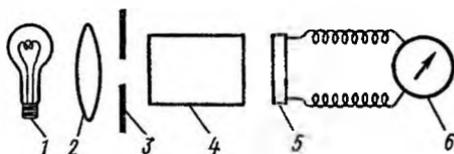


Рис. 60. Схема одноплечего фотоколориметра

Различают две основные группы фотоколориметров: одноплечие с одним фотоэлементом и двухплечие с двумя. Схема одноплечего фотоколориметра показана на рис. 60. Свет от лампы 1 проходит сначала через линзу 2 и регулируемую диафрагму 3, около которой помещают светофильтр. Затем свет проходит через кювету 4, содержащую окрашенный раствор, и попадает на фотоэлемент 5, который соединен с гальванометром 6.

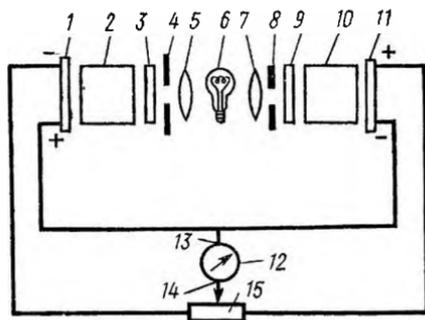


Рис. 61. Схема двухплечего фотоколориметра:

1, 11 — фотоэлементы; 2, 10 — кюветы; 3, 9 — светофильтры; 4, 8 — диафрагмы; 5, 7 — линзы; 6 — осветитель; 12 — гальванометр; 13, 14 — клеммы гальванометра; 15 — сопротивление

Для работы с этим колориметром надо предварительно приготовить серию стандартных растворов с точно известными

концентрациями исследуемого вещества. Каждый стандартный раствор наливают в кювету и определяют силу тока по гальванометру. По полученным результатам строят график зависимости силы тока раствора от его концентрации, т. е. строят калибровочную кривую. Затем определяют силу тока испытуемого раствора и по калибровочной кривой определяют его концентрацию. Для работы одноплечих фотоколориметров требуется отдельный источник тока для осветителя, так как даже небольшие колебания тока резко изменяют силу света лампы накаливания. Двуплечие фотоколориметры более удобны, так как отсчеты в них менее зависят от колебаний тока (рис. 61).

§ 198. Фотоэлектрический колориметр ФЭК-М

На фотоэлектроколориметре ФЭК-М (рис. 62) измеряют оптическую плотность раствора. В правый и левый пучки света при помощи держателей 1 помещают кюветы с растворителем. Индекс правого барабана 2 устанавливают на нулевом делении шкалы оптической плотности. Затем вращением фотометрических клиньев 3 и 4

устанавливают стрелку гальванометра 5 на нуль сначала грубо при положении переключателя 6 на цифре 1, а затем точно при положении 2. После этого в правый пучок света помещают кювету с окрашенным раствором, убрав кювету с растворителем. Стрелка гальванометра при этом отклоняется от нулевого деления. Вращением измерительных барабанов 8 ее снова устанавливают на нуль шкалы и отсчитывают величину оптической плотности раствора на правом барабане. Кроме того,

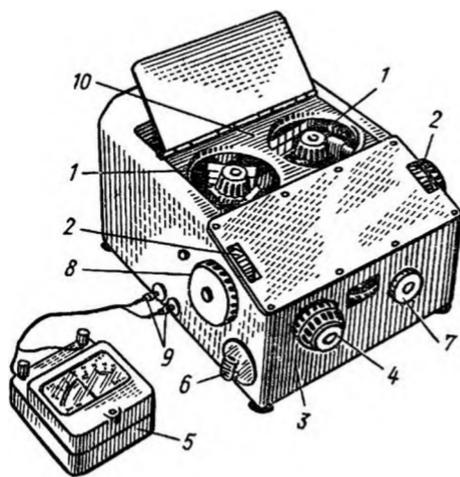
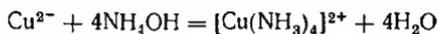


Рис. 62. Фотоэлектрический колориметр ФЭК-М

колориметр ФЭК-М снабжен рукояткой для светофильтров 7, гнездами для включения гальванометра 9 и рукояткой шторки 10, прикрывающей световые пучки.

§ 199. Определение меди с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М

Определение меди колориметрическим методом основано на реакции ионов Cu^{2+} с избытком раствора аммиака. При этом образуется комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ интенсивно синего цвета:



Для выполнения этой работы необходимо: 1) ознакомиться с работой фотоэлектроколориметра ФЭК-М; 2) приготовить растворитель для построения калибровочной кривой; 3) приготовить стандартные растворы; 4) определить оптические плотности стандартных растворов; 5) построить калибровочную кривую; 6) приготовить испытуемый раствор; 7) определить оптическую плотность испытуемого раствора; 8) графически определить концентрацию меди в растворе; 9) вычислить процентное содержание меди в образце.

Приготовление растворителя для построения калибровочной кривой. 10 мл разбавленного аммиака NH_4OH (1:3) переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³), доводят дистиллированной водой до метки и взбалтывают.

Приготовление стандартного раствора сульфата меди. 3,927 г перекристаллизованного х. ч. сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ переносят в мерную колбу емкостью 1 л, прибавляют для подавления гидролиза 5 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³), разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. В 1 мл этого раствора содержится 1,0 мг меди.

Построение калибровочной кривой. В шесть мерных колб емкостью по 50 мл наливают 25; 20; 15; 10; 5 и 3 мл приготовленного стандартного раствора меди. В каждую из них прибавляют по 10 мл разбавленного (1:3) раствора аммиака, доводят раствор в колбах дистиллированной водой до метки и взбалтывают. Затем измеряют оптическую плотность D каждого из этих растворов, начиная с раствора, имеющего наименьшую концентрацию меди. Для этого раствор из колбы наливают в кювету с рабочей длиной в 1 см, закрывают кювету крышкой и измеряют оптическую плотность раствора, применяя красный светофильтр.

Измерив оптические плотности всех растворов, строят калибровочную кривую (рис. 63).

Определение меди в испытуемом растворе. В мерную колбу емкостью 100 мл переносят навеску 0,4—0,5 г исследуемого вещества, прибавляют 3—5 капель концентрированной серной кислоты (пл. 1,84 г/см³), нейтрализуют разбавленным аммиаком (1:3), прибавляя его по каплям до появления мути, а затем прибавляют еще 10 мл аммиака, доводят объем раствора до метки и тщательно взбалтывают. Наполняют им кювету с рабочей длиной в 1 см и измеряют его оптическую плотность при красном светофильтре. Отсчет ведут на правом барабане, т. е. определяют опти-

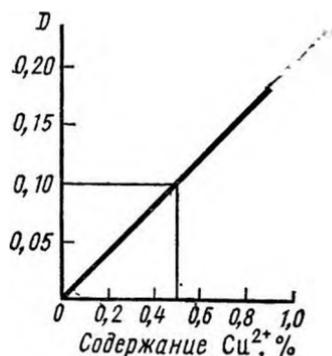


Рис. 63. Калибровочная кривая

ческую плотность в тех условиях, при каких была получена калибровочная кривая.

Зная величину оптической плотности испытуемого раствора, находят по калибровочной кривой концентрацию иона Cu^{2+} (в мг/мл раствора). Умножая на объем всего испытуемого раствора (100 мл), определяют количество меди в навеске и вычисляют процентное содержание меди.

Глава XLIV. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 200. Характеристика метода

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления исследуемого вещества, так как индивидуальное вещество характеризуется определенным показателем преломления. Технические продукты всегда содержат примеси, которые влияют на величину показателя преломления. Поэтому показатель преломления может в ряде случаев служить характеристикой чистоты продукта. Например, сорта очищенного скипидара различают по показателям преломления. Так, показатели преломления скипидара n^{20}_D при 20°C для желтого цвета равны: первый сорт 1,469—1,472; второй сорт — 1,472—1,476; третий сорт 1,476—1,480.

Рефрактометрический метод анализа можно применять для двойных систем, например для определения концентрации вещества в водном или органическом растворах. В этом случае анализ основан на зависимости показателя преломления раствора от концентрации растворенного вещества. Для некоторых растворов имеются таблицы зависимости показателей преломления от их концентрации. В других случаях анализируют методом калибровочной кривой: готовят серию растворов известных концентраций, измеряют их показатели преломления и строят график зависимости показателя преломления от концентрации, т. е. строят калибровочную кривую. По ней определяют концентрацию исследуемого раствора.

§ 201. Показатель преломления

Если луч света проходит из одной среды в другую, то направление его меняется. Он преломляется. Показатель преломления, равный отношению синуса угла падения к синусу угла преломления, — величина постоянная и характерная для данной среды:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta},$$

где α и β — углы между направлением лучей и перпендикуляром к поверхности раздела обеих сред (рис. 64).

Показатель преломления — отношение скоростей света в воздухе в исследуемой среде (если луч света падает из воздуха). Показатель преломления зависит от ряда внешних факторов: длины волны падающего света, температуры, а для газов и от давления. Этим объясняется разложение белого цвета при прохождении через призму: отдельные световые лучи, входящие в состав белого цвета, преломляются по-разному. С увеличением длины волны показатель преломления уменьшается (табл. 29).

С повышением температуры показатель преломления уменьшается (см. табл. 30). Поэтому измерение надо проводить при постоянной температуре.

Обозначая показатель преломления, указывают длину волны падающего света и температуру измерения. Например, запись n_D^{20} означает, что показатель преломления измерен при 20°C, длина волны падающего света 589 мкм. В технических справочниках показатели преломления приведены для n_D^{20} .

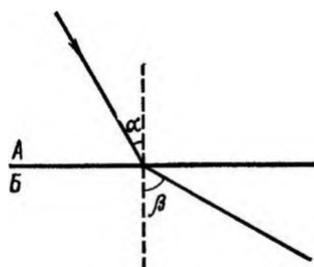


Рис. 64. Преломление луча:
А — стекло; В — жидкость

Таблица 29

Показатель преломления с увеличением длины волны

Линия	Длина волны, мкм	Обозначение показателя преломления	Показатель преломления воды при 20°C
Синяя линия водорода (линия F)	$\lambda_F = 486$	n_F	1,3371
Желтая линия натрия (линия D)	$\lambda_D = 589$	n_D	1,3330
Красная линия водорода (линия C)	$\lambda_C = 656$	n_C	1,3311

Таблица 30

Показатель преломления с повышением температуры

Вещество	Показатель преломления при температуре, °C		
	15	20	25
Вода	1,3334	1,3330	1,3325
Этиловый спирт	1,3633	1,3613	1,3597
Бензол	1,5043	1,5012	1,4980
Анилин	1,5887	1,5861	1,5835

§ 202. Мольная и удельная рефракции

Чтобы исключить влияние внешних факторов (длину волны падающего света, температуру и давление) на показатель преломления, вводят понятие мольной и удельной рефракций. Их вычисляют по формулам:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{d}, \quad r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{1}{d}, \quad (1)$$

где R — мольная рефракция, см³/моль; r — удельная рефракция, см³/г; n — показатель преломления; M — грамм-молекулярная масса; d — плотность вещества, г/см³.

Мольная рефракция обладает свойством аддитивности, т. е. для сложного соединения она равна сумме грамм-атомных рефракций элементов и рефракций двойных и тройных связей, входящих в данное соединение. Грамм-атомные рефракции элементов, двойных и тройных связей приведены ниже.

R_D для желтой линии натрия, см³/г-атом

Углерод	2,418	Кислород карбонильный . . .	2,211
Водород	1,100	Кислород гидроксильный . . .	1,525
Хлор	5,967	Кислород в простом эфире . . .	1,643
Бром	8,865	Двойная связь	1,733
Иод	13,900	Тройная связь	2,397

Допустим, вычисляем мольную рефракцию этилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, молекула которого состоит из 4 атомов углерода, 8 атомов водорода, 1 атома карбонильного кислорода и 1 атома гидроксильного кислорода. Согласно таблице имеем:

$$R = 4 \cdot 2,418 + 8 \cdot 1,100 + 2,211 + 1,525 = 22,208.$$

Опытным путем определено, что показатель преломления этилацетата, грамм-молекулярная масса которого 88,11 г и пл. 0,9012 г/см³, равен 1,3700. Согласно формуле (1) имеем:

$$R = \frac{1,3700^2 - 1}{1,3700^2 + 2} \cdot \frac{88,11}{0,9012} = 22,09.$$

Следовательно, мольная рефракция, полученная по правилу аддитивности и определенная опытным путем, почти совпадают.

Таким образом, исходя из аддитивности рефракций, можно приблизительно вычислить рефракцию молекулы. Например:

Вещество	Строение	Вычисленная рефракция
Бензол C_6H_6		$6 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 3 \cdot 1,733 =$ $= 26,307$
Диметилвый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	$2 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 1,643 =$ $= 13,079$
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	$2 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 1,525 =$ $= 12,961$

Мольная рефракция смеси также подчиняется правилу аддитивности. Например, мольная рефракция смеси А, В и С

$$R_{\text{смеси}} = R_A C_A + R_B C_B + R_C C_C,$$

где R_A, R_B, R_C — соответственно мольные рефракции веществ А, В и С; C_A, C_B и C_C — их мольные доли.

Мольная доля данного компонента равна отношению числа его молей к общему числу молей всей смеси. Так,

$$C_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C},$$

где n — число молей данного компонента.

