

П. И. ВОСКРЕСЕНСКИЙ
А. М. НЕЙМАРК

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА



П. И. Воскресенский, А. М. Неймарк

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Учебное пособие
по факультативному курсу
для учащихся IX — X классов*

*Допущено
Министерством просвещения РСФСР*

ИЗДАНИЕ 2-е, ИСПРАВЛЕННОЕ

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ»
1972

Воскресенский П. И. и Неймарк А. М.
В 76 Основы химического анализа. Учеб. пособие
по факультативному курсу для учащихся IX—X кл.
Изд. 2-е. М., «Просвещение», 1972.
192 с. с илл.

Учебное пособие для учащихся 9—10 классов (факультативный курс) написано в соответствии с программой, утвержденной Министерством просвещения СССР. Оно включает три раздела: техника лабораторных работ, качественный анализ и количественный анализ. При изучении техники лабораторных работ главное место отводится практическим занятиям; качественный анализ рекомендуется проводить наиболее экономным полумикрометодом. В конце каждого раздела даны контрольные вопросы.

ВВЕДЕНИЕ

ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия — наука о методах определения состава веществ. Она включает теорию и практику химического анализа. Аналитическая химия связана со смежными науками (физикой, геохимией, геологией, металлургией, биохимией и др.) и влияет на их развитие. С ее помощью определен возраст окаменелостей, горных пород, оценены запасы многих полезных ископаемых и распространённость химических элементов в земной коре, выявлены и изучены природные источники сырья.

В промышленности (при этом не только в химической) методами аналитической химии контролируют состав исходного сырья, полупродуктов и готовой продукции. Геолога интересует анализ руд и минералов, медицинских работников — клинические анализы, работников аптеки — анализы лекарственных препаратов, сталеваров — анализ стали. В сельском хозяйстве анализируют почвы, удобрения, химические средства борьбы с вредителями культурных растений, продуктов растениеводства и животноводства и др. Всего и не перечтешь. Однако при всем разнообразии объектов анализ веществ делится на две стадии: качественный анализ и количественный анализ. Задача качественного анализа — обнаружение химических элементов или ионов, входящих в состав анализируемого вещества. Количественный анализ устанавливает количественные соотношения химических элементов в составе данного соединения или смеси веществ.

Качественный анализ предшествует количественному анализу, так как результаты качественного анализа позволяют сделать правильный выбор методов количественного определения.

Методы принято подразделять на химические, физические и физико-химические. Химические методы основаны на химических реакциях. Эти методы считаются классическими. Однако в настоящее время они по своей точности и скорости не всегда удовлетворяют современным требованиям и поэтому ведется непрерывное их совершенствование.

Исключительно большое значение приобрели физико-химические и физические методы анализа. Они основаны на зависимости свойств вещества от его состава и позволяют, измерив какое-то свойство, узнать состав анализируемого вещества. Эти методы анализа называют также инструментальными, так как для проведения их применяют специальные приборы, которые часто позволяют автоматизировать процесс определения. Их используют для непрерывного контроля многих производств.

Для современной аналитической химии характерны три основные черты:

- 1) широкое внедрение новых физических и физико-химических методов анализа;
- 2) все большее расширение числа определяемых элементов (редких и рассеянных);
- 3) повышение чувствительности методов и определение ультрамалых количеств примесей в высокочистых веществах.

Вопросы

1. Что изучает аналитическая химия и как она связана с промышленностью и сельским хозяйством?
2. В чем заключается задача качественного и количественного анализа?
3. Какие существуют методы аналитической химии?
4. Какие черты характерны для современной аналитической химии?

Глава I

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Техника лабораторных работ является первым разделом основ химического анализа. Для того чтобы научиться правильно работать в химической лаборатории или правильно поставить любой химический опыт, надо овладеть навыками выполнения операций, уметь пользоваться химическими реактивами, химической посудой и лабораторным оборудованием.

Для проведения любой операции следует применять такие приемы, которые позволяют выполнить задание наиболее простым и легким путем, быстро и наиболее эффективно. Именно поэтому Д. И. Менделеев назвал технику лабораторных работ «мастерством предмета».

ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

Все работы по основам химического анализа проводят в специально оборудованном помещении, которое имеет минимум две комнаты: весовую и аналитическую. В весовой комнате на металлических кронштейнах укреплен прочная полка с установленными на ней весами и разновесами.

В аналитической лаборатории находятся специальные столы, называемые лабораторными. К ним подведены водопроводная вода, газ и электричество. На лабораторном столе укрепляют полки для химических реактивов. Сбоку стола имеются раковины и над ними полки для бутылей с дистиллированной водой.

На отдельном маленьком столике устанавливают электрический дистиллятор, позволяющий получать дистиллированную воду в необходимом количестве. В аналитической

лаборатории имеется также вытяжной шкаф, в котором ведут работы с вредными и дурнопахнущими веществами, иногда вытяжную систему устраивают и над столами. В специальных шкафах размещают химические реактивы, посуду, приборы и другое оборудование. Некоторые химические реактивы хранят в нижней части вытяжного шкафа. В лаборатории имеются различные нагревательные приборы (газовые горелки, сушильные шкафы, муфельная печь).

К работающим в лаборатории предъявляется ряд требований. Необходимо соблюдать чистоту и аккуратность. Работать в чистом халате, лучше белом, иметь полотенце для рук и тряпку для стола. Поверхность лабораторного стола должна быть всегда чистой и сухой, на ней не должно быть лишних предметов (книг, лишней посуды, реактивов и т. д.). В раковину нельзя бросать бумагу и битое стекло, сливать в нее использованные растворы кислот и щелочей. Для сухого мусора имеются ведра, для жидких отходов на столе стоят банки. Грязная химическая посуда должна быть вымыта тотчас же после проведения опыта.

При работе не следует спешить и суетиться, так как спешка обычно приводит к еще большей потере времени. Каждая работа или опыт должны быть выполнены безукоризненно и в случае неудачи повторены до получения требуемого результата.

Для успешной работы в лаборатории необходимо быть внимательным и собранным, поэтому каждый учащийся должен воспитывать в себе эти качества. Все наблюдения надо записывать в специальную тетрадь по указанной преподавателем форме, никаких черновых записей не должно быть.

Особенно важна в лаборатории тишина. Всякий шум, разговоры, не относящиеся к делу, отвлекают внимание и могут привести к ошибкам. О всех случаях нарушения порядка (разбита посуда или испорчен реактив) учащийся обязан сообщать преподавателю или лаборанту. После окончания работы необходимо привести рабочее место в порядок.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

При несоблюдении правил техники безопасности в химических лабораториях возможны: отравления реактивами или газами, ожог от горячих предметов и некоторых реактивов, порезы рук при неумелом обращении со стеклянной

посудой, при работе со стеклянными трубками и при изготовлении лабораторных приборов.

Предупреждение отравления. Перед работой с реактивами необходимо ознакомиться с их свойствами, с действием их на организм, а опыты с выделением вредных газов проводить в вытяжном шкафу. После работы с любыми веществами (даже неядовитыми) надо тщательно мыть руки. Запрещается держать в лаборатории пищу или принимать ее на рабочем месте.

Определять запах газа надо очень осторожно. Запрещается пробовать реактивы на вкус. При проведении опытов надо стремиться использовать по возможности малые количества химических реактивов, это значительно уменьшает возможность отравления ими.

Предупреждение ожогов. Ожоги могут быть термическими и химическими. Первые получают от неумелого обращения с нагревательными приборами или при неосторожном прикосновении к сильно нагретым предметам. При таких ожогах делают примочки из свежеприготовленного 5-процентного раствора перманганата калия или лучше из 96-процентного этилового спирта.

Концентрированные растворы кислот и щелочей могут вызвать тяжелые, плохо заживающие химические ожоги. Такую же опасность представляют некоторые растворы, например хромовая смесь, в состав которой входит концентрированная серная кислота. В случае, если кислота прольется на пол, ее тут же следует засыпать песком, собрать его и вынести из помещения, а облитое место обработать раствором соды. При попадании концентрированных кислот на руки, лицо или одежду их смывают вначале большим количеством воды под краном в течение 10—15 мин, а затем 3-процентным раствором питьевой соды.

Необходимо очень осторожно обращаться с твердыми щелочами и их концентрированными растворами. Кусочки или гранулы щелочи нельзя брать руками, а только пинцетом. При растворении едкого кали или едкого натра в воде происходит сильное разогревание, поэтому растворение следует вести не в стеклянной посуде, а в фарфоровой. Приготовленному концентрированному раствору дают отстояться и остыть.

При попадании растворов щелочей на кожу пораженное место обмывают 2-процентным раствором борной или уксусной кислоты, а затем водой. Особенную опасность пред-

ставляет попадание щелочи или кислоты в глаз. В этом случае необходимо промыть его водой из промывалки, а затем немедленно обратиться к врачу.

Обращение со стеклом. При неосторожном обращении с химической стеклянной посудой, при работе со стеклянными трубками и при сборке приборов можно порезать руку. В этом случае необходимо осмотреть рану (вынуть осколки стекла), промыть ее водой, смазать 5-процентным спиртовым раствором йода и забинтовать.

Вопросы

1. Что такое техника лабораторных работ? Какие задачи ставят при ее изучении?
2. Как устроена химическая лаборатория, как оборудованы ее отделы?
3. Какие требования предъявляются к работающему в химической лаборатории?
4. Как предотвратить опасность отравления в химической лаборатории?
5. Как ознакомиться с запахом газа, выделяющегося из пробирки?
6. Что такое термические ожоги? Какие меры применяют при этих ожогах?
7. Что такое химические ожоги? Какие меры применяют при этих ожогах?
8. Как разбавить водой концентрированные серную и азотную кислоты?
9. Какие меры следует принять при попадании на руки или одежду концентрированных растворов кислоты или щелочи?
10. Какую помощь необходимо оказать при порезе стеклом?

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

Химическими реактивами называют вещества определенной степени чистоты, используемые для проведения химических опытов. Химические реактивы бывают твердые, жидкие и газообразные. По содержанию в них примесей их делят на четыре марки: технические (техн.)¹, чистые (ч.), чистые для анализа (ч. д. а.) и химически чистые (х. ч.).

Химические реактивы выпускают в СССР согласно Государственному общесоюзному стандарту (ГОСТ). В случаях, если ГОСТ на данный реактив не установлен, указывают технические условия (ТУ). По ГОСТу или ТУ можно

получить сведения о свойствах данного реактива, о содержащихся в нем примесях.

Емкости, используемые для хранения и перевозки реактивов, называют реактивной тарой. Стеклянную реактивную тару делят на склянки и банки, при этом первые используют для жидких реактивов, узкие горлышки склянок позволяют создать достаточную герметичность (особенно в склянках с притертыми пробками); реактивные банки широкогорлы, что облегчает их заполнение твердыми веществами.

Склянки и банки с химическими реактивами снабжают этикетками, на которых указывают: название и химическую формулу реактива, завод-изготовитель, квалификацию, номер и год ГОСТа, серию, дату изготовления, вес нетто, а иногда также качественный и количественный состав примесей.

Условия хранения реактивов зависят от их свойств. В соответствии со свойствами реактивы можно разделить на следующие группы:

1. Изменяющиеся под действием света.
2. Изменяющиеся под действием температуры.
3. Изменяющиеся вследствие поглощения или потери воды.
4. Изменяющиеся под действием газов воздуха.
5. Летучие, огнеопасные и взрывоопасные реактивы.

Реактивы первой группы более или менее быстро разлагаются под действием света. Степень разложения можно точно установить анализом, а в отдельных случаях о разложении можно судить и по внешним признакам (по изменению цвета или по запаху). Реактивы этой группы хранят в реактивной таре оранжевого стекла, задерживающего разрушающие световые лучи, иногда реактивы, чувствительные к свету, защищают дополнительно черной бумагой. Относящиеся к этой группе соли серебра на свету темнеют, а иодистые соли желтеют и дают характерный запах йода.

Ко второй группе реактивов, изменяющихся под действием температуры, относится, например, формалин. Его следует хранить при температуре не ниже +9°С, так как при более низкой температуре выделяется белый осадок (параформ).

Многочисленна третья группа реактивов. Ряд солей (кристаллогидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

¹ В скобках указаны принятые условные сокращения.

кристаллогидрат сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, кристаллогидрат сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.) легко теряют кристаллизационную воду и белеют, другие реактивы (концентрированная серная кислота, едкий натр), наоборот, энергично поглощают пары воды из воздуха. Поэтому при хранении таких реактивов необходима тщательная герметизация реактивной тары.

Такой же герметизации требуют реактивы четвертой группы, изменяющиеся под действием газов воздуха. Сюда относятся, например, активные металлы, их окислы и гидроокислы.

К пятой группе реактивов относят эфир, бром, йод, раствор аммиака, соляную и азотную кислоты и др. Их хранят в прохладном месте в сосудах с тщательной герметизацией.

Огнеопасные реактивы (эфир, спирт, бензин и др.) хранят в хорошо проветриваемом помещении. Главное условие хранения взрывоопасных реактивов (бертолетова соль) — защита от загрязнения, так как при растирании загрязненных реактивов возможен взрыв.

Совершенно недопустимо хранить рядом реактивы, которые могут реагировать между собой, например концентрированные растворы аммиака и летучих кислот, бертолетову соль и активированный уголь или фосфор и т. д. Деление реактивов на группы условно, так как некоторые реактивы входят одновременно в несколько групп.

Реактивы располагают в определенном порядке: неорганические отдельно от органических, соли по названию катионов в алфавитном порядке, а соли одного катиона в алфавитном порядке по названию анионов. Органические реактивы располагают по классам: углеводороды, спирты, альдегиды, кислоты и т. д.

Технические реактивы очищены хуже других, их используют для работ вспомогательного характера. Например, техническую соляную кислоту применяют для получения газов (CO_2 , H_2S), для мытья посуды и т. д. Наиболее хорошо очищенные реактивы применяют для точных химических опытов и, в частности, для аналитических целей.

Необходимо придерживаться правил пользования реактивами. Прежде всего надо регулярно протирать наружные стенки реактивной тары, так как они покрываются белым налетом солей аммония. Твердые реактивы берут из банок фарфоровой или пластмассовой ложкой или шпателем

(рис. 1). Жидкие реактивы переливают, пользуясь воронками.

Реактив, просыпавшийся на стол, неизбежно загрязняется, его нельзя высыпать обратно в банку. Если просыпалось много реактива, его следует собрать в отдельную банку и использовать в дальнейшем как технический реактив. Нельзя открывать одновременно несколько банок с реактивами, так как можно спутать пробки от разных банок и загрязнить реактивы.

Дистиллированная вода. Водопроводная вода содержит различные примеси в растворенном виде. Поэтому в лаборатории нельзя пользоваться водопроводной водой для опытов по аналитической химии.

Водопроводную воду очищают от растворенных в ней веществ в перегонных аппаратах или дистилляторах различной конструкции и производительности. Потребность в дистиллированной воде небольших химических лабораторий, к числу которых относится и школьная, обеспечивается одним аппаратом Д-1 (рис. 2). Он имеет электрический обогрев и дает в час 4—5 л дистиллированной воды. Холодная водопроводная вода поступает в конденсатор пара 7, нагревается от горячих стенок конденсаторной камеры 6 и по сливной трубе 2 поступает в уравниватель 3, а из него в испаритель 4. В испарителе вода нагревается от электронагревательных элементов 5, превращаясь в пар, который через патрубок, соединяющий верхнюю и нижние части аппаратов, поступает в конденсаторную камеру, охлаждается, и конденсат — дистиллированная вода по резиновому шлангу стекает в баллон. В случае избыточного давления пара он выходит через клапан 1 в корпусе конденсатора.

Дистиллированная вода не является абсолютно чистой. Она содержит незначительное количество минеральных примесей, состав которых зависит от материала деталей аппарата, по которым проходят водяной пар и горячая вода (металлы и особенно стекло способны выщелачиваться, т. е. растворяться), может содержать она также примеси газообразных веществ, поглощающихся из воздуха лаборатории (NH_3 , CO_2 и др.). Поэтому в тех случаях, когда требуется особенно чистая вода, дистиллированную воду подвергают повторной перегонке и получают при этом бидистиллят.



Рис. 1. Шпатель.

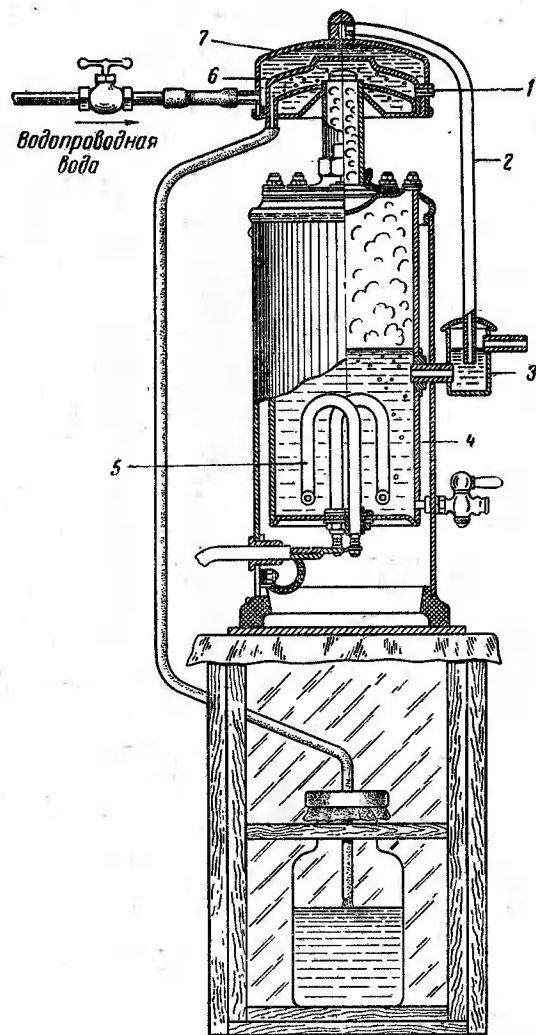


Рис. 2. Дистиллятор Д-1:

1 — клапан для выхода пара; 2 — сливная труба; 3 — уравнитель для автоматического наполнения испарителя водой; 4 — испаритель; 5 — электронагревательные элементы; 6 — конденсаторная камера; 7 — конденсатор пара.

Дистиллированную воду держат в лаборатории на специальной полке над раковиной. На полке устанавливают бутылку (лучше с тубусом). Тубус закрывают резиновой пробкой со вставленной в нее трубкой, на конец которой одевается резиновая трубка с пружинным зажимом (зажим Мора). Сверху в горло бутылки для защиты от CO_2 воздуха вставляется резиновая пробка с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

Вопросы

1. Что называется химическим реактивом?
2. Как квалифицируются реактивы по чистоте? Приведите примеры использования реактивов каждой квалификации.
3. Дайте характеристику стеклянной таре, используемой для хранения реактивов.
4. Что указывают на этикетках, наклеенных на реактивной таре с реактивами? Что такое ГОСТ, для чего его нужно знать? Как защитить этикетки от разрушающего действия реактивов?
5. На какие группы делят реактивы по условиям хранения? Приведите примеры реактивов каждой группы. Почему это деление является условным?
6. Как хранят в лаборатории реактивы каждой группы?
7. Почему при проведении аналитических работ нельзя пользоваться водопроводной водой?
8. Как получают дистиллированную воду? Опишите устройство дистиллятора Д-1.
9. Что такое бидистиллят?

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

Стеклянная химическая посуда делится на три группы: посуда общего назначения, мерная посуда, специальная посуда. Виды специальной посуды мы рассмотрим в соответствующих разделах.

Посуда общего назначения

Эта посуда используется для самых разнообразных целей. К ней относятся пробирки, химические воронки, химические стаканы, колбы плоскодонные и конические, кристаллизаторы и др.

Пробирки служат для проведения опытов с малыми количествами веществ. (Свое название они получили от немецкого «пробирен», что означает испытывать, исследовать.) Обычная

лабораторная пробирка имеет размеры 15×150 мм и емкость около 20 мл.

В качественном анализе используется пробирка меньших размеров 10×70 мм и емкостью около 5 мл. Применяют также так называемые центрифужные пробирки, суженные в нижней части для лучшего отделения осадка, что особенно важно в качественном анализе. При проведении опыта не следует заполнять пробирку более чем на $\frac{1}{3}$ объема. Перемешивают реактивы в пробирке легким встряхиванием, для этого ее держат за верхний конец большим и указательным пальцами левой руки, а указательным пальцем правой руки наносят по нижней части пробирки косые удары. Нельзя перемешивать реактивы резким встряхиванием в пробирке, закрыв отверстие ее пальцем. Нагревать жидкость в пробирке следует на водяной бане, а при проведении качественного анализа — на микробане либо нагреванием на голом пламени горелки. Нагревают не дно пробирки, а верхнюю часть жидкости. При этом держать пробирку надо отверстием от себя и от товарищей, с тем чтобы в случае внезапного выброса горячей жидкости она ни на кого не попала.

Химические воронки предназначены для переливания жидкостей из одного сосуда в другой и для фильтрования. Угол химической воронки составляет 60° . Хвостовая часть воронки имеет косой срез, это сделано для того, чтобы жидкость стекала по стенке сосуда, в который собирается жидкость, а не разбрызгивалась.

Аналитические воронки отличаются от обычных более длинной хвостовой частью и расширением ее внизу, что ускоряет фильтрование.

При переливании из одного сосуда в другой жидкость наливают в воронку не выше 10 мм от ее края, а при вкладывании бумажного фильтра он на столько же должен не доходить до краев воронки.

Воронку вставляют в кольцо лабораторного штатива либо в горло сосуда, в который собирают жидкость, в последнем случае рекомендуется сделать зазор для выхода воздуха из сосуда.

Химические стаканы. Химические стеклянные стаканы — это тонкостенные сосуды цилиндрической формы. Они предназначены для проведения различных работ (приготовление растворов процентной концентрации, возгонка иода и т. д.). Емкость их бывает различной — от 50 мл до 1—2 л. Разли-

ваются они и по форме (высокие и низкие, без носика или с носиком).

Жидкости в обычных химических стаканах следует нагревать только через асбестированную сетку.

Плоскодонные и конические колбы применяют для самых разнообразных работ (приготовления растворов, фильтрования и т. д.). Конические колбы, иначе называемые колбами Эрленмейера, главным образом применяются при титровании, так как в них удобно перемешивать жидкость. Они бывают разной емкости — от 50 мл до нескольких литров. В школьной химической лаборатории чаще всего используются колбы емкостью от 150 до 250 мл. Эти колбы так же, как и химические стаканы, имеют тонкое дно, и нагревать жидкость в них можно лишь через асбестированную сетку.

Кристаллизаторы — тонкостенные плоскодонные сосуды цилиндрической формы. Их различают по емкости и диаметру и применяют для очистки веществ перекристаллизацией из растворов, для выращивания кристаллов, для собирания газов и для других целей.