Допустим, имеем смесь, содержащую 0,3 моля бензола, 0,4 моля ацетона и 0,5 моля ксилола. Мольная доля бензола

$$\frac{0,3}{3 + 0,4 + 0,5} = \frac{0,3}{1,2} = \frac{1}{4}, \quad \text{ацетона} \quad \frac{0,4}{1,2} = \frac{1}{3}, \quad \text{ксилола} \quad \frac{0,5}{1,2} = \frac{5}{12}.$$

Мольная рефракция смеси

$$\begin{aligned} R_{\text{смеси}} &= R_{\text{бензола}} \frac{1}{4} + R_{\text{ацетона}} \frac{1}{3} + R_{\text{ксилола}} \frac{5}{12} = \\ &= 26,307 \frac{1}{4} + 16,065 \frac{1}{3} + 35,543 \frac{5}{12} = 26,741. \end{aligned}$$

Удельная рефракция смеси обладает также свойством аддитивности, т. е. рефракция смеси равна сумме удельных рефракций веществ, составляющих данную смесь и взятых в процентных отношениях. Так, удельная рефракция смеси 80% бензола и 20% ацетона равна

$$r = 0,3368 \cdot 0,8 + 0,3026 \cdot 0,2 = 0,3298.$$

Этим свойством часто пользуются для определения концентрации раствора.

§ 203. Измерение показателя преломления методом предельного угла

Когда луч света падает из среды с показателем преломления n_1 в среду с показателем преломления n_2 , то между углом падения α и углом преломления β существует зависимость

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{или} \quad n_1 \sin \beta = n_2 \sin \alpha. \quad (1)$$

Пусть луч света падает на границу раздела двух сред: I и II (рис. 65) и пусть среда I (например, стекло) оптически плотнее среды II. В этом случае угол падения α меньше угла преломления β . При увеличении α увеличивается β . При достаточном увеличении угла падения угол преломления может стать равным 90° .

Тогда луч света не входит во вторую среду, а скользит по поверхности раздела сред. При дальнейшем увеличении угла падения луч отражается от среды II. Это явление называется полным внутренним отражением, а угол падения, при котором оно наступает, — предельным углом падения φ . В этом случае уравнение (1) принимает вид $n_1 \sin 90^\circ = n_2 \sin \varphi$; так как $\sin 90^\circ = 1$, то $n_1 = n_2 \sin \varphi$.

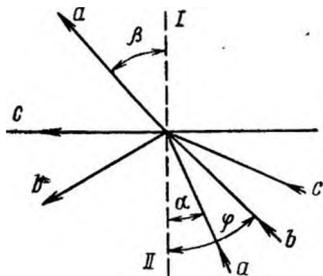


Рис. 65. Полное внутреннее отражение света:

a — луч, падающий под углом α , преломляется под углом β и входит в среду I, b — луч, падающий под предельным углом, преломляется под углом 90° ; c — луч, падающий под углом, большим, чем предельный угол, не входит в среду I

Если показатель преломления одной среды известен (n_2), то достаточно измерить величину предельного угла φ , чтобы определить показатель преломления другой среды (n_1).

Таким образом, зная угол полного внутреннего отражения, можно определить показатель преломления. Этот способ определения показателя преломления вещества используется в приборах, называемых рефрактометрами. Существуют различные типы рефрактометров. В лабораторной практике используют рефрактометры типа Аббе различных марок: рефрактометр универсальный (РЛУ); рефрактометр дисперсионный универсальный (РДУ); рефрактометр лабораторный (РЛ); рефрактометр ИРФ-22 и др. Конструк-

ции рефрактометров различаются расположением измерительной и осветительной призм и пределами измерения; принципиальная же схема прибора и техника работы одинаковы.

§ 204. Рефрактометр РДУ

РДУ (рис. 66) — один из наиболее распространенных лабораторных рефрактометров. Он предназначен для измерения показателей преломления в пределах 1,3—1,7. Главная часть прибора состоит из двух призм — измерительной и осветительной. Обе призмы изготовлены из стекла флинт с показателем преломления $n_D = 1,75$. Призмы прижаты друг к другу гипотенузными гранями. В осветительной призме эта грань матовая, а в измерительной — полированная. Между указанными гранями помещают тонкий слой исследуемой жидкости, представляющей собой менее плотную среду. При работе лучи от источника света проходят через осветительную призму, через слой исследуемой жидкости и попадают на гипотенузную грань измерительной призмы. Вследствие рассеивания света матовой поверхностью гипотенузной грани осветительной призмы в исследуемую жидкость входят лучи различных направлений. Так как показатель преломления исследуемой жидкости меньше показателя преломления стекла измерительной призмы,

то лучи всех направлений, преломившись на границе жидкость — стекло, войдут и в измерительную призму. Если на пути лучей, выходящих из измерительной призмы, поставить зрительную трубу, то одна половина поля ее зрения будет освещена, а вторая останется темной. С помощью микрометрического винта наводят границу светотени на крест зрительной трубы и отсчитывают непосредственно на шкале прибора показатель преломления.

Так как показатель преломления зависит от температуры, то она при измерениях должна оставаться постоянной (20°C). Для этой цели в камерах призм имеются полости, через которые пропускают воду из термостата установки. Подвод и вывод воды осуществляют через резиновые трубки, надеваемые на штуцера. Температуру протекающей воды определяют термометром, укрепленным в камере измерительной призмы.

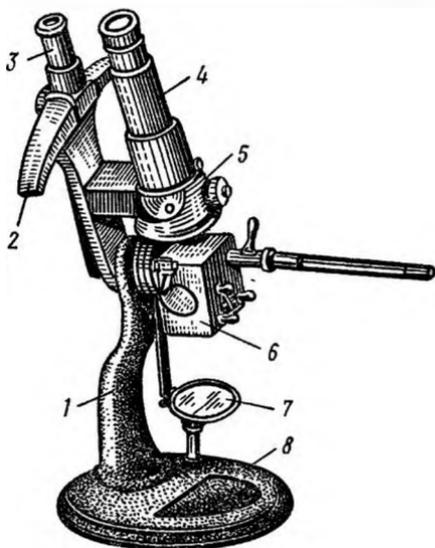


Рис. 66. Рефрактометр РДУ:

- 1 — стойка; 2 — отсчетная секторная шкала; 3 — лупа для отсчета; 4 — зрительная труба; 5 — компенсатор; 6 — призмный блок; 7 — зеркало; 8 — основание

§ 205. Установка нулевой точки прибора

Стекло оптической призмы очень мягкое, его легко поцарапать. Особенно осторожно следует обращаться с полированной рабочей поверхностью измерительной призмы. Призмы следует промывать спиртом-ректификатом и насухо протирать салфеткой из мягкой неворсистой ткани. Для нанесения жидкости на поверхность призмы пользуются пипеткой или стеклянной палочкой, концы которых должны быть оплавлены. Необходимо следить, чтобы концы палочки или пипетки не касались поверхности призмы.

Для проверки нулевой точки прибора пользуются юстировочной жидкостью, т. е. жидкостью с известным показателем преломления. Для технических анализов такой жидкостью служит дистиллированная вода ($n_{D}^{20} = 1,3330$). Полости камер соединяют через штуцера резиновыми трубками с термостатом и наблюдают показания термометра. При 20°C приступают к проверке правильности установки нулевой точки. Для этого поворачивают корпус вместе с камерами до упора. При этом полированную грань измерительной призмы устанавливают горизонтально вращением призмного блока *б* (см. рис. 66). На сухую поверхность пипеткой или стеклянной палочкой наносят несколько капель дистиллированной воды. Опус-

кают на шарнире камеру осветительной призмы до соприкосновения с камерой измерительной призмы. Прижимают их друг к другу; между гранями образуется тонкий слой жидкости. После этого корпус вместе с камерами устанавливают в прежнее положение.

Зеркало 7 устанавливают так, чтобы свет поступал в осветительную призму и равномерно освещал поле зрения. При помощи призмённого блока 6 медленно вращают камеру с измерительной призмой до тех пор, пока в поле зрения не попадет граница светотени. Вращением компенсатора 5 устраняют дисперсионную окраску светотени.

Устанавливают визирную линию сетки микроскопа на деление шкалы показателей преломления, соответствующее $n_D^{20} = 1,3330$. При этом положении визирной линии граница светотени должна проходить через крест нитей окуляра зрительной трубы. Если же она не проходит через крест, то вращением винта юстировочного механизма наводят границу светотени на указанное перекрестие.

После установки нулевой точки прибора приступают к определению показателя преломления исследуемого вещества.

§ 206. Определение показателя преломления жидкости

Перед началом работы поверхность призм рефрактометра промывают дистиллированной водой и спиртом, проверяют правильность установки нулевой точки прибора и приступают к определению показателя преломления исследуемой жидкости. Для этого поверхность измерительной призмы осторожно протирают ваткой, смоченной исследуемой жидкостью, и наносят на эту поверхность несколько капель ее. Призмы закрывают и, вращая их, наводят границу светотени на крест нитей окуляра. Компенсатором устраняют спектр. При отсчете показателя преломления три десятичных знака берут по шкале рефрактометра, а четвертый — на глаз. Затем сдвигают границу светотени, снова совмещают ее с центром визирного креста и делают повторный отсчет. Таким образом производят три или пять отсчетов, после чего промывают и вытирают рабочие поверхности призм. Исследуемое вещество снова наносят на поверхность измерительной призмы и проводят вторую серию измерений. Из полученных данных берут среднее арифметическое значение.

В справочных таблицах приведены показатели преломления при 20°C. Если измерения проводились не при 20°, необходимо ввести поправку на температуру. Для большинства органических жидкостей в интервале температур от 15 до 25°C с повышением температуры на один градус показатель преломления уменьшается приблизительно на 0,0005. Следовательно, если, например, $n_D^{18} = 1,3642$, то для этого вещества

$$n_D^{20} = 1,3642 - 0,0005 (20 - 18) = 1,3632.$$

Рефрактометр ИРФ-22 отличается от рефрактометра РДУ некоторыми конструктивными особенностями. Но принцип работы, пределы измерений и точность такие же, как и у рефрактометра РДУ.

§ 207. Определение плотности жидкости

Для вычисления мольной или удельной рефракции требуется знать не только показатель преломления исследуемого вещества, но и его плотность. Плотность жидкости определяют капиллярным пикнометром. Тщательно промытый хромовой смесью, водой и спиртом пикнометр выдерживают в термостате при 100—110°C 15—20 мин. Охлаждают его в эксикаторе около весов 10—15 мин. Взвешивают пустой пикнометр на аналитических весах, заполняют дистиллированной водой и закрывают пробкой. Излишек воды выливается через капилляр в пробке. Насухо вытирают пикнометр снаружи, ставят в термостат и выдерживают 15—20 мин при температуре, при которой будут определять показатель преломления. Заполненный водой пикнометр взвешивают на тех же весах.

Пикнометр с исследуемой жидкостью взвешивают, соблюдая те же условия. Плотность жидкости рассчитывают по уравнению

$$d = \frac{q_2 - q_0}{q_1 - q_0} d_{\text{H}_2\text{O}},$$

где d — плотность исследуемой жидкости; q_0 — масса пикнометра; q_1 — масса пикнометра с водой; q_2 — масса пикнометра с исследуемой жидкостью; $d_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды при температуре опыта (см. справочник).

Результаты определений записывают по следующей форме:

Масса пустого пикнометра	Масса пикнометра с водой	Масса пикнометра с исследуемой жидкостью	Плотность жидкости

§ 208. Определение показателей преломления бензола и ацетона

Работу выполняют в такой последовательности:

1. Устанавливают нулевую точку рефрактометра.
2. Определяют показатели преломления чистых бензола и ацетона.
3. Определяют плотности бензола и ацетона.
4. По найденным показателям преломления и плотностям растворов рассчитывают мольные рефракции ацетона и бензола.

5. Мольные рефракции бензола и ацетона вычисляют, исходя из правила аддитивности; сравнивают полученные величины с опытными данными и вычисляют процент ошибки.

§ 209. Определение концентрации спирта в растворе

Готовят набор стандартных растворов этилового спирта следующих концентраций:

Вода, мл	47,5	45	40	35	30	25
Спирт, мл	2,5	5	10	15	20	25

Указанные объемы отмеряют из двух бюреток (в одной — вода, в другой — спирт) в конические колбы с притертыми пробками. Тщательно перемешивают смеси и определяют показатели преломления чистых жидкостей (воды и этилового спирта) и каждого из приготовленных растворов. Берут среднее из 3—5 измерений. Все результаты наблюдения записывают по форме:

Содержание спирта в растворе (объемн. %)	Показатель преломления			
	1-е измерение	2-е измерение	3-е измерение	Среднее значение

По данным измерений строят график зависимости показателя преломления от концентрации спирта в растворе (объемн. %). Для этого на листе миллиметровой бумаги размером не менее 15×15 см на оси абсцисс откладывают процентное содержание спирта, на оси ординат — показатель преломления. Соединяют полученные точки. Если какие-либо точки резко отклоняются от прямой, повторяют их определение. Этим графиком зависимости показателя преломления от состава (калибровочная кривая) пользуются для определения концентрации спирта в исследуемом растворе.

Получив раствор неизвестной концентрации, определяют показатель преломления. Пользуясь калибровочной кривой, находят концентрацию спирта в исследуемом растворе.

§ 210. Определение процентного содержания глюкозы

Выполнение работы. Испытуемый раствор и колбу с дистиллированной водой помещают в термостат при 20°C на 25—30 мин. Через рефрактометр пропускают воду той же температуры. На призму рефрактометра наносят пипеткой 2—3 капли дистиллированной воды. Определяют показатель преломления. Вытирают призму насухо мягкой тряпкой. Наносят на призму несколько капель исследуемой жидкости и определяют показатель преломления.

Определение повторяют 3—5 раз (каждый раз берут новую порцию раствора) и вычисляют среднее значение. Промывают призмы дистиллированной водой и насухо вытирают ее.

Процентное содержание глюкозы вычисляют по формуле

$$\text{Глюкоза}_{\%} = \frac{n - n_{\text{H}_2\text{O}}}{0,0042}$$

где n — показатель преломления испытываемого раствора; $n_{\text{H}_2\text{O}}$ — показатель преломления воды; 0,0042 — уменьшение показателя преломления 1%-ного раствора глюкозы по сравнению с водой.