Мерная посуда и работа с ней

Мерная посуда применяется для измерения объемов жидкости. Мерную посуду различают по форме и конструкции отдельных деталей. Она калибрована, т. е. имеет метку, отмечающую определенный объем жидкости. Калибровку точной мерной посуды производят при 20°C , что указывается на посуде. Вам известно, что изменение температуры приводит к изменению и объема жидкости, однако отклонение температуры на $\pm 5^\circ\text{C}$ не вызывает значительного изменения объема. Поэтому работают с мерной посудой при температуре, отличающейся от той, при которой производилась калибровка посуды, и лишь в случае необходимости делают соответствующие пересчеты с помощью специальных таблиц.

Для того чтобы правильно измерить объем жидкости, мерная посуда наполняется ею так, чтобы мениск (кривизна поверхности жидкости) имел точку касания с меткой, при этом глаз должен находиться на уровне метки. Уровень смачивающих стекло прозрачных жидкостей (например, воды или водных растворов) удобнее устанавливать по ниж-

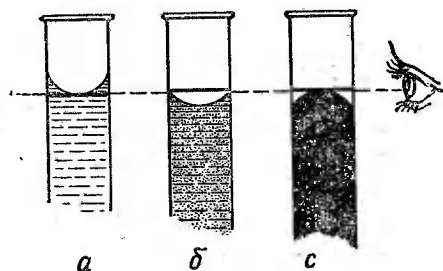


Рис. 3. Положение мениска:

a — мениск прозрачной жидкости; *б* — мениск окрашенной или непрозрачной жидкости; *с* — мениск ртути и других не смачивающих стекло жидкостей.

нему краю вогнутого мениска, а уровень непрозрачных или сильно окрашенных жидкостей — по его верхнему краю. Уровень не смачивающих стекло жидкостей, например ртути, целесообразнее устанавливать по верхней точке выпуклого мениска, которая должна совпасть с меткой, если держать ее на уровне глаз (рис. 3).

Если мерная посуда, кроме метки, отмечающей указанный на посуде общий объем, имеет еще метки, при помощи которых этот общий объем делится на части, то такая посуда называется градуированной. При работе с градуированной посудой необходимо установить цену деления, т. е. узнать, какому объему жидкости соответствует одно маленькое деление посуды. Одни виды мерной посуды предназначены для грубого измерения объемов жидкостей, другие — для точного измерения. К первым видам мерной посуды относят мерные цилиндры и мензурки, а ко вторым — мерные колбы, бюретки и пипетки.

Мерную посуду нельзя нагревать.

Мерные цилиндры и мензурки используют чаще всего при приготовлении растворов процентной концентрации. Мензурки (рис. 4) в отличие от мерных цилиндров (рис. 5) имеют коническую форму. Емкость мерных цилиндров от 10 мл до 2 л. В школьной практике обычно применяют мерные цилиндры на 100 и 250 мл. Мензурки имеют емкость от 50 до 500 мл. Объем жидкости измеряют в этой посуде не при выливании, а при наливании. Измерение объемов жидкостей при помощи мензурок дает меньшую точность.

Мерные колбы (рис. 6) предназначены для приготовления растворов точной концентрации. Эти колбы — тоже мерная посуда на наливание, они имеют только одну метку на длинном узком горлышке. Мерные колбы бывают различной емкости — от 50 мл до 1 л. Чаще всего в школе используют

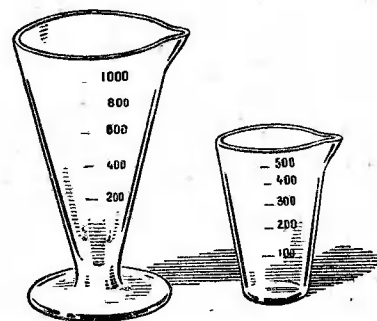


Рис. 4. Мензурки.

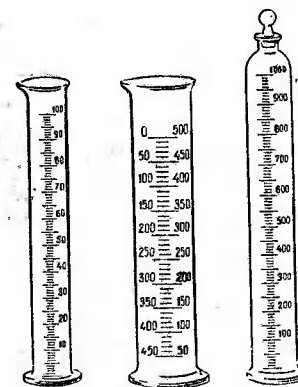


Рис. 5. Цилиндры.

мерные колбы на 100, 250 и 500 мл. Они бывают с притертой пробкой и без нее.

Точно взятую навеску вещества переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, которую добавляют примерно до половины объема колбы, полностью растворяют вещество, а затем добавляют дистиллированную воду до тех пор, пока уровень не будет на 1—1,5 см ниже метки. Затем доливают дистиллированную воду очень осторожно по каплям до метки. После этого закрывают мерную колбу пробкой и при многократных переворачиваниях колбы тщательно перемешивают ее содержимое.

Химические пипетки (рис. 7) предназначены для отмеривания точных объемов жидкостей. Пипетки бывают неградуированные, называемые пипетками Мора, и градуированные. Это — мерная посуда, на выливание. Пипетки бы-

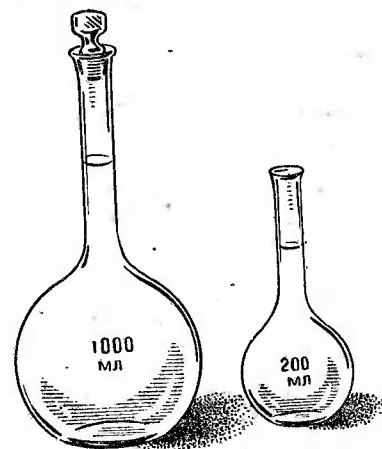


Рис. 6. Мерные колбы.

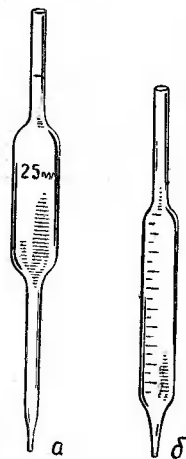


Рис. 7. Пипетки:
а — пипетка Мора;
б — градуированная пипетка.

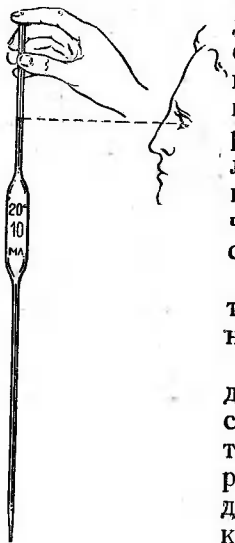


Рис. 8. Положение мениска жидкости при работе с пипеткой.

вают различной емкости (неградуированные от 1 до 100 мл, а градуированные от 1 до 50 мл). В школе чаще всего используют пипетки Мора на 10 и 50 мл и градуированные на 10 мл.

Приемы работы с пипетками Мора и с градуированными пипетками одинаковы. Ртом (или грушей, если жидкости ядовитые или агрессивные) всасывают жидкость выше метки и быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем правой руки. Затем, ослабив давление указательного пальца, спускают жидкость до метки. Если на конце пипетки при этом задержалась капля, ее снимают, прикоснувшись пипеткой к внутренней стенке сосуда. При отмеривании объема пипетку нужно держать так, чтобы глаза находились на уровне метки (рис. 8). При выливании жидкости пипетку опускают почти до дна сосуда и дают жидкости свободно стечь по его стенке. Когда жидкость вытечет, пипетку держат прислоненной к стенке сосуда еще 5 сек, слегка поворачивая ее вокруг оси, после чего удаляют пипетку, не обращая внимания на капельку жидкости, оставшейся в кончике пипетки, так как это было предусмотрено при калибровке пипетки.

Не следует удалять остатки жидкости из пипетки выдуванием или нагреванием рукой расширенной части пипетки.

Химические бюретки предназначены для отмеривания точных объемов жидкостей; применяют их чаще всего при титровании. Емкость химических бюреток обычно 25, 50 и 100 мл с ценой деления 0,1 мл. Бюретки бывают без крана и со стеклянным краном.

Бюретки со стеклянным краном используют в том случае, если налитый в них раствор изменяется при контак-

те с резиной. Для щелочных растворов применяют бюретки без крана. Вместо крана в этих бюретках используется стеклянный шарик или зажим Мора.

Бюретка зажимается в лапке металлического штатива, в нее через воронку наливают необходимый для титрования раствор выше нулевого деления, затем воронку вынимают и устанавливают уровень жидкости на нулевое деление, следя за тем, чтобы оттянутый кончик бюретки был заполнен. Для этого его поднимают вверх и оттягивают пальцами резиновую трубку около шарика.

При известном навыке можно отмеривать жидкость при помощи бюретки с точностью до 0,03—0,05 мл. В связи с тем, что с бюретками можно проводить работу такой большой точности, они должны быть особенно чистыми.

Вопросы

1. Какие виды химической посуды вы знаете?
2. Каковы особенности химической посуды общего назначения?
3. Для какой цели предназначены пробирки? Какие существуют виды пробирок и какие приемы работы с ними вам известны?
4. Для чего применяют химические воронки? Чем аналитические воронки отличаются от химических?
5. Как используют химические стаканы, плоскодонные и конические колбы?
6. Как нагревают жидкость в химических стаканах и колбах?
7. Что такое калибровка мерной посуды? Почему она проводится не при 4°C, а при 20°C?
8. Когда при отмеривании одних жидкостей уровень устанавливают по нижнему мениску, а других — по верхнему?
9. Какая посуда называется градуированной? Что такое цена деления?
10. Для чего предназначены мерные цилиндры и мензурки? Почему мерным цилиндром на 100 мл можно отмерить жидкость точнее, чем мензуркой на такой же объем?
11. Что такое «мерная посуда на наливание и на выливание»?
12. Для чего предназначены мерные колбы? Как их используют для приготовления точных растворов?
13. Как используют химические пипетки?
14. Каково назначение химических бюреток? Какие существуют виды химических бюреток? В каких случаях используют бюретки с краном и в каких без крана?

МЫТЬЕ И СУШКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

В химических лабораториях, особенно при работе по аналитической химии, большое значение имеет чистота посуды. Контролировать чистоту посуды легко. Дистиллиро-

ванная вода с внутренних стенок сосуда должна стекать в виде пленки, не оставляя отдельных капель.

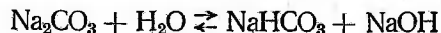
Применяются три способа мытья посуды: механический, физический и химический. При первом и втором способах мытья посуды химической реакции между загрязнившим посуду веществом и моющим средством не происходит, а химический способ основан на их взаимодействии, вследствие чего образуются новые вещества, отмыть посуду от которых значительно легче.

Выбор способа мытья посуды зависит главным образом от характера загрязняющего вещества и его свойств.

Если вещество, загрязнившее посуду, нерастворимо в воде, но легко отмывается от стенок посуды при помощи воды и ершей, то такой способ мытья называется механическим. Если же загрязнившее посуду вещество способно растворяться в воде, то способ мытья называют физическим. К этому же способу относится растворение веществ, загрязнивших посуду, в органических растворителях (бензине, спирте, эфире и т. д.) и мытье посуды при помощи моющих веществ, образующих пену (мыло, синтетические моющие средства, горчица и т. д.).

Каждое из моющих веществ имеет свой, характерный для данного вещества механизм моющего действия.

Например, стиральная сода, или карбонат натрия, подвергается гидролизу:



Особенно сильно гидролиз идет при нагревании. Образующийся едкий натр служит эмульгатором, при участии которого образуется жировая эмульсия и освобождаются частицы грязи.

Для того чтобы лучше понять этот процесс, сделаем простой опыт. Хорошо взболтаем смесь какого-либо растительного масла с водой и дадим эмульсии немного постоять. Мы замечаем, что масло и вода分离лись, масло выделяется в верхнем слое, т. е. эмульсия не обладает устойчивостью. Добавим к эмульсии раствор едкого натра и сильно взболтаем. Теперь эмульсия стала устойчивой и расслаивание ее не происходит, значит, эмульгаторы (например, NaOH) повышают устойчивость эмульсии и способствуют освобождению грязевых частиц. Подобным механизмом моющего действия обладает и тринатрийфосфат Na_3PO_4 , то-

же подвергающийся гидролизу как соль сильного основания и слабой кислоты.

При мытье посуды мылом тоже происходит гидролиз, в результате которого образуется щелочь и стеариновая кислота. Щелочь является эмульгатором, а стеариновая кислота участвует в образовании мыльной пены, которая легко адсорбирует грязевые частицы.

Горчица хорошо отмывает химическую посуду от загрязнений органическими веществами. Механизм моющего действия горчицы объясняется способностью содержащихся в ней поверхностно-активных веществ (сапонинов) вызывать эмульгирование жиров и образовывать обильную пену. В отличие от щелочного раствора мыла раствор горчицы имеет нейтральную реакцию среды.

При мытье посуды химическим способом используют окислители, концентрированные растворы неорганических кислот и щелочей. Химическая сущность моющего действия кислот (H_2SO_4 и HCl) и щелочей (NaOH и KOH) вам хорошо известны из курса химии.

Концентрированная азотная кислота хорошо окисляет многие органические и неорганические вещества, но при этом необходимо соблюдать большую осторожность, так как она разрушает кожу рук, одежду и обувь. Сильным окислителем является перекись водорода.

Для мытья посуды готовят смесь равных объемов раствора HCl (разбавленной или концентрированной) и 3-процентного раствора H_2O_2 . Эта смесь действует очень энергично, особенно при нагревании.

Очень часто в химических лабораториях применяют хромовую смесь — это 5-процентный раствор двуххромовокислого калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрированной серной кислоте. Хромовая смесь используется многократно, пока имеет оранжевый цвет: ею лишь обмывают стенки посуды и вновь выливают в сосуд, в котором она хранится. Позеленевшая хромовая смесь непригодна, так как окислительным действием не обладает. В связи с сильным окислительным и разрушающим действием концентрированной серной кислоты с хромовой смесью обращаться следует чрезвычайно осторожно. Вообще к помощи окислителей прибегают лишь в том случае, если другие способы мытья не привели к хорошим результатам.

Перед мытьем посуду и реактивную тару полностью освобождают от содержимого, промывают холодной водо-

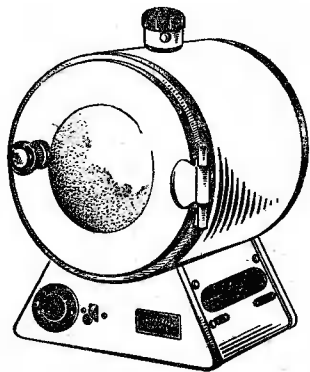


Рис. 9. Сушильный шкаф.

вался раствор щелочи или вещество, дающее щелочную среду, посуду следует ополоснуть небольшим количеством 2-процентного раствора соляной кислоты для нейтрализации щелочи.

Хорошо вымытую посуду промывают водопроводной водой, затем 2—3 раза ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды, ставят в вертикальное положение горлышком вниз для стекания воды в специальные ящики, а затем сушат на доске с колышками при комнатной температуре или в сушильном шкафу (рис. 9) при 105°C . В сушильном шкафу посуду почти всех видов ставят вниз горлышком на лист фильтровальной бумаги. Вынутая из сушильного шкафа посуда ставится для охлаждения на лист бумаги.

Вопросы

1. По каким признакам можно определить чистоту посуды?
2. Какие вам известны способы мытья посуды? В чем состоит сущность каждого способа?
3. Какие вещества используются для мытья химической посуды?
4. Каков механизм их моющего действия?
5. Какие окислительные смеси используются для мытья посуды?
6. Почему окислительные смеси используют лишь в случае, когда другие способы мытья не дают желаемого результата?
7. Опишите процесс мытья и сушки посуды.

НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

В химической лаборатории используют различные нагревательные приборы (спиртовые и газовые горелки, водяные и песочные бани, электрические муфельные печи и др.). Каждый из этих приборов имеет свое назначение. Например, водяная баня позволяет вести нагревание при температуре ниже 100°C , особенно удобна она для нагревания легко воспламеняющихся веществ, песочная баня позволяет вести нагревание при температуре $200\text{—}250^{\circ}\text{C}$, а в электрической муфельной печи (рис. 10) до $1000\text{—}1200^{\circ}\text{C}$, что особенно важно при работе с тиглями в весовом анализе.

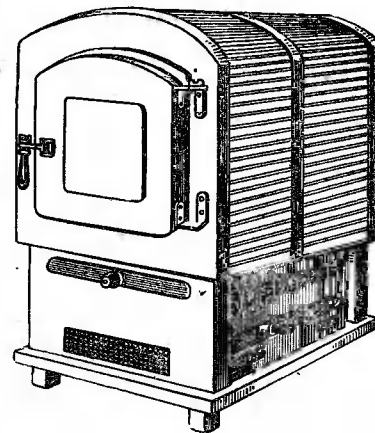


Рис. 10. Электрическая муфельная печь.

Газовые горелки

Наиболее часто применяют в лабораторной практике газовые горелки Бунзена и Теклю (рис. 11). Горелка Бунзена проще устроена, чем горелка Теклю, но горелка Теклю более совершенна. Газ и воздух поступают в горелках в вертикальную трубку и там смешиваются, поэтому эта часть горелки называется смесителем. Смесь поджигают у выхода из смесителя. В горелке Бунзена приток воздуха регулируют при помощи муфты, которая свободно вращается вокруг трубки. В муфте и в трубке сделаны отверстия; чем полнее они совмещаются, тем больше приток воздуха. В горелке Теклю приток воздуха регулируется вращением диска, навинчиваемого на нижнюю часть ниппеля. Если диск плотно прижат к конической части горелки, притока воздуха нет, при вращении диска зазор увеличивается и приток воздуха становится больше.

В горелке Теклю приток газа можно регулировать при помощи винта. В горелке Бунзена приток газа не регули-

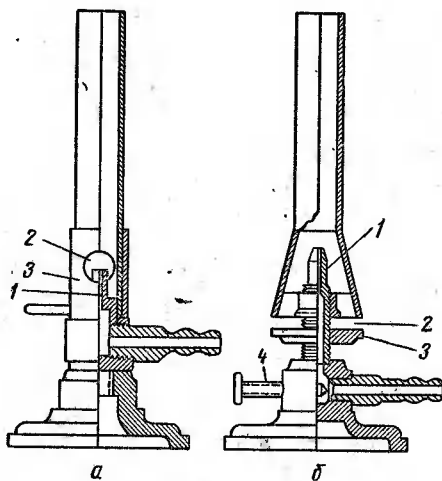


Рис. 11. Газовые горелки:

а — газовая горелка Бунзена; б — газовая горелка Теклю; 1 — ниппель; 2 — зазор для доступа воздуха; 3 — регулятор притока воздуха; 4 — регулятор притока газа

ни, сопровождающийся характерным шумом, это не только неприятно, но и опасно в пожарном отношении, так как горелка при этом сильно разогревается.

Пламя состоит из трех конусов (рис. 12). Во внутреннем конусе 1 газовая смесь еще не горит, поэтому в нем низкая температура. Средний конус 2 имеет голубую окраску вследствие неполного сгорания газа и образования окиси углерода. В наружном конусе 3 происходит полное сгорание газа из-за избытка кислорода. Он имеет наиболее высокую температуру.

При некоторых работах в химической лаборатории возникает необходимость изменить форму пламени или увеличить площадь нагрева. В этих случаях пользуются различными насадками на газовые горелки.

Вопросы

1. Какие нагревательные приборы используют в химической лаборатории? Какое назначение они имеют?
2. Как устроены газовые горелки Бунзена и Теклю? Какая из этих горелок более совершенна?

руется, это можно сделать только при помощи газового крана на лабораторном столе.

Температура и характер пламени зависят от притока воздуха. Горелку зажигают без притока воздуха, при этом пламя получается светящее, низкотемпературное, затем увеличивают приток воздуха, пламя становится слабосветящим, более горячим. Если этот порядок зажигания горелки нарушить, может произойти проскок пламени.

3. Какова последовательность действий при зажигании горелки?
4. Чем характеризуется каждый конус пламени?

ПРОБКИ, СТЕКЛЯННЫЕ ТРУБКИ И ПАЛОЧКИ

Работа со стеклянными трубками и палочками

Стеклянные палочки и стеклянные трубки различной формы часто применяют в химической лаборатории. Стеклянные палочки необходимы для проведения фильтрования жидкостей и их перемешивания. В последнем случае на конец палочки надевают отрезок резиновой трубки для того, чтобы не разбить химическую посуду. Стеклянные трубки необходимы для сборки различных лабораторных установок, монтажа и ремонта приборов.

Вы должны уметь производить простейшие операции со стеклянными трубками и палочками: резать их по заданному размеру, сгибать и оплавливать торцевые концы.

Резка стеклянных трубок и палочек. Способ резки зависит от диаметра трубки или палочки. Чаще всего вам придется иметь дело с трубками и палочками диаметром 5—6 мм и толщиной стенок 0,7—1,0 мм. Резка их осуществляется без нагревания, так называемым холодным способом. Для этого трубку берут левой рукой, ставят большой палец на то место, где нужно сделать метку, и, опершись трубкой на край стола, легким движением (без нажима) ребром напильника с мелкой насечкой (лучше трехгранного) наносят метку в намеченном месте. Рекомендуется при этом слегка повернуть трубку левой рукой на некоторый угол. Получается метка вполне ощутимая, если по ней провести пальцем. Затем трубку берут обеими руками, соединив большие пальцы напротив метки, и сгибающим и растягивающим движением в стороны без большого усилия производят разламывание по метке (рис. 13).

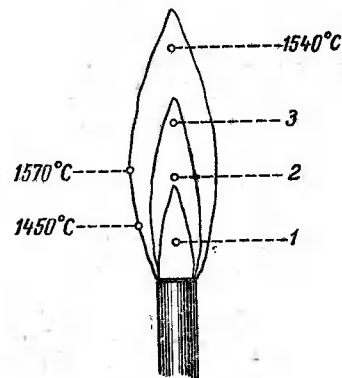


Рис. 12. Пламя газовой горелки:

1 — внутренний конус; 2 — светящийся конус; 3 — внешний конус.

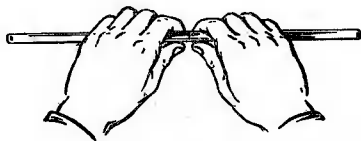


Рис. 13. Разламывание стеклянной трубки.

кий, а он должен быть плавным без изменения диаметра трубки на всем протяжении сгиба. Для того чтобы нагреть больший участок трубки, на газовую горелку надевают насадку «ласточкин хвост», она изменяет форму пламени, делает его плоским и широким. Нагреваемую в пламени горелки часть трубки помещают на границе между наружной и средней частями пламени, где обеспечивается сильное и равномерное обогревание. С этой целью необходимо также вращать трубку во время нагревания вокруг оси.