Вопросы и задачи

1. От каких факторов зависит показатель преломления жидкости?
2. Для каких линий спектра обычно определяют показатель преломления?
3. В чем заключается правило аддитивности мольной рефракции?
4. Вычислить мольную рефракцию четыреххлористого углерода, если $n_{\text{D}}^{20} = 1,463$, $d = 1,64$. Сравнить найденную величину с вычисленной по правилу аддитивности.
5. По данным показателям преломления и концентрациям раствора ацетона в воде построить калибровочную кривую и найти процентное содержание ацетона при $n_{\text{D}}^{20} = 1,3450$.

Содержание ацетона, %	Показатель преломления	Содержание ацетона, %	Показатель преломления	Содержание ацетона, %	Показатель преломления
100	1,3640	60	1,3665	30	1,3485
90	1,3675	50	1,3610	20	1,3410
80	1,3690	40	1,3550	10	1,3340
70	1,3685			0	1,3332

Глава XLV. ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 211. Теория поляриметрического метода

Электромагнитные колебания естественного света происходят во всех плоскостях, перпендикулярных к направлению луча. Кристаллическая решетка обладает способностью пропускать лучи только определенного направления. По выходе из кристалла колебания луча совершаются только в одной плоскости. Луч, колебания которого находятся в одной плоскости, называется поляризованным. Плоскость, в которой происходят колебания, называется плоскостью колебания поляризованного луча, а плоскость, перпендикулярная к ней, — плоскостью поляризации. Поляриметрический метод анализа основан на изучении поляризованного света.

Все вещества в зависимости от их отношения к поляризованному свету разделяются на две группы: 1) вещества, способные изменять (вращать) плоскость поляризации; их называют оптически активными; 2) вещества, не способные вращать плоскость поляри-

зации света; их называют оптически неактивными. К оптически активным веществам относят главным образом органические соединения, содержащие асимметрический атом углерода, т. е. такой атом углерода, единицы сродства которого насыщены четырьмя различными однозарядными атомами или однозарядными остатками, например сахар, глюкоза. Если через слой таких веществ пропускать поляризованный луч, то наблюдается смещение плоскости поляризации. Плоскость поляризации вышедшего луча оказывается повернутой на некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации или углом вращения.

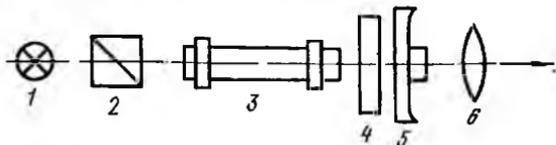


Рис. 67. Схема поляриметра (схема СМ):

1 — источник света; 2 — поляризатор; 3 — трубка с исследуемой жидкостью; 4 — светофильтр; 5 — анализатор; 6 — линза

Угол вращения зависит от температуры, длины волны света, толщины слоя, пройденного лучом, и концентрации раствора. Обычно вращение плоскости поляризации относят к 20°C и желтой линии натрия; ее обозначают α_D^{20} . Зависимость α_D^{20} от концентрации и толщины слоя выражается уравнением

$$\alpha = \pm aCl,$$

где a — удельное вращение; C — концентрация в граммах на 100 мл раствора; l — толщина слоя; знаки \pm отвечают соответственно правому и левому вращению.

Удельное вращение оптически активных веществ для данной температуры и длины волны света — величина постоянная. Например, для тростникового сахара $\alpha_D^{20} = 66,53^{\circ}$, для глюкозы — $52,56^{\circ}$ и для фруктозы — $91,9^{\circ}$.

Угол вращения данного вещества определяют с помощью поляриметра. Существенными частями поляриметра (рис. 67) являются поляризаторы, анализатор, трубка, в которой находится исследуемая жидкость, и осветитель. Поляризаторами и анализатором служат призмы (никили), изготовляемые из исландского шпата. Призма состоит из двух половин. Луч света, войдя в призму, разделяется на обыкновенный и поляризованный. Обыкновенный луч испытывает полное внутреннее отражение от плоскости раздела, и из призмы выходит только поляризованный луч. Если главные сечения в призмах поляризатора и анализатора установлены параллельно, т. е. николи параллельны, то свет, поляризованный поляризатором, пройдет через анализатор. Если же главные сечения призм перпендикулярны (никили скрещены), свет погасится анализато-

ром. При других взаимных расположениях главных секций призм поляризатора и анализатора интенсивность света меняется от нуля до максимума.

Обычно поляризатор состоит из двух призм — николей. Одна из них покрывает все поле зрения, наблюдаемое через окуляр, вторая — половину его. Призмы поляризатора неподвижны, тогда как призма анализатора может вращаться вокруг оптической оси прибора, при этом меняется освещенность поля зрения. Если установить главное сечение призмы анализатора перпендикулярно большой призме поляризатора, то половина поля становится темной, другая половина — более светлой, так как малая призма поляризатора препятствует их скрещиванию. Если вращать анализатор до затемнения противоположной стороны поля, то осветится первая половина. Можно добиться промежуточной одинаковой освещенности обоих полей. Такое положение называется нулевым. Небольшой поворот анализатора в ту или другую сторону образует в поле зрения полутень (отсюда и название поляриметра этого типа — полутеневого). Чтобы восстановить прежнее положение, следует повернуть анализатор в обратную сторону. Недостаток такого поляриметра заключается в трудности определения момента полного затемнения, так как нет ясного перехода от светлого поля к темному.

Этот недостаток устранен в поляриметре других систем, в которых для точной установки анализатора имеется дополнительная пластинка, состоящая из левовращающего и правовращающего кварца — так называемая пластинка бикварца. Если николи взаимно параллельны, то пластинки бикварца окрашены в серовато-фиолетовый цвет. При малейшем повороте анализатора обе пластинки резко меняют свою окраску: одна половина приобретает синий, другая — красный цвет. Таким образом, малейший поворот анализатора легко обнаруживается. При работе с таким поляриметром сначала устанавливают анализатор на серовато-фиолетовый оттенок всего поля, а затем помещают в прибор трубку с раствором. При этом оба поля резко меняют свою окраску. Поворотом анализатора добиваются первоначальной окраски всего поля. Угол поворота соответствует углу вращения плоскости поляризации раствора.

На этом же принципе построен более простой поляриметр, выпускаемый отечественной промышленностью под маркой СМ. Об-

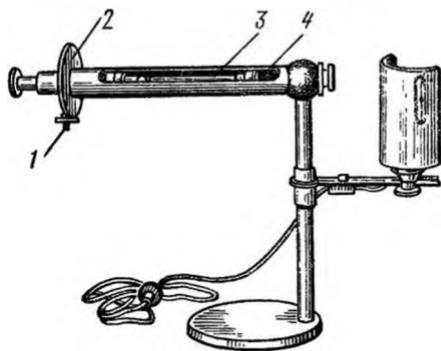


Рис. 68. Поляриметр круговой (СМ):
1 — винт; 2 — лимб; 3 — поляриметрическая трубка; 4 — желоб

ший вид его приведен на рис. 68. Вместо дорогих николей этот поляриметр снабжен поляроидами из герпатита (органического соединения иода) и специальным светофильтром. В качестве осветителя применяют матовую электрическую лампочку 25 или 40 Вт, напряжение 127 или 220 В. Такой осветитель употребляют в случае, если угол вращения меньше 10° . При измерении угла вращения больше 10° пользуются монохроматическим светом натриевой горелки.

В поляриметре СМ применен принцип уравнивания яркостей поля зрения, разделенного на три части. Уравнивание полей происходит

вблизи полного затемнения. Свет от матовой электрической лампочки, пройдя через оранжевый светофильтр, конденсатор и поляризатор, средней частью пучка проходит через кварцевую пластинку и анализатор, двумя крайними частями пучка — только через анализатор. Вид поля зрения прибора приведен на рис. 69.

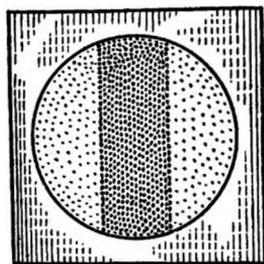


Рис. 69. Тройное поле

Уравнивание тройного поля зрения достигается вращением анализатора вокруг горизонтальной оси. Если между анализатором и поляризатором поместить трубку с оптически активным раствором, то равенство яркости всех частей поля зрения, или,

другими словами, фотометрическое равновесие, нарушается. Оно может быть восстановлено поворотом анализатора на угол, равный углу вращения плоскости поляризации раствора. Следовательно, разность двух отсчетов, соответствующих фотометрическому равновесию поля с оптически активным раствором и без него, равна углу вращения плоскости поляризации данного раствора.

§ 212. Методика работы с поляриметром

Обращение с поляриметром. Поляриметр является точным измерительным прибором, поэтому обращаться с ним нужно бережно и осторожно. Когда с прибором не работают, его хранят в ящике с закрытой крышкой или закрывают каким-нибудь чехлом или колпаком. При перемещении прибора его следует брать только за стойку или основание. Прибор должен входить в ящик или выниматься из него легко; при этом нельзя применять усилий. Перед работой наружные оптические детали прибора протирают мягкой салфеткой. Прибор следует оберегать от попадания на него исследуемой жидкости.

Влияние температуры. При измерении угла вращения исследуемого вещества температура окружающей среды должна быть в пределах $20 \pm 3^\circ$. В тех случаях, когда температура отличается от 20° больше чем на $\pm 3^\circ$, необходимо пользоваться поправочными коэффициентами, которые приближенно могут быть определены на самом приборе.

Установка осветителя. Осветитель укрепляют на кронштейне прибора и включают его в сеть. Через окуляр наблюдают фотометрическое поле. Устанавливают окуляр на ясную видимость линий раздела. Путем перемещения осветителя вверх, вниз, вправо и влево добиваются максимальной освещенности поля.

Определение нулевого положения прибора. Производят без трубки или с трубкой, наполненной дистиллированной водой. Перемещением муфты зрительной трубы устанавливают окуляр на ясную видимость линий раздела тройного поля (рис. 69). Затем, вращая анализатор, добиваются равномерного затемнения тройного поля зрения (рис. 70). Установку на нулевое положение повторяют 3—5 раз. Каждый раз делают отсчеты по нониусу с точностью $\pm 0,1^\circ$ и берут среднее из полученных значений. При этом нуль шкалы может и не совпадать с нулем нониуса. Разница (отсчет по шкале) в этом случае представляет собой инструментальную ошибку, т. е. она является поправкой на нуль. Знак поправки считают положительным, если нуль нониуса расположен в положительном направлении от нуля шкалы, и отрицательным, если нуль нониуса смещен в противоположную сторону.

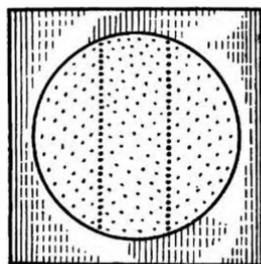


Рис. 70. Равномерное затемнение тройного поля

Чистка трубки и наполнение ее испытуемым раствором. Перед началом измерения угла вращения трубку тщательно промывают. Ополаскивают ее два-три раза дистиллированной водой, протирают трубку и покровные стекла тампоном из фильтровальной бумаги, пропитанной спиртом или бензином. Затем трубку ополаскивают 1—2 раза исследуемым раствором и наполняют ее им же. Для этого трубку в вертикальном положении заполняют так, чтобы образовался выпуклый мениск. Затем сбоку надвигают покровное стекло, накладывают на нее резиновую прокладку и все заворачивают муфтой. Следят за тем, чтобы в трубке не оставалось пузырьков воздуха. После наполнения трубки исследуемой жидкостью покровные стекла с наружной стороны должны быть сухими.

§ 213. Определение угла вращения плоскости поляризации оптически активных веществ

Исследуемая жидкость должна быть прозрачной; если она мутная, ее фильтруют. Для определения угла вращения трубку 3 (см. рис. 68) наполняют исследуемой жидкостью (см. выше), помещают в соединительную трубку прибора и закрывают муфтой. Устанавливают окуляр зрительной трубки на ясную видимость линий раздела поля зрения. Поворотом анализатора устанавливают на равномерную затемненность поля зрения (см. рис. 70) и делают отсчет следующим образом. Определяют, на сколько полных граду-

сов повернут нуль нониуса по отношению к лимбу. Затем по штриху нониуса, совпадающему с градусным штрихом лимба, отсчитывают доли градуса. К числу градусов, взятых по лимбу, прибавляют отсчет по нониусу и определяют угол вращения. Отсчеты повторяют 3—5 раз и принимают среднее значение их. Из полученного среднего значения угла вращения вычитают поправку на нуль, принимая во внимание знак поправки.

§ 214. Определение концентрации сахара в растворе

Подготовка к определению — построение калибровочной кривой. Осветитель поляриметра включают в электросеть соответствующего напряжения. Устанавливают яркость освещения поля зрения. Перемещением анализатора добиваются равномерного затемнения тройного поля зрения. Определяют нулевую точку прибора (с. 355). Если оптическое равновесие устанавливается с трудом или нулевая точка значительно сдвинута в сторону от нулевого деления, то надо обращаться к преподавателю.

Готовят пять растворов сахара: 10; 15; 20; 25 и 30%-ные. Для этого навески 10; 15; 20; 25 и 30 г растворяют в дистиллированной воде — каждую в колбе на 100 мл. Объем раствора доводят до метки. Два-три раза ополаскивают поляриметрическую трубку небольшим количеством 10%-ного раствора сахара и заполняют ее полностью этим раствором (с. 355). Следят за тем, чтобы в трубке не оставались пузырьки воздуха. Завинчивают трубку, вставляют ее в поляриметр, добиваются равномерного затемнения оптических полей и делают отсчет угла вращения анализатора по лимбу и нониусу (с. 355). Сместив показание анализатора несколько дальше по шкале, возвращают его обратно, снова устанавливают оптическое равновесие и делают второй отсчет. Так повторяют определение 3—5 раз. Затем убирают трубку и снова проверяют нулевую точку. Если она отличается от установленной ранее, обращаются к преподавателю. Далее повертывают трубку на 180° вокруг вертикальной оси и повторяют определение угла вращения. Берут среднее из полученных отсчетов. Аналогично анализируют 15; 20; 25 и 30%-ные растворы. Результаты наблюдения записывают по форме

№ опыта	Процентное содержание сахара	Угол вращения плоскости поляризации					
		α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	$\alpha_{\text{ср}}$

После того как измерен угол вращения плоскости поляризации для различных концентраций, на листе миллиметровой бумаги 15×15 см строят калибровочную кривую, выражающую зависимость угла вращения от концентрации сахара в растворе. Для этого на оси абсцисс откладывают процентное содержание сахара,

а на оси ординат — угол вращения. Если какие-либо точки резко не совпадают с прямой, определение их повторяют. Этот график служит для определения сахара в растворе неизвестной концентрации.