Определить правильно место пламени, в котором должно вестись нагревание стекла, не вызывает больших затруднений, оно узнается по цвету, который приобретает пламя при сильном нагревании в нем стекла. Обычное лабораторное стекло (№ 23) содержит около 10% окиси натрия, и поэтому пламя при обработке его приобретает ярко-желтое свечение, характерное для паров натрия.

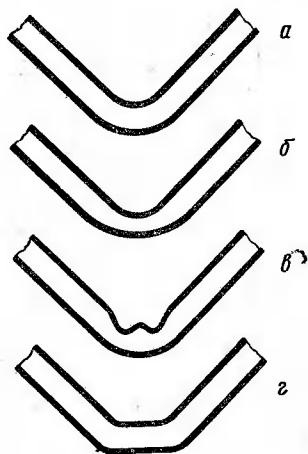


Рис. 14. Согнутые стеклянные трубки:
а — правильно; б, в, г — неправильно.

Сгибание и растягивание стеклянных трубок. Научиться сгибать стеклянные трубки значительно труднее. Для этого прежде всего необходимо нагреть трубку на достаточно большом протяжении, так как иначе сгиб получится резкий, а он должен быть плавным без изменения диаметра трубки на всем протяжении сгиба. Для того чтобы нагреть больший участок трубки, на газовую горелку надевают насадку «ласточкин хвост», она изменяет форму пламени, делает его плоским и широким. Нагреваемую в пламени горелки часть трубки помещают на границе между наружной и средней частями пламени, где обеспечивается сильное и равномерное обогревание. С этой целью необходимо также вращать трубку во время нагревания вокруг оси.

Когда стекло начнет размягчаться, что ощущается в руках при вращении трубки, ее выносят из пламени и легким движением, без нажима, сгибают под нужным углом к себе. Особенно внимательно необходимо следить при этом за тем, чтобы прямые участки трубок лежали в одной плоскости. Это проверяется на глаз. При нарушении этого условия нагреваемую часть трубки вновь вносят в пламя, держат до размягчения и исправляют сгиб.

При сгибании неравномерно нагретой части трубки на месте сгиба могут образоваться складки и неровности (рис. 14), они портят внешний вид изделия, придают ему хрупкость. Поэтому такие изделия считаются непригодными.

Рекомендуется для снятия напряжения стекла отжечь готовое изделие в светящемся пламени горелки. Для остывания согнутую трубку следует положить на лист асбеста или асбестированную сетку.

Для пипеток, бюреток и промывалок требуются стеклянные носики. Для их изготовления (рис. 15) используют обычно стеклянные трубки диаметром около 6 мм. Трубку при непрерывном вращении разогревают посредине до полного размягчения, вынимают из пламени и растягивают в стороны оба конца. После остывания ее разрезают посредине, узкую часть оплавливают на слабом пламени и отрезают на расстоянии 5—7 см от узкого конца и обрезанный конец носика оплавливают, держа его в пламени тигельными щипцами.

Оплавление концов стеклянных трубок и палочек. Торцовая поверхность трубок и палочек должна быть оплавлена, так как при этом обеспечивается безопасность работы, на гладкий конец легко надеть резиновую трубку или вставить его в пробку. Для этого трубку или палочку берут правой рукой при помощи тигельных щипцов и вносят в пламя в строго вертикальном положении. Оплавление считается законченным, когда торцовый конец палочки или края трубки станут блестящими, округленными и исчезнут резкие грани.

Работа с пробками

В химических лабораториях пробки используют для закрывания склянок и банок с реактивами, мерных колб, для монтажа лабораторных установок и приборов. Пробки

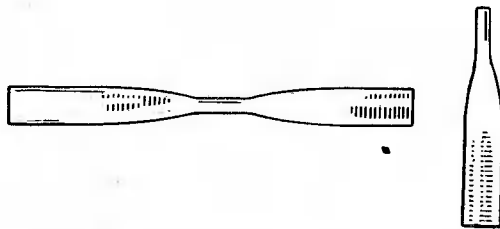


Рис. 15. Изготовление стеклянных носиков.

могут быть сделаны из разных материалов: из коры пробкового дуба, из резины, стекла и т. д.

Чаще всего в химических лабораториях используют корковые и резиновые пробки, они обладают эластичностью и могут быть соответствующим образом обработаны (корковые пробки обжимают и сверлят, резиновые сверлят). Пробки бывают разных размеров (номера корковых пробок и соответствующие им размеры указаны в специальных таблицах, номера резиновых пробок соответствуют диаметру меньшего ее основания и указаны на нем в миллиметрах).

При закрывании сосудов с реактивами или их растворами необходимо помнить, что материал пробки должен соответствовать свойствам реактива. Так, корковые пробки разрушаются концентрированными растворами кислот и щелочей, а резиновые пробки — органическими растворителями (бензином, ацетоном) и концентрированными растворами кислот (серной и азотной).

Обжим корковых пробок. Подбирая к горлышку химической посуды или реактивной тары корковую пробку, всегда нужно брать такую, которая с трудом входит в горлышко или даже немного больше его. Такую пробку обжимают при помощи прессы или жомы для пробок. После обжима пробка делается мягче и может быть подогнана к горлышку. Ее вставляют так, чтобы она входила на $\frac{2}{3}$ своей высоты.

Если необходимо вставить пробку в горлышко тонкостенной стеклянной посуды, то левой рукой держат горлышко посуды вблизи отверстия, а правой рукой осторожно вставляют пробку. Этот прием предохраняет руку от пореза.

Сверление корковых и резиновых пробок. Пробки сверлят при помощи трубчатых металлических сверл (стальных или латунных). При сверлении отверстия в корковой пробке внутренний диаметр сверла должен быть равен или чуть меньше диаметра стеклянной трубки. При сверлении отверстия в резиновой пробке диаметр трубки должен быть несколько больше диаметра сверла, так как резина обладает большой эластичностью. Сверло должно быть острым, в противном случае сверлить будет тяжело и ход получится неровный. Для затачивания сверла имеется специальный нож, его устройство и приемы работы с ним показаны на рисунке 16. Сверление пробки (рис. 17) начинают с основания меньшего диаметра. При сверлении можно в зазор между

сверлом и пробкой капнуть глицерином или вазелиновым маслом (не следует применять раствор щелочи!), чтобы уменьшить трение. Досверливают отверстие на деревянной дощечке или используют вторую пробку. Высверленный цилиндр выбивают из пробки при помощи металлического штифта, который имеется в наборе сверл. Эта высверленная часть пробки используется как маленькая пробка.

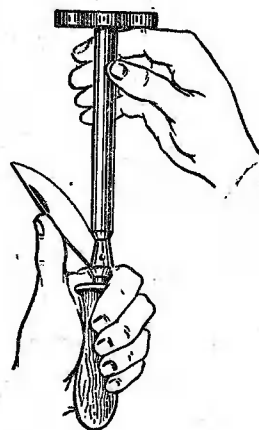


Рис. 16. Затачивание сверла специальным ножом.

Вопросы

1. Какое применение находят в химической лаборатории стеклянные палочки и трубки?
2. В чем состоит холодный способ резки стеклянных трубок?
3. Как согнуть стеклянную трубку? Какие основные условия необходимо соблюдать для получения правильного сгиба? Какие могут получиться дефекты и почему?
4. Как снять напряжение стекла согнутой трубки и как ее охладить?
5. Как оплавить концы стеклянных трубок и палочек? Для чего это делают?
6. Для чего используют в химической лаборатории пробки, изготовленные из разных материалов?
7. Как подобрать корковую пробку к горлышку реактивной склянки или посуды, подогнать и вставить ее?
8. Как подобрать сверло для просверливания отверстия в корковой или резиновой пробке?
9. Как заточить сверло?
10. В чем состоит особенность сверления резиновых пробок?
11. Рассмотрите самодельные лабораторные приборы и установки, имеющиеся в вашей лаборатории, и расскажите план их изготовления (или ремонта).
12. Как изготовить стеклянный носик для пипетки?

ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

Весы — прибор для определения массы тел путем сравнения ее с массой гирь. На весах берут навеску вещества для приготовления раствора, определяют массу тары, которую

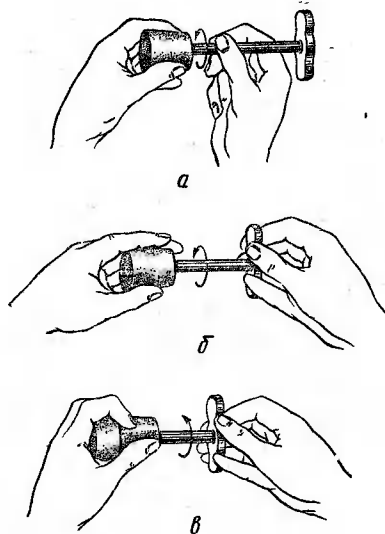


Рис. 17. Стадии сверления пробки:
а — начальная; б — средняя; в — конечная.

лени теххимическими весами, чашечными лабораторными и ручными аптекарскими весами.

Весы первого класса точности являются еще более точными — они позволяют взвешивать с точностью до 0,0002 г. В химической лаборатории они представлены аналитическими весами¹. Эти весы находятся в специально отведенной для них весовой комнате и используются при выполнении химических работ, требующих особенно высокой точности.

Каждый тип весов характеризуется допустимой максимальной и минимальной нагрузками. Максимальная нагрузка иначе называется предельной, при ее превышении может произойти деформация или поломка весов. Эти нагрузки обычно указаны на лицевой стороне коромысла. При взвешивании прежде всего необходимо обратить внимание на эти данные и подобрать такие весы, которые позволят выполнить задание с достаточной точностью. (Лучше, чтобы масса тела или реактива не очень приближалась к минимальной и максимальной нагрузкам.)

собираются использовать для проведения точной работы, например в весовом анализе.

В зависимости от работы, которая ставится в химической лаборатории, используют весы того или иного класса точности.

Весы третьего класса точности позволяют взвешивать с точностью до грамма. В химической лаборатории это настольные обыкновенные весы (весы Беранже), называемые в обиходе также торговыми весами.

Весы второго класса точности позволяют взвешивать с точностью до 0,01 г. В химической лаборатории они представ-

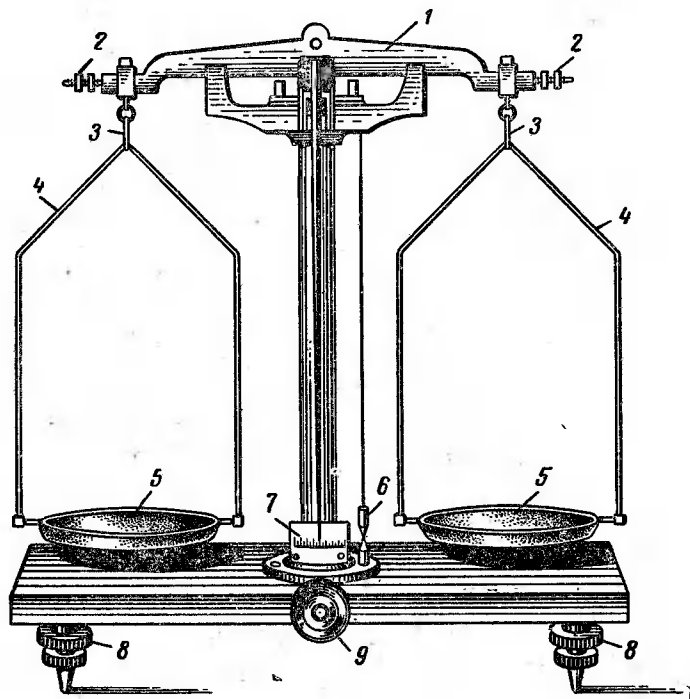


Рис. 18. Теххимические весы:

1 — коромысло; 2 — регулятор тары; 3 — серьга; 4 — стрема; 5 — чашка; 6 — отвес; 7 — шкала; 8 — установочные винты; 9 — ручка арретира.