Определение сахара в исследуемом растворе. Получить контрольный раствор и найти угол вращения, как описано выше. Взять среднее значение из нескольких отсчетов и по калибровочной кривой определить концентрацию раствора.

Вопросы и задачи

1. Что такое поляризованный луч и как его можно получить?
2. Чем обуславливается оптическая активность вещества?
3. От чего зависит угол вращения плоскости поляризации раствора?
4. При построении калибровочной кривой для винной кислоты получены следующие данные:

Содержание винной кислоты, %	10	20	30	40
Отсчет по шкале поляриметра	9,9	19,1	27,3	34,9

Построить калибровочную кривую и найти содержание винной кислоты, если отсчеты по шкале равны: 11,5; 24,2 и 31,3.

Глава XLVI. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 215. Основы метода

Хроматографический анализ был предложен в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом. Этот метод анализа основан на избирательной способности поглощения различных компонентов некоторыми твердыми веществами и применяется для разделения сложных смесей и близких по свойствам ионов (например, редкоземельных металлов).

Некоторые пористые вещества способны поглощать на своей поверхности жидкости или газы. Это явление называется адсорбцией, а поглотитель — адсорбентом или сорбентом. Количество поглощенного вещества зависит от структуры адсорбента, природы его и поглощаемого вещества, концентрации этого вещества и температуры. При изменении внешних условий (например, температуры) может произойти обратный процесс — десорбция, при которой адсорбированное вещество удаляется с поверхности адсорбента и снова переходит в раствор или газовую фазу.

Хроматографическое разделение смесей основано на различии адсорбционных свойств компонентов, т. е. на способности по-разному адсорбироваться при прохождении через адсорбент.

Принцип хроматографического анализа состоит в следующем. Пропускают через стеклянную трубку с адсорбентом раствор, содержащий смесь различных веществ. Трубка, наполненная адсорбентом, называется адсорбционной или поглотительной колонкой. Сначала в верхнем слое адсорбента поглощаются все адсорбирующиеся вещества. При дальнейшем прохождении через этот слой



Рис. 71. Зона хроматографической колонки

новых порций раствора более сильно адсорбирующиеся вещества вытесняют с поверхности адсорбента вещества, которые адсорбируются слабее.

Таким образом, компоненты располагаются по колонке отдельными зонами — происходит разделение компонентов. Разделение можно сделать еще более эффективным, если после анализируемого раствора пропустить через колонку растворитель (воду, бензол и т. д.). В результате по высоте колонки образуются участки (зоны), занятые отдельными компонентами (рис. 71). При полном разделении число зон соответствует числу компонентов смеси. Вследствие различной

окраски ионов или их соединений эти зоны обычно различаются по цвету. Поэтому распределение зон называют хроматограммой (от греч. хромос — цвет) или цветограммой, а поглотительную колонку — хроматографической колонкой.

Различают следующие виды хроматографического анализа: адсорбционный, осадочный, ионно-обменный, бумажный.

Адсорбционная хроматография. Метод основан на различной степени адсорбции ионов или молекул. Если адсорбируемые вещества сами не окрашены, то отдельные зоны хроматографической колонки «проявляют» реактивом, дающим с адсорбированными веществами различно окрашенные соединения. Так, если через столбик оксида алюминия, который служит адсорбентом, пропустить разбавленный раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} , то после промывания дистиллированной водой в верхней части адсорбента образуется зона, содержащая Fe^{3+} , а в нижней — зона, содержащая Cu^{2+} . Такое распределение легче обнаружить путем проявления, т. е. пропуская через колонку раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В верхней части ее получается синий осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, а в средней части — розовый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (рис. 72).

Осадочная хроматография. Метод основан на различной степени растворимости малорастворимых веществ. Общий принцип осадочной хроматографии заключается в следующем. Осадитель, способный реагировать с несколькими ионами, будучи нанесен на высокодисперсное (мелкораздробленное) вещество — адсорбент, образует осадочную хроматограмму в соответствии с различной растворимостью осадков. Расположение зон в осадочной хроматограмме определяется произведениями растворимости труднорастворимых веществ.

Пусть осадочно-хроматографическая колонка, содержащая адсорбент, смешанный с нитратом серебра, обработана раствором, содержащим ионы Cl^- , Br^- , I^- . Образуются труднорастворимые осадки AgCl , AgBr , AgI . Если концентрации ионов Cl^- , Br^- , I^- приблизительно одинаковы, то вначале в осадок выпадает соединение, произведение растворимости которого меньше, т. е. AgI , затем AgBr и, наконец, AgCl . Следовательно, в данном примере порядок

распределения зон сверху вниз таков: AgI , AgBr и AgCl . На полученную хроматограмму действуют солнечным светом. Через 5—10 мин четко выявляются три зоны: первая — желтого цвета — AgI , вторая — голубовато-серого — AgBr и третья — фиолетово-серого — AgCl .

Колонка, применяемая в осадочной хроматографии, состоит из адсорбента и осадителя. К анализу колонку готовят, растирая адсорбент с осадителем или пропитывая адсорбент раствором осадителя. Целесообразность применения тех или иных колонок устанавливают на основании опытных данных.

В качестве адсорбентов в осадочной хроматографии используются твердые, хорошо очищенные дисперсные материалы, индифферентные к осадителю, хроматографическим веществам и образующимся осадкам. Применяют силикагель, чистый оксид алюминия, гидроксид алюминия и сульфат бария. Возможно применение и других адсорбентов, например стекла, песка, гипса. Выбор адсорбента в каждом отдельном случае определяется характером веществ, участвующих в процессе. Так как при осадочной хроматографии большей частью производят визуальные наблюдения, т. е. осадки различают по внешнему виду, адсорбент должен быть бесцветным или может иметь лишь слабую окраску, не искажающую общую картину хроматографии.

Ионно-обменная хроматография. В случае электролитов происходит так называемая обменная адсорбция: ион из раствора поглощается адсорбентом, а взамен его в раствор переходит ион адсорбента; этот ион входит в состав адсорбента или содержится в нем в качестве примеси. Обменная адсорбция — перераспределение ионов между адсорбентом и раствором. Так, многие силикаты поглощают катионы из раствора и отдают ионы в раствор. Это объясняется тем, что силикат-электролит и его катион более или менее подвижен, анион же неподвижен и составляет как бы скелет адсорбента.

Адсорбенты, способные к обмену своих ионов на ионы электролита из раствора, получили название ионообменников или ионитов. Иониты, обменивающие свои катионы на катионы электролита, содержащиеся в растворе, называют катионитами; иониты, способные к обмену своих анионов на анионы электролитов, называют анионитами.

В качестве катионитов применяют алюмосиликаты: природные (цеолиты) или искусственные (пермутиты) и синтетические смолы — продукты конденсации фенолов с формальдегидом. Смолы представляют собой различного рода пластические массы и называются органолитами. Они были получены лабораторным путем Ю. Ю. Лурье.

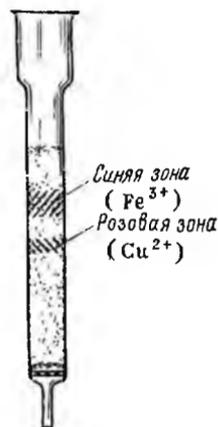


Рис. 72. Хроматограмма катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} на оксиде алюминия

Выпускаемые промышленностью органолиды известны под названием эпатитов, вофатитов и др.

Практически хроматография применяется в качественном анализе для удаления фосфат-иона при анализе первых трех аналитических групп и для отделения всех катионов, за исключением плохо адсорбируемых катионов первой группы, что требуется при анализе анионов. Наиболее перспективной для аналитической практики является возможность выделения некоторых катионов из смеси путем перевода их в анионную форму на основании амфотерности или комплексообразования этих катионов.

На подобном принципе основано хроматографическое отделение Fe^{3+} , Al^{3+} и Zn^{2+} , предложенное Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филипповой. Соответственно с положением этих элементов в периодической системе ионы цинка и алюминия имеют более кислотный характер, чем ионы Fe^{3+} ; в щелочной среде Zn^{2+} и Al^{3+} образуют анионы, а Fe^{3+} — гидроксид. Поэтому при пропускании через катионит раствора, содержащего перечисленные три катиона в кислой среде, они адсорбируются. При последующем же промывании катионита 5%-ным раствором едкого натра цинк и алюминий переходят в раствор в виде анионов, а железо остается в колонке.

В четвертой аналитической группе можно отделить висмут от меди и свинца ввиду того, что соединения висмута имеют более кислотный характер. В качестве анионообразующего элемента в комплексе с висмутом применяют иодид-ион. После поглощения на катионите всех указанных катионов колонку промывают раствором KI . Тогда ион $(\text{BiI}_4)^-$ переходит в раствор, а CuI и PbI_2 остаются в виде осадков на адсорбенте.

В пятой аналитической группе можно отделить мышьяк от сурьмы и олова, так как в 1 н. серной кислоте мышьяк находится в виде аниона, а сурьма и олово образуют катионы. При пропускании раствора, содержащего ионы пятой аналитической группы, через катионит сурьма и олово полностью поглощаются, а мышьяк остается в растворе.

§ 216. Техника хроматографических работ

Подготовка адсорбента и хроматографической колонки. Адсорбент размельчают в фарфоровой ступке на зерна такой величины, чтобы они проходили через сито с отверстиями 0,25 мм. Приготовленный адсорбент в количестве 2 г помещают в бюретку емкостью 5—10 мл или в стеклянную трубку диаметром 0,3—0,5 см, длиной 8—10 см. Перед заполнением колонки адсорбентом нижнее отверстие стеклянной трубки закрывают небольшим тампоном из стеклянной ваты, затем заполняют ее адсорбентом (рис. 73). В трубку помещают всю порцию адсорбента. Адсорбент утрамбовывают сначала постукиванием трубки о поверхность стола до прекращения усадки, а затем дополнительно уплотняют (но не очень энергично) стеклянной палочкой. После уплотнения адсорбент должен занимать половину высоты колонки.

Для получения четких зон требуется равномерное заполнение колонки адсорбентом. Не допускаются видимые глазом неоднородности адсорбента. В правильно приготовленной колонке границы окрашенных зон горизонтальны.

После заполнения хроматографической колонки адсорбентом собирают прибор (рис. 74).

Получение хроматограммы. В колонку вливают 10—15 мл исследуемого раствора. Первичная хроматограмма получается, когда верхний мениск раствора в колонке достигает верхнего уровня слоя адсорбента.

Для получения промытой хроматограммы, не дожидаясь обнажения верхнего слоя адсорбента, вливают в колонку такую же порцию дистиллированной воды.

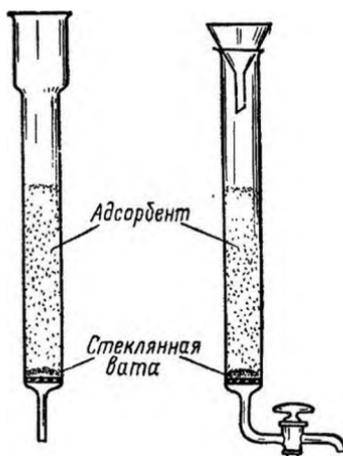


Рис. 73. Адсорбционная колонка

§ 217. Разделение иодидов серебра, свинца и ртути

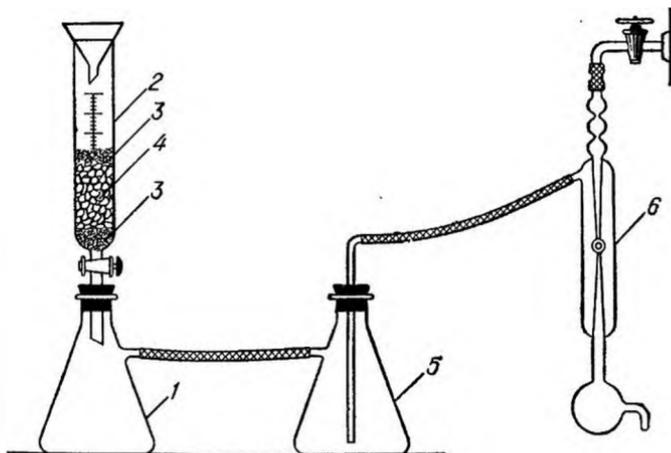
Готовят осадочно-хроматографическую смесь, в которой в качестве адсорбента применяют чистый оксид алюминия, а в качестве осадителя — иодид натрия или калия: 1 г иодида натрия или калия и 3 г оксида алюминия тщательно перемешивают в фарфоровой ступке и растирают так, чтобы вся смесь полностью просеивалась через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

Заполняют хроматографическую колонку размельченной смесью (с. 360) вофатита с AgNO_3 . Собирают прибор (рис. 74).

Для получения хроматограммы готовят следующие смеси: 2 мл

Рис. 74. Прибор для получения хроматограммы:

- 1 — колба Бунзена;
- 2 — хроматографическая колонка;
- 3 — тампон из стеклянной ваты;
- 4 — адсорбент;
- 5 — предохранительная склянка;
- 6 — водоструйный насос



1 М раствора AgNO_3 с 2 мл 0,5 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2 мл 1 М раствора AgNO_3 с 2 мл 0,5 М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 2 мл 0,5 М раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с 2 мл 0,5 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Получают хроматограмму согласно указаниям на с. 361.