При сравнении весов даже одного класса точности, например второго, легко заметить, что они имеют разную конструкцию. Из весов второго класса точности наиболее сложно устроены теххимические весы (рис. 18). Их необходимо прежде всего правильно установить, пользуясь установочными винтами и следя за отвесом. Все три ножки весов (две передние с винтами и задняя — опорная) должны стоять на особых металлических подставках, имеющих в центре углубление для ножки.

Чтобы привести весы в рабочее положение, ручку арретира поворачивают вправо, при этом призмы коромысла опускаются на подушки и становятся возможны его кача-

¹ Описание аналитических весов приводится в главе IV.

ния. При перемещении регуляторов тары изменяют момент силы, добиваясь равновесия.

Взвешивание на весах производится при помощи набора гирь, который называется разновесом. Соответственно весам имеются разновесы третьего, второго, первого классов точности. Поэтому необходимо строго придерживаться этого соответствия, так как иначе точность взвешивания не может быть достигнута.

Разновес второго класса точности помещен в определенном порядке в коробке с крышкой. Он бывает двух типов: на 500 и на 100 г и содержит граммовый и миллиграммовый набор гирь. Так, граммовый набор гирь разновеса на 100 г содержит гири: 100 г — 1 шт., 50 г — 1 шт., 20 г — 2 шт., 10 г — 1 шт., 5 г — 1 шт., 2 г — 2 шт., 1 г — 1 шт. Миллиграммовый набор содержит гири: 500 мг — 1 шт., 200 мг — 2 шт., 100 мг — 1 шт., 50 мг — 1 шт., 20 мг — 2 шт. и 10 мг — 1 шт.

Гири граммового набора изготавливают из латуни и снаружи хромируют или никелируют, нижняя часть их имеет цилиндрическую форму.

Гири миллиграммового набора изготавливают из алюминия, они имеют форму шестиугольника (500 и 50 мг), квадрата (200 и 20 мг) и треугольника (100 и 10 мг). Каждая гиря-пластина имеет загнутый краешек или ушко, позволяющее брать ее пинцетом.

В соответствии с разновесом и конструкцией весов взвешивания на этих весах можно вести до второго знака. При взвешивании тару ставят на левую чашку весов, а гири — на правую. Сначала ставят гири большей массы, затем последовательно переходят к гилям с меньшей массой.

Чашечные лабораторные весы с максимальной нагрузкой 100 г подвешивают на крюке специального штатива, маленькие чашечные весы с максимальными нагрузками 1, 5 и 20 г называют ручными весами или аптекарскими и используют только для ручной работы. Кольцо этих весов держат большим и указательным пальцами левой руки, ладонь выпрямляют, а средним и безымянным пальцами ограничивают амплитуду качаний стрелки. Правой рукой при этом ставят гири и насыпают реактив на чашечку. Независимо от различий в конструкциях весов взвешивание на них нельзя производить до тех пор, пока не установлено, обладают ли они постоянством и чувствительностью.

Постоянством весов называется их способность давать одинаковые показания при многократных взвешиваниях одного и того же тела.

Чувствительностью весов называется их способность выходить из состояния равновесия при незначительном изменении нагрузки. Чувствительность весов может быть определена для ненагруженных весов и весов нагруженных на $\frac{1}{10}$ и $\frac{1}{2}$ часть максимальной нагрузки. Например, для определения чувствительности весов, нагруженных на $\frac{1}{10}$ часть максимальной нагрузки, на обе чашки весов ставят гири, масса которых соответствует этой величине, и определяют, какая наименьшая по массе гирька должна быть положена на правую чашку для выведения весов из состояния равновесия (для весов со шкалой это означает отклонение на одно деление, а для весов без шкалы — выход стрелки из обоймицы на половину своей длины). Чувствительность весов определяет точность взвешивания на них и потеря чувствительности обычно является следствием того, что ребро опорной призмы теряет свою остроту. Это характерно для старых весов или весов, которые неправильно хранятся.

Вопросы

1. На какие классы делятся весы по точности взвешивания?
2. Назовите весы, относящиеся к каждому из этих классов, и укажите, с какой точностью обеспечивается взвешивание на них.
3. Что такое максимальная и минимальная нагрузки на весы? Для чего нужно их знать, перед тем как производить взвешивание?
4. Почему при взвешивании на весах каждого класса точности надо обязательно пользоваться разновесом такого же класса точности?
5. Как устроены техникохимические весы? Как их установить и привести в рабочее состояние?
6. Какой существует порядок подбора гирь при взвешивании?
7. Что такое постоянство весов? Почему необходимо перед пользованием весами знать, обладают ли они постоянством?
8. Что такое чувствительность весов? Как она определяется и как характеризует данные весы?
9. Взвесьте на весах второго класса точности часовое стекло, 2,45 г медного купороса, 15,64 г песка, обратите при этом внимание на допустимые для них нагрузки.

РАСТВОРЕНИЕ И РАСТВОРЫ

Из курса химии вам известно, что вещества обладают характерной для них величиной растворимости (коэффициентом растворимости). В зависимости от степени приближе-

ния к этой величине растворы бывают ненасыщенными, насыщенными и пересыщенными. Наименее устойчив пересыщенный раствор, однако вызвать образование кристаллов из него не всегда легко удастся, иногда необходимо создать центры кристаллизации, например трением стеклянной палочки о стенки сосуда. В лабораторной практике чаще всего приходится иметь дело с ненасыщенными водными растворами.

Содержание вещества в определенном количестве раствора (весовом или объемном) называется концентрацией.

По точности выражения концентрации растворы делят на приблизительные и точные. Растворы могут быть приготовлены весовым, объемным и весообъемным способами. При весовом способе приготовления растворов растворяемое вещество и растворитель берут по массе. Растворяемое вещество отweighивают на весах второго класса точности, а растворитель — воду — вместо взвешивания отмеривают по объему цилиндром или мензуркой, так как плотность воды равна единице. Примером такого способа приготовления являются растворы процентной концентрации.

Растворы некоторых жидкостей готовят объемным способом. Например, для приготовления раствора серной кислоты 1 : 4 к четырем объемам дистиллированной воды добавляют один объем концентрированной серной кислоты. Концентрация может быть выражена и в объемных процентах (градусах). Если указано, что уксус имеет концентрацию 9°, то это означает, что в 100 объемах раствора содержится 9 объемов уксусной кислоты.

Приблизительные растворы весовой или объемной концентрации используют для многих работ, не требующих очень высокой точности. Точные растворы готовят весообъемным способом, используя мерные колбы и весы первого класса точности (аналитические весы). При приготовлении таких растворов расчеты ведут на один литр раствора. Если растворяемое вещество на литр раствора считают по количеству молей, то растворы называют молярными, а если по количеству грамм-эквивалентов, то растворы называют нормальными. Молярность раствора обозначают русской буквой M , а нормальность n .

Одномолярным называется раствор, в литре которого содержится один моль вещества; если в одном литре раствора содержится часть моля, например $1/10$, $1/100$, то раствор

соответственно называется децимолярным, сантимольным.

Однонормальным раствором называется раствор, в литре которого содержится один грамм-эквивалент вещества. В литре раствора может содержаться несколько грамм-эквивалентов или часть одного грамм-эквивалента вещества, такие растворы носят соответствующие названия по аналогии с молярными растворами.

Грамм-эквивалентом называется количество вещества, выраженное в граммах и соответствующее (эквивалентное) в данной химической реакции одному грамм-иону водорода (1,008 г). Таким образом, грамм-эквивалент одного и того же вещества может изменяться в зависимости от реакции, в которую вступает вещество.

В реакциях обмена грамм-эквивалент кислоты равен молю кислоты, деленному на ее основность, грамм-эквивалент основания — молю основания, деленному на валентность металла или на число гидроксильных групп, входящих в молекулу основания, а грамм-эквивалент соли — молю соли, деленному на сумму валентностей входящего в нее металла.

Вещества реагируют между собой соответственно грамм-эквивалентам, поэтому растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах. Это облегчает расчеты в объемном анализе.

Для приготовления точных растворов можно воспользоваться фиксалами, т. е. запаянными стеклянными ампулами, содержащими 0,1 г-экв указанного на ампуле вещества.

Следует учесть, что в некоторых случаях приготовление точного раствора не обеспечивается точностью взятия навески из-за неустойчивости вещества. В этом случае раствор готовят приблизительный, выдерживают в соответствующих условиях определенное время и после этого определяют его нормальность и титр (число граммов растворенного вещества, содержащихся в 1 мл раствора) путем титрования (см. «Количественный анализ»).

При приготовлении растворов кислот и некоторых щелочей пользуются плотностью, указанной на этикетке, либо измеряют плотность при помощи ареометра (денсиметра). Зная плотность раствора, по таблицам (приложения II и III) можно найти процентную концентрацию этого раствора и отсюда вычислить его объем, который нужно взять для приготовления заданного раствора.

Пример. Приготовить 1 л 0,1 н. раствора серной кислоты, исходя из концентрированной H_2SO_4 с плотностью 1,84 г/мл.

Грамм-эквивалент H_2SO_4 равен 49,039 г. В 1 л 0,1 н. раствора H_2SO_4 должно содержаться $\frac{1}{10}$ экв., т. е. 4,9039 г.

По таблице плотности водных растворов серной кислоты находим, что H_2SO_4 с плотностью 1,84 г/мл — 95,6-процентная. Отсюда вычисляем весовое количество раствора кислоты, содержащее 4,9039 г H_2SO_4 :

$$\frac{100 - 95,6}{x - 4,9039} = \frac{100 \cdot 4,9039}{95,6} = 5,1296 \text{ (г)}$$

Этому количеству концентрированной H_2SO_4 соответствует объем $\frac{5,1296}{1,84} = 2,79 \text{ (мл)}$.

При помощи бюретки со стеклянным краном отмеряют точно 2,8 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют ее до 1 л в мерной колбе.

Нормальность и титр этого раствора далее устанавливают титрованием точно приготовленным раствором щелочи.

Вопросы и задачи

1. Что такое растворимость вещества, от чего она зависит?
2. В чем состоит весовой способ приготовления растворов? Что выражает весовой процентная концентрация раствора?
3. В чем состоит объемный способ приготовления растворов? Как следует понимать обозначение HCl 1:2? В каких единицах выражают объемные проценты? Как их следует понимать?
4. Где применяют приблизительные растворы, приготовленные весовым и объемным способами?
5. В чем состоит весообъемный способ приготовления точных растворов?
6. Что показывают молярность и нормальность раствора?
7. Приведите примеры, когда грамм-эквивалент вещества изменяется в зависимости от химической реакции.
8. Какие вы знаете способы приготовления точных растворов? Что такое титр раствора и как его определяют?
9. Как приготовить по 0,5 л 0,1 н. растворов HCl и H_2SO_4 , исходя из раствора HCl с плотностью 1,170 г/мл (соответствует 34,18-процентный раствор) и из раствора H_2SO_4 с плотностью 1,820 г/мл (соответствует 91,11-процентный раствор).

ФИЛЬТРОВАНИЕ

Фильтрованием называется отделение жидкой фазы от твердой при помощи пористых материалов. В качестве таких фильтрующих материалов в химической лаборатории чаще всего используют белую непроклеенную бумагу, называемую фильтровальной. Она различается по плотности и применяется в соответствии с этим. На пачке готовых бумажных фильтров это обозначают цветной бумажной лентой, которой оклеивают пачку:

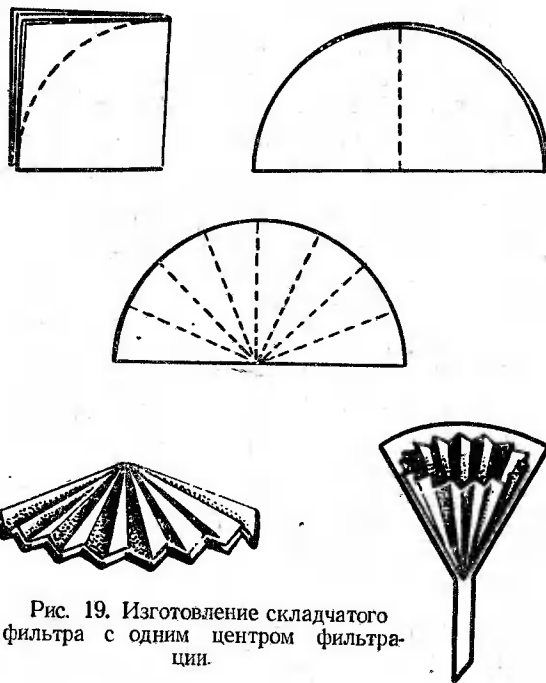


Рис. 19. Изготовление складчатого фильтра с одним центром фильтрации.

черная или красная лента — быстрофильтрующие фильтры малой плотности, белая лента — фильтры средней пропускной способности, голубая или синяя лента — наиболее плотные фильтры «баритовые», предназначенные для отfiltrования мелкозернистых осадков. Жидкость, прошедшую через фильтр, называют фильтратом, а твердый остаток, остающийся на фильтре, называют осадком. Различают 3 основных способа фильтрования: при обычных условиях, под вакуумом и при нагревании.

Фильтрование при обычных условиях

Для этого из фильтровальной бумаги или готовых фильтров готовят простые или складчатые фильтры, которые вкладывают в воронку. Простые фильтры готовят тогда, когда нужен осадок либо жидкость легко фильтруется. Изготовление простых фильтров вам уже известно. Обратите внимание на подгонку фильтра к воронке: фильтр должен

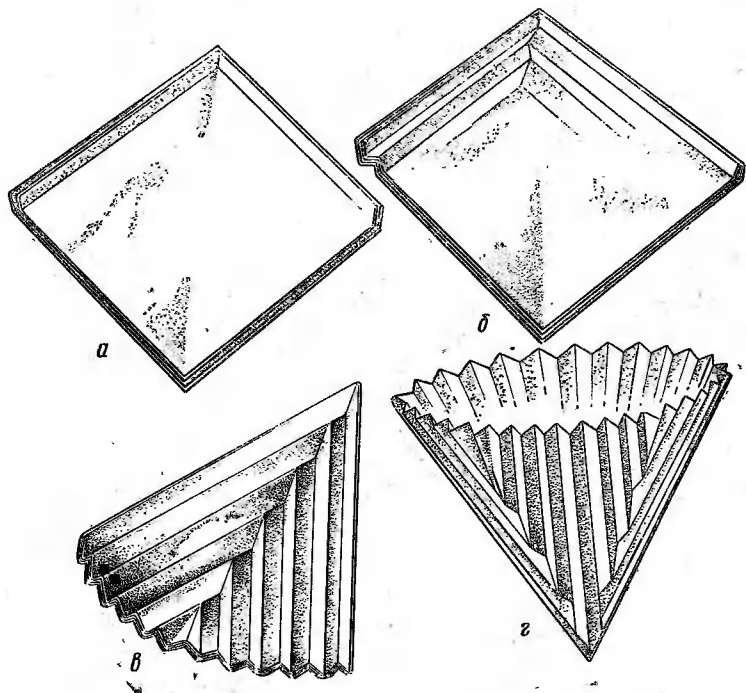


Рис. 20. Изготовление складчатого фильтра со многими центрами фильтрации:
а — начальная стадия; б — последующая стадия, в — конечная стадия; г — готовый раскрытый фильтр.

плотно прилегать к стенкам воронки, для этого соответственно изменяют угол фильтра, перемещая место сгиба.

Складчатый фильтр с одним центром фильтрации (рис. 19) готовят так: квадратный лист бумаги складывают в четыре раза (как при приготовлении простого фильтра), а затем определяют сектор, по которому сгибают его в виде гармошки. Этот фильтр, как и простой, имеет один центр фильтрации, и если он забивается осадком, скорость фильтрации резко снижается.

В отличие от простого фильтра складчатый фильтр однослойный, и поэтому жидкость фильтруется через него быстрее.

Наконец, в случае, если жидкость фильтруется трудно (раствор крахмала, белка и т. д.), можно приготовить складчатый фильтр со многими центрами фильтрации (рис. 20).

Для этого квадратный лист бумаги также складывают в четыре раза, затем отгибают полоски бумаги от обеих сторон квадрата в одну и ту же сторону *а* и образовавшиеся места сгибов складывают вместе, проглаживая их до конца. По ширине первой полоски отгибают и складывают другие полоски *б* до полного использования бумаги. Сложенный фильтр *в* обрезают, раскрывают *г* и вкладывают в воронку. Как и во всех предыдущих случаях, фильтр не должен доходить до краев воронки примерно на 1 см.

Фильтрацию можно проводить двумя способами: при взбалтывании вместе с осадком и с предварительным отстаиванием осадка, так называемой декантацией. Фильтрацию вторым способом идет быстрее, так как большая часть осадка попадает на фильтр лишь в конце этого процесса. Декантацию часто используют для ускорения отмывания осадка.

Фильтрация под вакуумом

Этот способ фильтрации позволяет значительно повысить скорость проведения этого процесса. Вакуум (разрежение) создается путем отсасывания воздуха из толстостен-

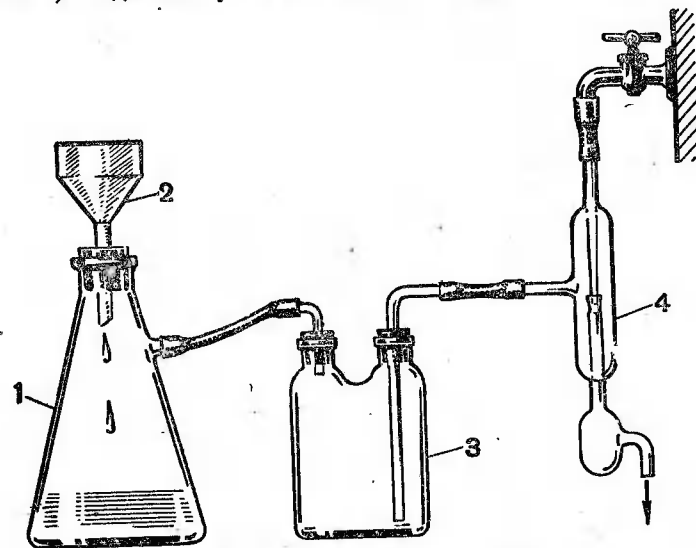


Рис. 21. Фильтрация под вакуумом:
1 — колба Бунзена; 2 — воронка Бюхнера; 3 — предохранительная склянка; 4 — водоструйный насос.

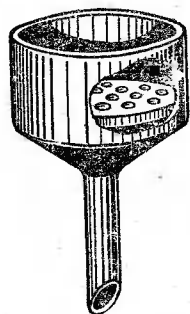


Рис. 22. Устройство воронки Бюхнера.



Рис. 23. Стекло-вая воронка для филь- трования под вакуу- мом.

ной колбы с отростком, называемой колбой Бунзена, при помощи водоструйного насоса, соединенного с водопроводным краном (рис. 21).

Новая колба Бунзена предварительно должна быть испытана на прочность. Для этого ее закрывают резиновой пробкой и, завернув в полотенце, откачивают из нее воздух при помощи водоструйного насоса. Если колба Бунзена выдержала это испытание, она считается пригодной. Между колбой Бунзена и водоструйным насосом ставится предохранительная склянка, чтобы предупредить попадание водопроводной воды в фильтрат вследствие перепада давления водопроводной воды.

Фильтрация жидкости осуществляется при помощи специальной фарфоровой воронки, называемой воронкой Бюхнера (рис. 22). Она имеет дырчатую перегородку, на которую кладут соответственно вырезанные из фильтровальной бумаги два кружочка. Для этого бумагу кладут на воронку, прижимают ладонью руки. На листочках остается

след, а затем обрезают их по окружности, несколько отступя внутрь от оставленного следа. Кружочки фильтровальной бумаги должны полностью покрывать отверстия перегородки, но не доходить до стенок воронки. Эти кружочки смачивают небольшим количеством дистиллированной воды, включают вакуум и проводят фильтрацию жидкости. Вакуум-фильтрацию можно проводить также при помощи стеклянных воронок (рис. 23) с впаянной в них пластинкой из пористого стекла. Эти стеклянные фильтры бывают четырех номеров в зависимости от диаметра пор. Стеклянная пористая пластинка фильтра № 1 имеет наиболее крупные поры, вследствие чего она сильно блестит, пластинка фильтра № 2 блестит меньше, а № 3 и № 4 не блестят и имеют мелкие поры. Применение этих стеклянных фильтров в химической лаборатории показано в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика стеклянных фильтров

№ филь- тра	Средняя вели- чина пор (в мк)	Необходимость разреже- ния в приемнике	Фильтрация жидкостей
1	100—120	Нет	С крупными осад- ками
2	40—50	Нет, но фильтрация ускоряется	С кристаллическими осадками
3	20—30	Обязательна	С мелкими осадками и средними осадками
4	4—10	Обязательна	С мелкими осадками

Фильтрация при нагревании и при обычном давлении

Этот вид применяют для фильтрации вязких жидкостей либо концентрированных растворов солей. Нагревание в первом случае ускоряет фильтрацию вследствие понижения вязкости, а во втором случае препятствует выпадению кристаллов.

Используемая в настоящее время электрическая воронка для горячего фильтрации состоит из керамической воронки, в которую вкладывается стеклянная воронка с бумажным фильтром. Керамическая воронка нагревается при помощи электроспиральи, а от нее нагревается стеклянная воронка и фильтрующаяся в ней жидкость.

Вопросы

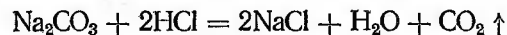
1. Что такое фильтрование? Для чего оно применяется?
2. Что такое декантация?
3. Как различают бумажные фильтры различной плотности и какое назначение они имеют?
4. Как готовят бумажные простые и складчатые фильтры?
5. Что такое вакуумная фильтрация? Как она осуществляется? Как устроены воронка Бюхнера и колба Бунзена? Какую роль играет предохранительная склянка?
6. Как устроены стеклянные фильтры? Для чего предназначены стеклянные фильтры разных номеров?
7. Как и для чего ведут горячее фильтрование?

Глава II

ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

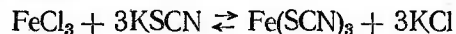
Различают необратимые и обратимые химические реакции. При приливании к раствору карбоната натрия раствора соляной кислоты протекает реакция:



Один из продуктов реакции — двуокись углерода уходит из сферы реакции. Поэтому полное израсходование одного из исходных веществ, т. е. Na_2CO_3 или HCl , приведет к прекращению реакции. Эта реакция идет только в прямом направлении и является примером необратимой реакции.