Вносят описание хроматограммы в рабочую тетрадь. Хроматограмму расшифровывают в соответствии с полученными отдельными зонами (AgI — желтого цвета, PbI_2 — золотистого, HgI_2 — красного). Проверяют, правильно ли расположились зоны соответственно с произведениями растворимости указанных солей: AgI , PbI_2 , HgI_2 (с. 374).

§ 218. Отделение катионов тяжелых металлов

Ионообменной хроматографией можно отделить катионы от анионов. Ионообменной колонкой служит бюретка емкостью 5—10 мл или стеклянная трубка диаметром 0,5—0,6 см, длиной 10—12 см. Колонку заполняют вофатитом или другим подходящим катионитом. Собирают прибор (см. рис. 74). Через слой адсорбента пропускают вначале 5—10 мл дистиллированной воды, затем 5—10 мл исследуемого раствора. Колонку промывают 2—3 раза небольшими порциями (по 3—4 мл) дистиллированной воды. Фильтрат и промывные воды, не содержащие катионов тяжелых металлов, собирают в стакан или колбу и исследуют на присутствие анионов.

При пропускании исследуемого раствора через катионит происходит ионный обмен между ионом H^+ катионита или катионом, находящимся в растворе:



Катион раствора остается на катионите, а в фильтрат переходят ион водорода и анион исследуемого раствора. Через одну и ту же порцию адсорбента можно пропустить различные исследуемые растворы. После каждого фильтрования промывают колонку дистиллированной водой. Для десорбции, т. е. извлечения из катионита адсорбированных им катионов, пропускают через него соляную кислоту (1 : 3). Выделяются адсорбированные ионы и поглощаются ионы H^+ . Такой обработкой катионит регенерируется. После промывания водой катионит пригоден для нового анализа.

§ 219. Отделение фосфат-иона от катионов первых трех групп

Перед осаждением третьей аналитической группы из смеси первых трех групп необходимо удалить ион PO_4^{3-} , так как в щелочной среде он образует осадки не только с катионами третьей группы, но и с катионами второй группы и Mg^{2+} . Из-за этого они в процессе анализа могут быть потеряны.

Если пропускать раствор, содержащий катионы указанных трех групп и анион PO_4^{3-} , через катионит, содержащий ион водорода, то катионы адсорбируются на катионите, а ион водорода и анионы исследуемого раствора, в том числе и ион, переходят в раствор.

После обработки полученного катионита соляной кислотой происходит обратный процесс: ионы водорода кислоты вытесняют катионы исследуемого раствора, находящиеся на катионите. Полученный раствор, содержащий катионы первых трех аналитических групп в отсутствие ионов PO_4^{3-} , подвергают исследованию.

Ход анализа. Хроматографическую колонку заполняют вофатитом или другим адсорбентом и собирают прибор согласно указаниям на с. 360. Переводят катионит в H^+ -форму. Для этого через слой адсорбента пропускают небольшими порциями 15—20 мл 2 н. HCl . Затем катионит освобождают от избытка HCl 4-кратным промыванием дистиллированной водой, приливая каждый раз по 3—5 мл ее. Полноту промывания устанавливают по метиловому оранжевому, который не должен показывать кислую реакцию в последней порции промывных вод.

Через подготовленную таким образом колонку пропускают 5—10 мл прозрачного слабокислого исследуемого раствора. Если в нем есть осадок, то предварительно его растворяют в 2 н. HCl , которую добавляют по каплям, избегая избытка. Пропустив исследуемый раствор через катионит, промывают колонку небольшими порциями дистиллированной воды, пока промывные воды перестанут давать желтый осадок с молибденовой жидкостью (т. е. отмывают колонку от иона PO_4^{3-}). Пропускают через катионит 40—50 мл 2 н. HCl .

Фильтрат, который содержит катионы первых трех групп и не содержит фосфат-иона, помещают в фарфоровую чашку, выпаривают на асбестовой сетке (или на водяной бане) под тягой на слабом пламени до объема 3—5 мл. Полученный раствор анализируют на присутствие катионов первых трех аналитических групп в отсутствие ионов PO_4^{3-} (см. схему на с. 148).

§ 220. Бумажная хроматография

В хроматографическом анализе в качестве адсорбента часто используют фильтровальную бумагу.

Приготовление хроматографической бумаги и коллоидного раствора гидроксида алюминия. В 100 мл воды растворяют 25 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Добавляют 1 г NH_4Cl , 2 капли метилового оранжевого. Осаждают ионы Al^{3+} , прибавляя 25%-ный раствор аммиака до исчезающей желтой окраски раствора. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ отсасывают через воронку Бюхнера. Промывают его горячей водой до удаления основной массы посторонних ионов (проба фильтрата с раствором $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ должна давать только слабое помутнение или вовсе не давать мути).

Промытый осадок переносят в колбу емкостью 1 л, добавляют 350—400 мл воды и кипятят 3—4 ч, прибавляя через каждые полчаса по 3—5 капель 0,1 н. уксусной кислоты. Раствор охлаждают, осадку дают отстояться. Прозрачный раствор сливают в чистую колбу. Полученный коллоидный раствор должен иметь белую опалесценцию.

Пропитывание бумаги коллоидным раствором гидроксида алюминия. Беззольные фильтры (синяя лента) высушивают в сушильном шкафу при 80°C. Каждый высушенный фильтр (отдельно) погружают на 1—2 мин в свежеприготовленный коллоидный раствор гидроксида алюминия, затем промывают пять раз, погружая в дистиллированную воду. Фильтры раскладывают на стекле. За 48—72 ч они «дозревают» на воздухе. После этого бумага готова к употреблению.

Качество пропитки проверяют, прокаливая бумагу при 800°C. Если она хорошо пропитана, то после прокаливания остается скелет фильтра, состоящий из оксида алюминия. Масса остатка должна быть не менее 0,2—0,3% массы фильтра.

Испытание хроматографической бумаги. В центр приготовленного бумажного фильтра наносят две капли исследуемого раствора. Вторую каплю наносят только после полного впитывания первой капли. В центр пятна постепенно вливают пять капель дистиллированной воды. Фильтр слегка подсушивают и проявляют, погружая его в раствор проявителя. Снова промывают фильтр в проточной водопроводной воде. Проявленная хроматограмма состоит из ряда цветных пятен, расположенных в определенном порядке вдоль фильтра.

Упражнения

Провести хроматографическое разделение катионов: а) меди и никеля в смеси 0,1 н. раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с 0,1 н. раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (проявитель — диметилдиоксим); б) железа (III) и кобальта (II) из раствора, содержащего 0,1 н. раствор FeCl_3 , 0,1 н. раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (проявитель — ферроцианид калия).

§ 221. Анализ катионов подгруппы меди методом бумажной хроматографии

На хроматографическую бумагу наносят 1—2 капли исследуемого раствора и одну каплю свежеприготовленной смеси растворов цинхонина и иодида калия. Если в растворе есть ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и Hg^{2+} , то от прибавления реактива появляется ряд концентрических колец: первое (внутреннее, ближе к центру) — бледно-желтое — указывает на присутствие ртути, второе — оранжевое — висмута, третье — желтое — свинца и четвертое (наружное) — коричневое — меди.

Рекомендуется проделать также контрольный опыт. Для этого надо составить смесь из 0,1 н. растворов солей катионов подгруппы меди, 1—2 капли смеси нанести на хроматографическую бумагу. Пятно на бумаге высушить и обработать реактивом. Сравнить результаты контрольного и рабочего опытов. Расположение зон на хроматографической бумаге практически не зависит от того, подвергается ли анализу смесь всех катионов данной группы или только некоторых из них.

Приготовление реактива. В 100 мл воды растворяют 1 г цинхонина и 2—3 мл разбавленной HNO_3 . Смесь охлаждают и добавляют в нее 2 г KI .

П Р И Л О Ж Е Н И Я

1. Атомные массы некоторых элементов

Элемент	Атомная масса	Элемент	Атомная масса
Азот N	14,0067	Молибден Mo	95,94
Алюминий Al	26,9815	Мышьяк As	74,9216
Барий Ba	137,34	Натрий Na	22,9898
Бор B	10,811	Никель Ni	58,71
Бром Br	79,904	Олово Sn	118,69
Висмут Bi	208,980	Платина Pt	195,09
Водород H	1,00797	Ртуть Hg	200,59
Железо Fe	55,847	Свинец Pb	207,19
Золото Au	196,967	Сера S	32,064
Иод I	126,9044	Серебро Ag	107,868
Кадмий Cd	112,40	Стронций Sr	87,62
Калий K	39,102	Сурьма Sb	121,75
Кальций Ca	40,08	Углерод C	12,01115
Кислород O	15,9994	Уран U	238,03
Кобальт Co	58,9332	Фосфор P	30,9738
Кремний Si	28,086	Фтор F	18,9984
Магний Mg	24,312	Хлор Cl	35,453
Марганец Mn	54,9380	Хром Cr	51,996
Медь Cu	63,546	Цинк Zn	65,37

2. Характерные реакции на катионы и анионы

Ион	Реактив. Признаки присутствия данного иона	Страница
	Катионы	
	Первая группа	
Калий	1. В нейтральной или уксуснокислой среде — $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Желтый кристаллический осадок. 2. Окрашивание пламени — фиолетовое, видимое через кобальтовое стекло или индиговую призму	
Натрий	1. В нейтральной или уксусной среде — $\text{Mg}(\text{UO}_2)_3 \times (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_8$, или $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_8$, или $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Зеленовато-желтый кристаллический осадок. 2. В нейтральном или слабощелочном растворе — $[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Белый кристаллический осадок. 3. Окрашивание пламени — желтое	
Аммоний	1. Едкая щелочь и нагревание. Выделяется аммиак, который обнаруживают по посинению лакмусовой бумаги или по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли ртути (I). 2. Реактив Несслера. Красно-бурый осадок	

Ион	Реактив. Признаки присутствия данного иона	Страница
Магний	1. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Белый кристаллический осадок. 2. Оксихинолин в щелочной среде (pH 9,5—12,7). Зеленовато-желтый кристаллический осадок	
Вторая группа		
Барий	1. В уксуснокислой среде — K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$. Светло-желтый осадок. 2. H_2SO_4 в отсутствие Ca^{2+} . Белый осадок. 3. Насыщенный раствор CaSO_4 . Быстрое выпадение небольшого осадка. 4. Капельная реакция: родизонат натрия в нейтральном растворе дает красный осадок, который не обесцвечивается 2 н. HCl .	
Кальций	5. Окрашивание пламени — желто-зеленое 1. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в уксуснокислом растворе. Белый кристаллический осадок (в отсутствие Ba^{2+}). 2. 1 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в нейтральном растворе. Белый кристаллический осадок	
Третья группа		
Алюминий	1. Едкая щелочь в избытке, NH_4Cl (твердый) и кипячение. Белый осадок. 2. Ализарин красный S. Красный осадок или красное окрашивание. 3. Оксихинолин. Желтый осадок.	
Cr^{3+}	Окисление Cr^{3+} в хромат CrO_4^{2-} или в бихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: а) персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии AgNO_3 и HNO_3 ; б) бромной или хлорной водой в щелочном растворе; в) перекисью водорода или перекисью натрия в щелочном растворе;	
CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	г) перманганатом в кислом растворе. После окисления хрома (III) к смеси перекиси водорода, 2 н. H_2SO_4 и эфира прибавить несколько капель полученного раствора; сильно взболтать. Синее окрашивание	
Железо (III)	1. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{HCl}$. Темно-синий осадок.	
Железо (II)	2. NH_4SCN или KSCN . Кровяно-красное окрашивание	
Марганец (II)	1. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$. Фиолетово-розовое окрашивание. 2. NaBiO_3 в азотнокислом растворе. Фиолетово-розовое окрашивание	
Цинк	H_2S при pH 2,5. Белый осадок	
Четвертая группа		
Подгруппа серебра		
Серебро	Соляная кислота. Белый осадок, растворимый в аммиаке; при подкислении азотной кислотой аммиачного раствора снова выпадает белый осадок	
Ртуть (I)	1. Соляная кислота. Белый осадок, чернеющий от действия аммиака. 2. Хлорид олова (II). Черный осадок	

Ион	Реактив. Признаки присутствия данного иона	Страница
Свинец	1. Иодид калия. Желтый осадок, растворимый в горячей воде; при охлаждении снова выпадают золотисто-желтые кристаллы. 2. Серная кислота. Белый осадок, растворимый в едкой щелочи. 3. Хромат калия. Желтый осадок, растворимый в растворах едких щелочей и HNO_3	
<i>Подгруппа меди</i>		
Ртуть (II) Свинец Висмут Медь	SnCl_2 . Белый, серый или черный осадок См. выше Станнит натрия или калия. Черный осадок 1. Аммиак в избытке. Синяя интенсивная окраска раствора. 2. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{HCl}$. Красновато-коричневый осадок	
Пятая группа		
Сурьма (III)	1. H_2S в слабосолянокислом растворе. Осадок оранжевого цвета. 2. Цинк, алюминий, магний, железо и другие металлы в солянокислом растворе восстанавливают при кипячении ионы сурьмы до черных хлопьев металлической сурьмы	
Олово (II) Олово (IV)	HgCl_2 . Белый, серый или черный осадок Металлическое железо восстанавливает Sn^{4+} до Sn^{2+}	
Анионы		
Первая группа		
Cl^-	В азотнокислой среде — AgNO_3 . Белый осадок, растворимый в аммиаке и в 10%-ном растворе карбоната аммония	
Br^-	Хлорная вода окисляет бромид-ион до свободного брома, который окрашивает органический растворитель в соломенно-желтый цвет	
I^-	Хлорная вода или нитрит калия окисляет иодид-ион до свободного иода, который окрашивает крахмал в синий цвет, а органический растворитель — в красно-фиолетовый цвет	
S^{2-}	1. От разбавленных кислот выделяется газ, который окрашивает фильтровальную бумагу, смоченную раствором соли свинца, в черный, а раствором соли сурьмы — в оранжевый цвет. 2. Нитропруссид натрия в щелочном растворе. Красно-фиолетовое окрашивание	
Вторая группа		
CO_3^{2-}	От разбавленных кислот выделяется газ, который обнаруживают по помутнению известковой или баритовой воды	
BO_3^{3-}	Концентрированная H_2SO_4 и спирт при нагревании с сухой солью окрашивают пламя в зеленый цвет	
SO_4^{2-}	BaCl_2 . Белый осадок, нерастворимый в HNO_3	
SO_3^{2-}	1. Иодная вода или раствор перманганата обесцвечивается. 2. От разбавленных минеральных кислот выделяется газ, который обесцвечивает растворы KMnO_4 и иода	

Ион	Реактив. Признаки присутствия данного иона	Страница
$S_2O_3^{2-}$	1. $AgNO_3$. Белый осадок, переходящий в желтый, коричневый и черный. 2. Обесцвечивание иодной воды или раствора перманганата. 3. От разбавленных минеральных кислот выделяется осадок серы	
PO_4^{3-}	1. Магнезиальная смесь (соль магния + хлорид аммония + раствор аммиака). Белый осадок. 2. Молибдат аммония в азотнокислом растворе при нагревании. Желтый осадок	
SiO_3^{2-}	От разбавленных минеральных кислот или от хлорида аммония выделяется гель кремниевой кислоты	
Третья группа		
NO_2^-	Сульфаниловая кислота и α -нафтиламин — красное окрашивание	
NO_3^-	В отсутствие окислителей — дифениламин. Синее окрашивание	

3. Приготовление растворов кислот

Азотная HNO_3 ; конц. — 1,40, 66%*; 6 н. — 408 и 2 н. — 136 мл конц. разбавить водой до 1 л.

Серная H_2SO_4 ; конц. — 1,84, 96%; 2 н. — 945 мл воды медленно прибавить, взбалтывая, 55 мл конц.

Соляная HCl ; конц. — 1,19, 38%; 6 н. — 480 и 2 н. — 160 мл конц. разбавить водой до 1 л.

Уксусная CH_3COOH ; конц. — 1,059, 99,5%; 6 н. — 354 и 2 н. — 118 мл 80%-ного раствора разбавить водой до 1 л.

Щавелевая $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ — 126 г растворить в горячей воде, раствор охладить, разбавить водой до 1 л.

Винная $C_4H_6O_6$ — 150 г растворить в 1 л воды.

4. Приготовление растворов щелочей

Едкий натр $NaOH$; 6 н. — 240 и 2 н. — 80 г растворить в воде, разбавить до 1 л.

Едкое кали KOH ; 6 н. — 336 и 2 н. — 112 г растворить в воде, разбавить до 1 л.

Аммиак NH_3 ; конц. — 0,91, 25%; 6 н. — 450 и 2 н. — 150 мл конц. разбавить водой до 1 л.

Баритовая вода; нас. раствор — 72 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ растворить в 1 л воды.

Известковая вода; нас. раствор — 17 г $Ca(OH)_2$ растворить в 1 л воды.

5. Приготовление растворов солей для изучения катионов и анионов

Хранятся в препаративной. Каждый раствор содержит ~50 мг соответствующего иона в 1 мл. Для изучения реакций на катионы и анионы разбавить эти растворы так, чтобы в 1 мл раствора оказалось по 5 мг каждого иона, т. е.

* Первое число — плотность (г/мл).

10 мл приготовленного раствора разбавить до 100 мл. Для проведения частных реакций брать 2—3 капли разбавленного раствора, для контрольной работы — 1 мл. Количество соли, указанное в таблице, растворить в небольшом объеме растворителя и довести объем раствора этим растворителем до 1 л.

Название	Формула	Содержание в растворе, г/л	Растворитель
Первая группа катионов			
Аммония нитрат	NH_4NO_3	222	Вода
Калия нитрат	KNO_3	130	»
Магния нитрат	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	528	0,1 н. HNO_3
Вторая группа катионов			
Бария хлорид	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	Вода
Кальция нитрат	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	295	»
Третья группа катионов			
Алюминия нитрат	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	694	0,1 н. HNO_3
Железа (III) нитрат	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	362	0,1 н. HNO_3
Марганца нитрат	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	262	Вода
Хрома (III) нитрат	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	382	0,1 н. HNO_3
Цинка нитрат	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	222	Вода
Четвертая группа катионов			
<i>Подгруппа серебра</i>			
Серебра нитрат	AgNO_3	20	Вода
Свинца нитрат	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	80	»
Ртуты (I) нитрат	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50*	5 н. HNO_3
<i>Подгруппа меди</i>			
Висмута нитрат	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	115	6 н. HNO_3
Меди нитрат	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	190	0,1 н. HNO_3
Ртуты (II) нитрат	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	82	1 н. HNO_3
Пятая группа катионов			
Олова (II) хлорид	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	95**	HCl конц.
Олова (IV) хлорид	SnCl_4	10***	»
Сурьмы (III) хлорид	SbCl_3	4****	»
Сурьмы (V) хлорид	SbCl_5	6	»

* 50 г $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворить в 150 мл 5 н. HNO_3 , разбавить водой до 1 л, прибавить несколько капель металлической ртути.

** 95 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворить в 50 мл конц. HCl ; дать постоять до просветления раствора; разбавить водой до 1 л; прибавить металлическое олово.

*** 10 г SnCl_4 растворить в 600 мл конц. HCl ; прибавить 100 мл воды и отфильтровать выпавший осадок.

**** 4 г SbCl_5 растворить в 800 мл конц. HCl ; прибавить 100 мл воды.

Название	Формула	Содержание в растворе, г/л	Растворитель
Анионы			
Борат натрия	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	112	Вода
Бромид калия	KBr	74,5	»
Гидрофосфат натрия	Na_2HPO_4	49	»
Иодид калия	KI	64,9	»
Карбонат натрия	Na_2CO_3	88,5	»
Нитрат натрия	NaNO_3	68,5	»
Нитрит натрия	NaNO_2	75	»
Силикат натрия	Na_2SiO_3	61	»
Сульфат натрия	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	167,5	»
Сульфид натрия	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	376	»
Сульфит натрия	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	157,6	»
Тиосульфат натрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	111	»
Хлорид натрия	NaCl	86,6	»

-6. Реактивы для открытия катионов и анионов

Полисульфид аммония (желтый) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. 1 л раствора сульфида аммония (см. ниже) взболтать с 12 г порошкообразной серы. Выдержать до следующего дня. Фильтрованием или декантацией отделить раствор от нерастворившейся серы.

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. 50 г растворить в 100 мл горячей воды. По охлаждению отфильтровать.

Сульфид аммония (бесцветный) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 200 мл конц. раствора аммиака насытить сероводородом. Прибавить еще 200 мл конц. раствора NH_3 и разбавить водой до 1 л.

Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. 92 г мелко растертого $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ растворить в 1 л 2 н. NH_4OH .

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. 36 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворить в 1 л воды.

Роданид аммония NH_4SCN . 8 г растворить в 1 л воды.

Диметилглиоксим (реактив Чугаева). 1,2 г растворить в 100 мл 95%-ного спирта.

Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. 0,5 г растворить в 100 мл конц. H_2SO_4 .

Иодная вода. 1,3 г I_2 и 4 г KI растворить в возможно малом количестве воды. После растворения разбавить водой до 100 мл.

Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 . 22 г растворить в 1 л горячей воды. Кипятить 2 мин. Быстро охладить, прибавить 35 мл 6 н. KOH. Выдержать до следующего дня и отфильтровать.

Крахмал. 0,5 г растворимого крахмала смочить 5 мл воды. Кашицу влить в 100 мл кипящей воды. Кипятить 1—2 мин. По охлаждению прибавить 5 капель толуола.

Магнезиальная смесь $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$. 240 г NH_4NO_3 и 130 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ растворить в воде. Добавить 150 мл конц. NH_4OH . Разбавить водой до 1 л.

Молибденовая жидкость. 150 г молибдена аммония растворить в 1 л воды. Раствор непрерывно перемешивая, медленно прилить к смеси 500 мл конц. HNO_3 (пл. 1,4) и 500 мл воды, в которых растворено 300 г нитрата аммония.

Кобальтинитрит натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Свежеприготовленный раствор: 0,5 г $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в 3 мл воды.

Нитропруссид натрия 3 г растворить в 100 мл воды.

Сульфид натрия и едкий натр (смесь) $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$. 480 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 40 г NaOH растворить в 1 л воды.

Реактив Несслера. 50 г KI растворить в 50 мл воды. К раствору прибавить насыщенный раствор HgCl_2 (6 г на 100 мл воды) до появления устойчивого осадка HgI_2 . Добавить 200 мл 6 н. NaOH . Разбавить водой до 500 мл. Хранить в темной склянке.

Перекись водорода (3%) H_2O_2 . 10 мл разбавить водой до 100 мл.

Реактив Грисса (смесь растворов сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина). Приготовить два раствора: 1) 0,5 г сульфаниловой кислоты в 150 мл 2 н. уксусной кислоты; 2) 0,22 г α -нафтиламина при нагревании в 200 мл воды. К бесцветному раствору прибавить 150 мл 6 н. уксусной кислоты. Смешать оба раствора. Хранить в темном месте.

Ртуть (II) хлорид HgCl_2 . 13,6 г HgCl_2 растворить в 1 л воды.

Сероводородная вода H_2S . Вода, насыщенная сероводородом.

Хлорная вода Cl_2 . Насыщенный на холоду водный раствор хлора.

Цинкуранилацетат $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_8$. К 55 мл воды прибавить 10 г ацетата уранила, 30 г ацетата цинка и 9 мл 6 н. уксусной кислоты. Нагреть до растворения. Разбавить водой до 100 мл. Выдержать 24 ч и отфильтровать.

Ализарин красный S. 0,2 г растворить в 100 мл воды.

Формиатный буфер. 2,8 г формиата натрия растворить в 100 мл 98%-ной муравьиной кислоты.

Оксихиолин. 2,5 г растворить в 100 мл 6%-ной уксусной кислоты.

Бромная вода. К 3 мл брома прибавить 3 г NaBr . Смесь сильно взболтать. Разбавить водой до 1 л и тщательно взболтать.

Калия хромат K_2CrO_4 . 96 г растворить в 1 л воды.

Калия бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 15 г растворить в 1 л воды.

Калия перманганат KMnO_4 . 16 г растворить в 1 л горячей воды.

Калия феррицианид $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. 55 г растворить в 1 л воды.

Калия ферроцианид $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. 53 г растворить в 1 л воды.

7. Индикаторы

Индикатор	Интервал перехода pH	Окраска индикатора		Приготовление
		в кислой среде	в щелочной среде	
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	Желтая	Синяя	0,04 г в 100 мл спирта
Бромфеноловый синий	3,0—4,6	»	»	0,04 г в 100 мл спирта
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красная	Оранжевая	0,1 г в 100 мл воды
Фенолфталеин	8,2—10,0	Бесцветная	Красная	0,1 г в 50 мл спирта, разбавить 50 мл воды

8. Твердые реактивы

1. Алюминий металлический Al .
2. Алюминий оксид Al_2O_3 (для хроматографии).
3. Аммония нитрат NH_4NO_3 .
4. Аммония персульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
5. Аммония хлорид NH_4Cl .
6. Борная кислота H_3BO_3 .

7. Железа (II) сульфат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
8. Железа сульфид FeS .
9. Железо металлическое порошковое Fe.
10. Калия гидросульфат KHSO_4 .
11. Калия бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
12. Калия нитрат KNO_3 .
13. Калия фторид KF .
14. Кальция фторид CaF_2 .
15. Кремнезем SiO_2 .
16. Магний лентой Mg.
17. Натрия ацетат $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
18. Натрия гидрокарбонат NaHCO_3 .
19. Натрия висмутат NaBiO_3 .
20. Натрия карбонат (безводный) Na_2CO_3 .
21. Натрия перекись Na_2O_2 .
22. Натрия сульфит $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
23. Натрия тетраборат (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
24. Натрия фторид NaF .
25. Оловянная фольга Sn.
26. Свинца диоксид PbO_2 .
27. Цинк гранулированный Zn.

9. Константы диссоциации слабых электролитов

Электролит	Константа диссоциации (при 25°C)	$\text{p}K = -\lg K$
Раствор аммиака NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-9}$	4,74
Азотистая HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Сернистая H_2SO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	$\text{p}K_1 = 1,89$ $\text{p}K_2 = 7,20$
Сероводородная H_2S	$K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{p}K_1 = 7,05$ $\text{p}K_2 = 12,90$
Синильная HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Угольная H_2CO_3	$K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$	$\text{p}K_1 = 6,35$ $\text{p}K_2 = 10,32$
Фосфорная H_3PO_4	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$	$\text{p}K_1 = 2,12$ $\text{p}K_2 = 7,21$ $\text{p}K_3 = 12,36$
Винная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$	$\text{p}K_1 = 3,04$ $\text{p}K_2 = 4,37$
Муравьиная HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
Щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	$\text{p}K_1 = 1,25$ $\text{p}K_2 = 4,27$

10. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Формула иона	Уравнение диссоциации иона	Константа нестойкости
$[AlF_6]^{3-}$	$\{AlF_6\}^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$	$2 \cdot 10^{-24}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$\{Fe(CN)_6\}^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$\{Fe(CN)_6\}^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$\{Zn(NH_3)_4\}^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$\{Co(NH_3)_6\}^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$\{Co(NH_3)_6\}^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$6 \cdot 10^{-36}$
$[Co(CN)_4]^{2-}$	$\{Co(CN)_4\}^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 4CN^-$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$\{Ni(NH_3)_6\}^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 6NH_3$	$6 \cdot 10^{-9}$
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$\{Ni(CN)_4\}^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^-$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$\{Cu(NH_3)_4\}^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$\{Cu(CN)_4\}^{3-} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^-$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$\{Cd(NH_3)_4\}^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$\{Cd(CN)_4\}^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[AgCl_2]^-$	$\{AgCl_2\}^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2Cl^-$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$\{Ag(NH_3)_2\}^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(S_2O_3)]^-$	$\{Ag(S_2O_3)\}^- \rightleftharpoons Ag^+ + S_2O_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$\{Ag(CN)_2\}^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[HgCl_4]^{2-}$	$\{HgCl_4\}^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Cl^-$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[HgBr_4]^{2-}$	$\{HgBr_4\}^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Br^-$	$2,2 \cdot 10^{-22}$
$[HgI_4]^{2-}$	$\{HgI_4\}^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4I^-$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$\{Hg(SCN)_4\}^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4SCN^-$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[SnCl_6]^{2-}$	$\{SnCl_6\}^{2-} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 6Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$[PbI_3]^-$	$\{PbI_3\}^- \rightleftharpoons PbI_2 + I^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
H_2O	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$1,8 \cdot 10^{-14}$

11. Произведение растворимости (ПР) малорастворимых веществ (при комнатной температуре)

Вещество	Молекулярная масса	ПР	Вещество	Молекулярная масса	ПР
AgBr	187,78	$5,3 \cdot 10^{-13}$	HgS	232,65	$4 \cdot 10^{-53}$
AgCl	143,32	$1,78 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	84,32	$4 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CrO ₄	331,73	$1,1 \cdot 10^{-12}$	MgNH ₄ PO ₄	137,34	$2,5 \cdot 10^{-13}$
AgI	234,77	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Mg(OH) ₂	58,33	$6 \cdot 10^{-10}$
BaCO ₃	197,35	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MnS	84,002	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaC ₂ O ₄	225,36	$1,7 \cdot 10^{-7}$	NiS	90,77	$1,0 \cdot 10^{-24}$
BaCrO ₄	253,33	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	273,10	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	233,40	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCrO ₄	323,18	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaCO ₃	100,09	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	461,00	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	128,10	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	811,58	$7,9 \cdot 10^{-48}$
CaSO ₄	136,14	$2,5 \cdot 10^{-5}$	PbS	239,25	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CdS	145,46	$7,9 \cdot 10^{-27}$	PbSO ₄	303,25	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CuS	95,60	$6,3 \cdot 10^{-36}$	SrC ₂ O ₄	175,64	$5,6 \cdot 10^{-8}$
Fe(OH) ₂	89,87	$1 \cdot 10^{-15}$	SrCO ₃	147,63	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Fe(OH) ₃	106,87	$3,2 \cdot 10^{-38}$	SnSO ₄	183,68	$3,2 \cdot 10^{-7}$
FeS	87,91	$3,2 \cdot 10^{-18}$	Zn(OH) ₂	99,38	$7,1 \cdot 10^{-18}$
Fe ₂ S ₃	207,90	$1 \cdot 10^{-88}$	ZnS	97,43	$1,6 \cdot 10^{-24}$

12. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы окислителей и восстановителей

Начальное состояние	Конечное состояние	Электронно-ионное уравнение	Окислительно-восстановительный потенциал
Cl_2	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
Br_2	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,09
I_2	2I^-	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,54
NO_3^-	NO_2	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
NO_3^-	NO	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
H_2O_2	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
MnO_4^- (в кислой среде)	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
MnO_4^- (в нейтральной среде)	MnO_2	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (в кислой среде)	2Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
CrO_4^{2-} (в щелочной среде)	CrO_2^-	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{CrO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,13
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,0
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	+0,14
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2S	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,15
AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,56
PbO_2	Pb^{2+}	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15

13. Плотность растворов сильных кислот, щелочей и аммиака при 20°C, г/см³

Процентная концентрация	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH (15°C)	NaOH	NH ₃
2	1,012	1,009	1,008	1,016	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,033	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,082	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,196	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	—
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	—
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	—
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	—
40	1,303	1,246	1,198	1,411	1,430	—
42	1,321	1,259	—	1,437	1,449	—
44	1,338	1,272	—	1,460	1,469	—
46	1,357	1,285	—	1,485	1,487	—
48	1,376	1,298	—	1,511	1,507	—
50	1,395	1,310	—	1,538	1,525	—
52	1,415	1,322	—	1,564	—	—
54	1,435	1,334	—	1,590	—	—
56	1,455	1,345	—	1,616	—	—
58	1,477	1,356	—	—	—	—
60	1,498	1,367	—	—	—	—
62	1,520	1,377	—	—	—	—
64	1,542	1,387	—	—	—	—
66	1,565	1,396	—	—	—	—
68	1,587	1,405	—	—	—	—
70	1,611	1,413	—	—	—	—
72	1,634	1,422	—	—	—	—
74	1,657	1,430	—	—	—	—
76	1,681	1,438	—	—	—	—
78	1,704	1,445	—	—	—	—
80	1,727	1,452	—	—	—	—
82	1,749	1,459	—	—	—	—
84	1,769	1,466	—	—	—	—
86	1,787	1,472	—	—	—	—
88	1,802	1,477	—	—	—	—
90	1,814	1,483	—	—	—	—
92	1,824	1,487	—	—	—	—
94	1,8312	1,491	—	—	—	—
96	1,8355	1,495	—	—	—	—
98	1,8365	1,501	—	—	—	—
100	1,8305	1,513	—	—	—	—

14. Логарифмы

Числа											Пропорциональные части								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	16	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0931	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2501	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	6	7	8	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	8
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

Число										Пропорциональные части									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9470	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	4	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	4	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	4	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	4	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	4	3	4

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
§ 1. Аналитическая химия, ее задачи и значение	4
§ 2. Краткая история развития аналитической химии	5
Глава I. Строение атома и молекул	8
§ 3. Введение	8
§ 4. Строение атома и периодическая система элементов	9
§ 5. Размещение электронов по энергетическим уровням и подуровням	12
§ 6. Электронные формулы атомов и схемы	13
§ 7. Химическая связь и строение молекул	14
Часть первая	
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	
Глава II. Понятие о концентрации растворов. Способы выражения концентрации	18
§ 8. Общие понятия о растворах и растворимости	18
§ 9. Способы выражения концентрации растворов	22
Глава III. Закон действия масс. Химическое равновесие	27
§ 10. Общие понятия о скорости химических реакций	27
§ 11. Закон действия масс	28
§ 12. Химическое равновесие. Константа химического равновесия	29
§ 13. Применение закона действия масс в аналитической химии	33
Глава IV. Теория электролитической диссоциации	34
§ 14. Электролитическая диссоциация	34
§ 15. Диссоциация кислот, оснований и солей	36
§ 16. Степень диссоциации	38
§ 17. Классификация электролитов по степени диссоциации	39
§ 18. Факторы, влияющие на степень диссоциации слабых электролитов	39
§ 19. Константа диссоциации	41
§ 20. Сильные электролиты и их активность	42
Глава V. Химические реакции в водных растворах	45
§ 21. Ионные реакции	45
§ 22. Направление химических реакций в водных растворах	46
Глава VI. Химические методы качественного анализа. Чувствительность и специфичность реакции	48
§ 23. Химические методы анализа	48
§ 24. Чувствительность реакций	50
§ 25. Специфичность реакций	51
Глава VII. Аппаратура и техника аналитических работ	51
§ 26. Посуда и оборудование для полумикроанализа	51

§ 27. Очистка химической посуды	56
§ 28. Правила работы в лаборатории и ведение лабораторного журнала	57
§ 29. Техника аналитических работ	58
Глава VIII. Первая помощь при несчастных случаях, ликвидация пожара	62
Глава IX. Периодическая система Д. И. Менделеева как основа аналитической классификации ионов	63
Первая группа катионов	66
Глава X. Реакции и ход анализа катионов первой группы: (K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+})	66
§ 30. Характеристика группы	66
§ 31. Порядок выполнения и оформления работ при изучении катионов первой группы	67
§ 32. Характерные реакции на ион калия	67
§ 33. Характерные реакции на ион натрия	69
§ 34. Характерные реакции на ион аммония	70
§ 35. Реакции на ион магния	71
§ 36. Анализ смеси катионов первой группы	74
Вторая группа катионов	76
Глава XI. Произведение растворимости	76
§ 37. Понятие о произведении растворимости	76
§ 38. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита по его растворимости	78
§ 39. Вычисление растворимости электролита в воде по известному произведению растворимости	79
§ 40. Влияние одноименных ионов на растворимость малорастворимого электролита	80
§ 41. Солевой эффект	81
§ 42. Зависимость растворимости осадка от концентрации ионов водорода, температуры и природы растворителя	82
§ 43. Дробное осаждение	83
Глава XII. Реакции и ход анализа катионов второй группы (Ba^{2+}, Ca^{2+})	86
§ 44. Характеристика группы	86
§ 45. Реактивы, используемые для открытия катионов второй группы	86
§ 46. Реакции катионов второй группы (Ba^{2+} , Ca^{2+})	87
§ 47. Анализ смеси катионов первой и второй групп в отсутствие сульфатов	92
Третья группа катионов	96
Глава XIII. Концентрация ионов водорода в воде и водных растворах кислот и щелочей	96
§ 48. Диссоциация воды	96
§ 49. Водородный и гидроксильный показатели	98
§ 50. Концентрация ионов водорода в водных растворах кислот и щелочей	100
§ 51. Определение pH раствора в ходе анализа	104
§ 52. Буферные растворы	105
Глава XIV. Гидролиз	109
§ 53. Типы гидролиза солей	109
§ 54. Степень гидролиза	112
§ 55. Смещение равновесия гидролиза	113

Глава XV. Окислительно-восстановительные реакции	114
§ 56. Степень окисления, или окисленность, элемента	114
§ 57. Реакции окисления — восстановления в химическом анализе	115
§ 58. Окислительно-восстановительный потенциал	116
§ 59. Важнейшие сильные окислители	118
§ 60. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	121
Глава XVI. Коллоидные растворы	125
§ 61. Понятие о коллоидных растворах	125
§ 62. Использование коллоидных свойств при химическом анализе	128
Глава XVII. Комплексные соединения	129
§ 63. Комплексные соединения и ионы	129
§ 64. Устойчивость комплексов	130
§ 65. Влияние комплексообразования на растворимость осадков. Аналитическая маскировка ионов	131
§ 66. Органические реактивы в аналитической химии	132
Глава XVIII. Реакции и ход анализа катионов третьей группы (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+})	134
§ 67. Характеристика группы	134
§ 68. Групповой реактив катионов третьей группы	134
§ 69. Общие реакции катионов третьей группы	135
§ 70. Алюминий. Характерные реакции на ион Al^{3+}	139
§ 71. Хром. Характерные реакции на ионы Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ и CrO_4^{2-}	140
§ 72. Железо. Характерные реакции на ионы Fe^{3+} , Fe^{2+}	143
§ 73. Марганец. Характерные реакции на ион Mn^{2+}	144
§ 74. Цинк. Характерные реакции на ион Zn^{2+}	145
§ 75. Ускоренный метод анализа смеси катионов третьей аналитической группы	148
§ 76. Систематический анализ смеси катионов первой, второй и третьей групп в отсутствие фосфат- и сульфат-ионов	148
Четвертая группа катионов	155
Глава XIX. Реакции и ход анализа катионов четвертой группы (Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+})	155
§ 77. Характеристика группы	155
§ 78. Подгруппа серебра (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+})	155
§ 79. Общие реакции катионов подгруппы серебра	155
§ 80. Серебро. Характерные реакции на ион Ag^+	158
§ 81. Ртуть. Характерные реакции на ион Hg_2^{2+}	159
§ 82. Свинец. Характерные реакции на ион Pb^{2+}	159
§ 83. Анализ смеси катионов подгруппы серебра четвертой группы	161
§ 84. Подгруппа меди (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+})	163
§ 85. Общие реакции катионов подгруппы меди	164
§ 86. Характерная реакция на ион Hg^{2+}	167
§ 87. Медь. Характерные реакции на ион Cu^{2+}	167
§ 88. Висмут. Характерная реакция на ион Bi^{3+}	168
§ 89. Теория осаждения сульфидов катионов третьей и четвертой групп	169
§ 90. Анализ смеси катионов первой, второй, третьей и четвертой групп в отсутствие сульфатов щелочноземельных металлов	170
Анионы	175
Глава XX. Аналитическая классификация анионов	175
Глава XXI. Первая группа анионов (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-})	175
§ 91. Реакции анионов первой группы	175
§ 92. Характерная реакция на ион Cl^-	176

§ 93. Характерная реакция на ион Br^-	177
§ 94. Характерные реакции на ион I^-	177
§ 95. Характерные реакции на ион S^{2-}	178
§ 96. Анализ смеси анионов первой группы	179
Глава XXII. Вторая группа анионов (CO_3^{2-}, BO_2^-, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, SiO_3^{2-})	181
§ 97. Общие реакции анионов второй группы	181
§ 98. Характерная реакция на ион CO_3^{2-}	182
§ 99. Характерная реакция на ионы BO_2^-	183
§ 100. Характерная реакция на ион SO_4^{2-}	184
§ 101. Характерные реакции на ион SO_3^{2-}	184
§ 102. Характерные реакции на ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	185
§ 103. Характерные реакции на ион PO_4^{3-}	186
§ 104. Характерные реакции на ион SiO_3^{2-}	187
§ 105. Анализ смеси анионов второй группы	189
Глава XXIII. Третья группа анионов (NO_3^-, NO_2^-)	190
§ 106. Характерные реакции на ионы NO_3^- , NO_2^-	190
§ 107. Анализ смеси анионов третьей группы	191
Глава XXIV. Систематический анализ смеси анионов	192
§ 108. Предварительные испытания	192
§ 109. Открытие анионов	193
Глава XXV. Анализ неорганического вещества	194
§ 110. Анализ раствора	194
§ 111. Анализ твердого вещества (неметалла)	199

Часть вторая
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Глава XXVI. Понятие о количественном анализе	202
§ 112. Ошибки в количественном анализе	203
Гравиметрический (весовой) анализ	206
Глава XXVII. Сущность гравиметрического анализа	206
Глава XXVIII. Аналитические весы и взвешивание на них	207
Глава XXIX. Демпферные весы и взвешивание на них	215
Глава XXX. Посуда и оборудование для гравиметрического анализа	217
Глава XXXI. Техника выполнения операций в гравиметрическом анализе	222
§ 113. Отбор средней пробы	223
§ 114. Растворение исследуемой пробы	224
§ 115. Осаждение	225
§ 116. Фильтрование и промывание осадка	225
§ 117. Прокаливание осадка	229
§ 118. Фильтрование через тигли или воронки с пористым дном	231
Глава XXXII. Вычисления в гравиметрическом анализе	233
§ 119. Расчет навески	233
§ 120. Взятие навески	233
§ 121. Расчет количества осадителя	234
§ 122. Вычисление процентного содержания вещества в образце	235

Глава XXXIII. Примеры гравиметрического метода анализа	237
§ 123. Определение кристаллизационной воды в кристаллическом хлориде бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)	237
§ 124. Определение влажности	239
§ 125. Определение содержания золы	239
§ 126. Определение бария в кристаллическом хлориде бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)	240
§ 127. Определение магния в кристаллическом сульфате магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	242
§ 128. Определение железа в железной проволоке	245
Титриметрический (объемный) анализ	247
Глава XXXIV. Сущность титриметрического анализа	247
Глава XXXV. Мерная посуда	248
§ 129. Проверка емкости измерительной посуды	251
Глава XXXVI. Вычисления в титриметрическом анализе	254
§ 130. Грамм-эквивалент	254
§ 131. Нормальные и молярные растворы	255
§ 132. Титр раствора	256
§ 133. Титрованные растворы	257
§ 134. Титрование и индикаторы	258
§ 135. Вычисления в титриметрическом анализе	261
Глава XXXVII. Титрованные растворы	263
§ 136. Приготовление стандартных растворов	263
§ 137. Приготовление стандартного раствора из фиксаля	266
§ 138. Разбавление растворов	267
Методы титриметрического анализа	269
Глава XXXVIII. Метод нейтрализации	269
§ 139. Сущность метода нейтрализации	269
§ 140. Индикаторы, используемые в методе нейтрализации	269
§ 141. Интервал перехода окраски индикатора и показатель титрования	272
§ 142. Кривые титрования по методу нейтрализации	274
§ 143. Выбор индикатора	279
Глава XXXIX. Примеры титрования методом нейтрализации	282
§ 144. Приготовление стандартных растворов кислот и щелочей	282
§ 145. Перекристаллизация тетрабората натрия (буры)	284
§ 146. Получение х. ч. карбоната натрия (безводной соды)	285
§ 147. Определение нормальности соляной кислоты	286
§ 148. Определение нормальности щелочи	289
§ 149. Определение процентного содержания H_2SO_4 в технической серной кислоте	290
§ 150. Определение процентного содержания едких щелочей и карбонатов щелочных металлов, одновременно присутствующих в растворе	292
§ 151. Определение аммиака в водном растворе	294
§ 152. Определение аммонийных солей или аммиака в аммонийных солях	295
§ 153. Определение карбонатной жесткости воды	298
Глава XL. Оксидиметрия	299
§ 154. Грамм-эквивалент окислителей и восстановителей	299
Перманганометрия	299
§ 155. Приготовление стандартного раствора перманганата	300

§ 156. Определение нормальности и титра стандартного раствора перманганата	301
§ 157. Определение процентного содержания железа (II)	303
§ 158. Определение процентного содержания хрома в бихромате калия	304
Иодометрия	306
§ 159. Основы метода	306
§ 160. Количественное определение окислителей	306
§ 161. Количественное определение восстановителей	308
§ 162. Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия и крахмала	309
§ 163. Определение нормальности и титра стандартного раствора тиосульфата натрия по х. ч. бихромату калия	310
§ 164. Определение нормальности раствора тиосульфата натрия по титрованному раствору перманганата	311
§ 165. Очистка иода	311
§ 166. Приготовление стандартного раствора иода	312
§ 167. Определение нормальности раствора иода по титрованному раствору тиосульфата	312
§ 168. Определение процентного содержания сульфида калия или сульфида натрия в техническом сульфиде	313
§ 169. Определение процентного содержания нитрита	314
Глава XLI. Метод осаждения	315
§ 170. Сущность метода	315
Аргентометрия (метод Мора)	315
§ 171. Основы метода	315
§ 172. Приготовление стандартного раствора нитрата серебра и раствора индикатора (хромата калия)	316
§ 173. Определение нормальности и титра раствора нитрата серебра по хлориду натрия	316
§ 174. Определение процентного содержания хлоридов	317
Роданометрия (метод Фольгарда)	318
§ 175. Основы метода	318
§ 176. Определение процентного содержания солей серебра, роданидов и хлоридов	319
§ 177. Приготовление стандартного раствора роданида и раствора железоаммонийных квасцов	319
§ 178. Определение нормальности и титра стандартного раствора роданида по титрованному раствору нитрата серебра	320
§ 179. Определение процентного содержания хлорида натрия в техническом едком натре	320
Глава XLII. Метод комплексонометрии	321
§ 180. Основы метода	321
§ 181. Приготовление стандартного раствора трилона Б	322
§ 182. Приготовление стандартных растворов индикатора эриохрома черного Т и аммиачной буферной смеси	323
§ 183. Определение нормальности трилона Б по сульфату магния	323
§ 184. Определение кальция в кальците	324
§ 185. Определение общей жесткости воды	325

Часть третья

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Глава XLIII. Колориметрический метод анализа	326
§ 186. Характеристика метода	326
§ 187. Основной закон поглощения света	327
§ 188. Измерение интенсивности окраски растворов	328
§ 189. Метод стандартных серий	328

§ 190. Определение содержания меди в растворе сульфата меди методом стандартных серий	329
§ 191. Метод уравнивания интенсивности окраски растворов	330
§ 192. Правила работы с колориметрами	331
§ 193. Колориметр Дюбоска	332
§ 194. Колориметрическое определение железа в воде	333
§ 195. Светофильтры	335
§ 196. Колориметр КОЛ-1М	335
§ 197. Фотоколориметры	339
§ 198. Фотозлектрический колориметр ФЭК-М	340
§ 199. Определение меди с помощью фотозлектроколориметра ФЭК-М	340
Глава XLIV. Рефрактометрический метод анализа	342
§ 200. Характеристика метода	342
§ 201. Показатель преломления	342
§ 202. Мольная и удельная рефракции	344
§ 203. Измерение показателя преломления методом предельного угла	345
§ 204. Рефрактометр РДУ	346
§ 205. Установка нулевой точки прибора	347
§ 206. Определение показателя преломления жидкости	348
§ 207. Определение плотности жидкости	349
§ 208. Определение показателей преломления бензола и ацетона	349
§ 209. Определение концентрации спирта в растворе	350
§ 210. Определение процентного содержания глюкозы	350
Глава XLV. Поляриметрический метод анализа	351
§ 211. Теория поляриметрического метода	351
§ 212. Методика работы с поляриметром	354
§ 213. Определение угла вращения плоскости поляризации оптически активных веществ	355
§ 214. Определение концентрации сахара в растворе	356
Глава XLVI. Хроматографический метод анализа	357
§ 215. Основы метода	357
§ 216. Техника хроматографических работ	360
§ 217. Разделение иодидов серебра, свинца и ртути	362
§ 218. Отделение катионов тяжелых металлов	362
§ 219. Отделение фосфат-иона от катионов первых трех групп	363
§ 220. Бумажная хроматография	363
§ 221. Анализ катионов подгруппы меди методом бумажной хроматографии	364

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Атомные массы некоторых элементов	365
2. Характерные реакции на катионы и анионы	365
3. Приготовление растворов кислот	368
4. Приготовление растворов щелочей	368
5. Приготовление растворов солей для изучения катионов и анионов	368
6. Реактивы для открытия катионов и анионов	370
7. Индикаторы	371
8. Твердые реактивы	371
9. Константы диссоциации слабых электролитов	372
10. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов	373
11. Произведение растворимости (ПР) малорастворимых веществ (при комнатной температуре)	373
12. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы окислителей и восстановителей	374
13. Плотность растворов сильных кислот, щелочей и аммиака при 20°C, г/см ³	375
14. Логарифмы	376

Концентрация ионов водорода в водных растворах кислот, оснований и гидролизующихся солей

Раствор	Формула для вычисления концентрации иона водорода или гидроксид-иона в водном растворе*	Пример
Сильная кислота разбавленная (например, HCl)	$[H^+] = C_{\text{кисл.}}$ $pH = -\lg C_{\text{кисл.}} = pC_{\text{кисл.}}$	$C_{\text{HCl}} = 0,1,$ $[H^+] = 0,1 = 10^{-1}, \quad pH = 1$
Сильная щелочь разбавленная (например, NaOH)	$[OH^-] = C_{\text{осн.}}$ $pOH = -\lg C_{\text{осн.}} = pC_{\text{осн.}}$	$C_{\text{NaOH}} = 0,1, \quad [OH^-] = 10^{-1},$ $pOH = 1, \quad pH = 14 - 1 = 13$
Слабая кислота (например, CH ₃ COOH)	$H^+ = \sqrt{K_{\text{кисл.}} C_{\text{кисл.}}}$ $pH = \frac{pK_{\text{кисл.}} - \lg C_{\text{кисл.}}}{2}$	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 = 10^{-1},$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5},$ $[H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} =$ $= 1,36 \cdot 10^{-3}, \quad pH = 3 - \lg 1,36 =$ $= 3 - 0,13 = 2,87$
Слабая щелочь (например, NH ₄ OH)	$[OH^-] = \sqrt{K_{\text{осн.}} C_{\text{осн.}}}$ $pOH = \frac{pK_{\text{осн.}} - \lg C_{\text{осн.}}}{2}$	$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,02 = 2 \cdot 10^{-2},$ $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad [OH^-] =$ $= \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} =$ $= \sqrt{3,6 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{36 \cdot 10^{-8}} =$ $= 6 \cdot 10^{-4}, \quad pOH = 4 - 0,78 =$ $= 3,22,$ $pH = 14 - 3,22 = 10,78$
Слабая кислота в присутствии ее соли (например, CH ₃ COOH + CH ₃ COONa)	$[H^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$ $pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2;$ $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1,$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5},$ $[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2}{0,1} = 1,8 \times$ $\times 10^{-5} \cdot 2 = 3,6 \cdot 10^{-5},$ $pH = 5 - \lg 3,6 = 4,44$
Слабая щелочь в присутствии ее соли (например, NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	$[OH^-] = K_{\text{осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$ $pOH = pK_{\text{осн.}} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}}$	$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,4,$ $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1,$ $[OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,4}{0,1} = 1,8 \times$ $\times 10^{-5} \cdot 4 = 7,2 \cdot 10^{-5},$ $pOH = 5 - \lg 7,2 = 4,14,$ $pH = 14 - 4,14 = 9,86$

Раствор	Формула для вычисления концентрации иона водорода или гидроксидла в водном растворе*	Пример
Соль слабой кислоты и сильной щелочи (например, CH_3COONa)	$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$	$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1,$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14},$ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1} =$ $= 1,8 \cdot 10^{-19} = 1,35 \cdot 10^{-9}$ $\text{pH} = 9 - \lg 1,35 = 8,87$
Соль слабого основания и сильной кислоты (например, NH_4Cl)	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}}}}$ $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1,$ $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,8 \cdot 10^{-5}}} =$ $= \frac{10^{-9}}{1,35} = 7,4 \cdot 10^{-6},$ $\text{pH} = 6 - \lg 7,4 = 5,13$
Соль слабой двухосновной кислоты (например, Na_2CO_3)	$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{кисл}}^*}{C_{\text{соли}}}$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}}^* + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1,$ $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^* = 6 \cdot 10^{-11},$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \cdot 6 \cdot 10^{-11}}{0,1} =$ $[\text{H}^+] = \sqrt{6 \cdot 10^{-24}} =$ $= 2,4 \cdot 10^{-12},$ $\text{pH} = 12 - \lg 4,2 = 11,62$
Кислая соль слабой двухосновной кислоты (например, NaHCO_3)	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{кисл}}^* K_{\text{кисл}}}{\text{p}K_{\text{кисл}}^* + \text{p}K_{\text{кисл}}}}$ $\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{кисл}}^* + \text{p}K_{\text{кисл}}}{2}$	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 3 \cdot 10^{-7},$ $K_{\text{HCO}_3}^* = 6 \cdot 10^{-11},$ $[\text{H}^+] = \sqrt{18 \cdot 10^{-18}} =$ $= 4,2 \cdot 10^{-9},$ $\text{pH} = 9 \lg 4,2 = 8,38$

* Принятые обозначения: $K_{\text{кисл}}$ и $K_{\text{осн}}$ — константы диссоциации кислоты и щелочи; $\text{p}K_{\text{кисл}}$ и $\text{p}K_{\text{осн}}$ — отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты и щелочи; $K_{\text{кисл}}^*$ и $K_{\text{кисл}}$ — соответственно первая и вторая константы диссоциации; $C_{\text{кисл}}$, $C_{\text{осн}}$, $C_{\text{соли}}$ — концентрации кислоты, щелочи и соли.

Рассмотрим простейший случай, когда индикатор — слабая кислота. Обозначим ее через HInd . Такой индикатор распадается на ионы по уравнению



С. А. ШАПИРО • М. А. ШАПИРО

АНАЛИТИЧЕСКАЯ

ХИМИЯ



УЧЕБНИК
ДЛЯ
ТЕХНИКУМОВ