Если к раствору BaCl_2 прилить раствор Na_2SO_4 , выпадет осадок BaSO_4 , удаляющийся из сферы реакции. Это также необратимая реакция.

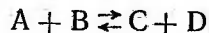
Но в реакции (в действительности она протекает в несколько стадий):



все четыре вещества — два взятых и два образовавшихся — хорошо растворимы в воде. Получается однородная, так называемая гомогенная система, где ни одно из веществ из раствора не удаляется. Два образовавшихся вещества — роданид железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и хлорид калия KCl вступают между собой в реакцию. Таким образом, в данном случае одновременно будут протекать две реакции: прямая и обратная. Скорость химической реакции зависит от различных факторов. Зависимость ее от концентрации реагирующих веществ выражена законом действия масс.

Скорость прямой и обратной химических реакций при постоянной температуре пропорциональны произведению концентраций реагирующих веществ. При достижении равновесия скорость прямой и обратной реакций одинакова.

Пусть взяты два вещества, которые мы условно обозначим буквами А и В. Они вступают в химическую реакцию с образованием двух новых веществ С и D. При взаимодействии веществ С и D снова образуются вещества А и В. Наступит такой момент, когда скорость обратной реакции будет равна скорости прямой и в системе установится состояние подвижного равновесия:



Обозначим концентрацию молекул А через [А], концентрацию молекул В через [В] и соответственно концентрацию продуктов реакции через [С] и [D]. Концентрация в данном случае выражается в молях в литре или в грамм-ионах в литре. Тогда скорость прямой реакции, которую обозначим буквой v_1 , пропорциональна произведению концентрации взятых веществ, помноженному на коэффициент пропорциональности k_1 :

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

Рассуждая так же, получим для обратной реакции:

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

В момент равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$v_1 = v_2, \text{ или}$$

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D], \text{ или}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Так как величины k_1 и k_2 постоянны, их отношение K также будет постоянным. Тогда математическое выражение закона действия масс примет вид:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Это выражение можно прочесть и так: при постоянной температуре отношение произведения концентраций веществ, образовавшихся в результате реакции, к произведению концентраций исходных веществ является величиной постоянной.

В случае, если коэффициенты при веществах в уравнении не равны единице, в выражении закона действия масс

их ставят как показатели степени при соответствующей концентрации. В общем виде константа равновесия реакции $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$ примет вид:

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

Знание закона действия масс позволяет регулировать направление реакции. Действительно, если в выражении для K , которая при данных условиях является величиной постоянной, изменить один из сомножителей, то для того, чтобы K не изменилась, должны измениться другие сомножители, т. е. концентрации веществ. Например, напишем выражение константы равновесия для реакции между $FeCl_3$ и $KSCN$:

$$K = \frac{[Fe(SCN)_3] \cdot [KCl]^3}{[FeCl_3] \cdot [KSCN]^3}$$

Что произойдет, если мы в раствор введем добавочное количество $KSCN$? Величина K останется постоянной в случае уменьшения $[FeCl_3]$ или увеличения произведения $[Fe(SCN)_3] \cdot [KCl]^3$. А это должно привести к тому, что окраска раствора станет интенсивнее, что и наблюдается в действительности. Но что произойдет, если к окрашенному раствору добавить KCl ? Величина K останется постоянной в случае уменьшения $[Fe(SCN)_3]$. Это должно привести к ослаблению окраски раствора, что и наблюдается.

Вопросы

1. В чем сущность закона действия масс, как он выражается математически?
2. Какое значение имеет закон действия масс в аналитической химии?

ОСАДКИ

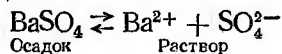
Одним из признаков химического взаимодействия веществ, находящихся в растворе, является образование осадка.

Различают осадки кристаллические и аморфные. Кристаллические осадки выделяются на дно сосуда быстро, аморфные, или хлопьевидные, — медленно. Чтобы убедиться в различии кристаллических и аморфных осадков, про-

делайте следующий опыт. Возьмите две пробирки, налейте в них до половины дистиллированной воды. В одну пробирку добавьте 10 капель раствора $Pb(NO_3)_2$ или другой соли свинца, а в другую — столько же раствора $FeCl_3$ или $AlCl_3$. Затем в первую пробирку введите раствор KI до полного осаждения PbI_2 — осадка желтого цвета, а в другую пробирку — раствор NH_4OH . При этом выпадет бурый осадок $Fe(OH)_3$ или белый $Al(OH)_3$. Осадок в первой пробирке (PbI_2) оседает на дно быстро, осадок же во второй пробирке $Fe(OH)_3$ или $Al(OH)_3$ будет оседать медленно. Первый осадок — кристаллический, а второй — аморфный.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

При добавлении к раствору $BaCl_2$ раствора Na_2SO_4 образуется белый мелкокристаллический осадок $BaSO_4$. Этот осадок малорастворим в воде, поэтому над осадком находится насыщенный раствор этого вещества. Между осадком $BaSO_4$ и его насыщенным раствором устанавливается динамическое равновесие, при котором количество ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} , уходящих в единицу времени с поверхности осадка в раствор, равно количеству этих ионов, переходящих из насыщенного раствора в осадок:



К этому равновесию применим закон действия масс:

$$K = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

Принимая $[BaSO_4]$ в насыщенном растворе за величину постоянную при данных условиях, перенесем ее в левую часть равенства:

$$K \cdot [BaSO_4] = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (1)$$

Но произведение двух постоянных величин будет также величиной постоянной, его обозначают буквами $ПР$:

$$ПР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \quad (2)$$

¹ В настоящее время произведение растворимости сокращенно обозначают $Лр$.

Таким образом, произведение концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого вещества при данных условиях есть величина постоянная, она называется произведением растворимости.

Величины произведения растворимости для некоторых малорастворимых веществ приведены в таблице (см. приложение 1).

Чем меньше произведение растворимости, тем менее растворимо данное вещество.

Следует помнить, что правило произведения растворимости относится только к практически нерастворимым или малорастворимым веществам. Его нельзя применять к хорошо растворимым веществам, например к $NaCl$ и др. Из правила произведения растворимости следует, что осаждение происходит только при превышении произведения растворимости. Поэтому надо брать некоторый избыток осадителя, чтобы в осадок перешло большее количество ионов. Практически найдено, что достаточно взять полуторное количество осадителя по отношению к теоретически необходимому.

На осаждение многих ионов оказывает влияние pH раствора. Так, гидроксиды металлов осаждаются только при определенном значении pH , характерном для каждого катиона. Точно так же многие осадки могут существовать только в определенных границах величины pH .

Растворение осадков. При выполнении анализа осадком отделяют или группу ионов (групповое осаждение), или какой-либо один ион.

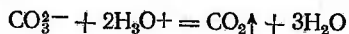
Осадки часто бывает необходимо растворить. Существует несколько способов растворения осадков. Чтобы осадок перевести в раствор, надо, чтобы в растворе над осадком концентрация одного из ионов все время уменьшалась. Но так как $ПР$ является величиной постоянной, то при уменьшении концентрации одного иона концентрация другого иона в растворе должна возрастать за счет растворения осадка. Это будет продолжаться до тех пор, пока концентрация первого иона практически дойдет до нуля.

Поясним это на примерах.

1. Пусть имеется осадок $CaCO_3$. Как перевести в раствор ион Ca^{2+} ? Произведение растворимости $CaCO_3$ выразим через произведение концентрации ионов:

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

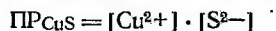
Ион CO_3^{2-} легко разрушается в растворах кислот, где имеется избыток гидроксония H_3O^+ :



Образующаяся двуокись углерода удаляется из сферы реакции. Величина $\text{IP}_{\text{CaCO}_3}$ постоянна. Концентрация иона Ca^{2+} в растворе CaCO_3 будет все время увеличиваться, и, когда все количество иона CO_3^{2-} разрушится, в растворе будет только ион Ca^{2+} и анион взятой кислоты в соответствующем количестве, а осадок CaCO_3 перейдет в раствор.

Аналогично ведут себя не только малорастворимые карбонаты, но и сульфиды, например FeS , Fe_2S_3 , MnS и др.

2. Имеются сульфиды, нерастворимые в разбавленных минеральных кислотах. Например, CuS не растворяется ни в воде, ни в разбавленных минеральных кислотах, таких, как HCl . Напишем IP соли:



Как же растворить этот осадок? Чтобы увеличить в растворе концентрацию иона Cu^{2+} , нужно уменьшить концентрацию иона S^{2-} , что достигается окислением ионов до элементной серы, нерастворимой в воде и поэтому выходящей из сферы реакции в виде осадка. Таким образом, в IP_{CuS} концентрация иона S^{2-} будет все время уменьшаться, а концентрация иона Cu^{2+} в растворе повышаться до тех пор, пока ион S^{2-} окислится полностью и осадок CuS растворится. В растворе останется ион Cu^{2+} и соответствующий анион.

3. Имеются осадки, которые можно растворить, переводя их в комплексные соединения. Например, осадок AgCl . Известно, что ион серебра Ag^+ способен образовывать комплексное соединение с аммиаком. Аммиачный комплекс серебра легко растворяется в воде, и весь осадок AgCl будет переведен в раствор. Таким образом, выпавший осадок переходит в раствор, но уже не в виде исходных ионов, образовавших осадок, а в виде комплексных ионов.

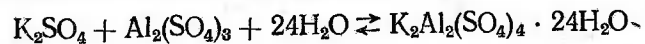
Пересыщенные растворы. При охлаждении насыщенных растворов иногда не выпадает кристаллический осадок, несмотря на то, что при данной температуре IP вещества осадка превышено. В подобных случаях образуются неустойчивые пересыщенные растворы.

Достаточно ввести в раствор небольшой кристаллик вещества, как происходит моментальное выпадение осадка. Это же может произойти при встряхивании или перемешивании раствора.

ДВОЙНЫЕ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ

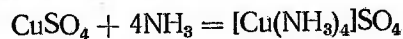
В курсе химии вы познакомились с соединениями NaCl , CuSO_4 , H_2SO_4 и другими, с их диссоциацией на ионы. Молекулы многих таких соединений способны соединяться друг с другом, образуя вещества более сложного состава.

Так, если растворить K_2SO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и выпарить получившийся раствор, то при кристаллизации образуются алюмокалиевые квасцы $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$:

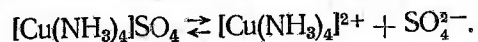


Таким же путем можно получить соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и другие — соли, которые могут существовать только в кристаллическом состоянии. Эти соли называются двойными. В водном растворе они диссоциируют на те же простые ионы, что и соли, из которых они образовались. Находящиеся в растворе ионы могут быть обнаружены аналитическими реакциями.

В отличие от двойных солей известны такие соли, молекулы которых диссоциируют в растворах на ионы иного состава, чем ионы исходных веществ. Например, при взаимодействии в растворе CuSO_4 с NH_3 образуется темно-синего цвета соль $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$:



При диссоциации молекул этой соли образуются сложные ионы, называемые аммиакат-ионами меди:



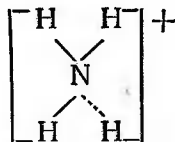
Сложные ионы, способные к существованию как в кристалле, так и в растворе, называются комплексными. В формулах комплексные ионы записывают в квадратных скобках.

Образование комплексных ионов не может быть объяснено возникновением обычных химических связей. В комплексных соединениях имеются особые координационные связи, сущность которых может быть показана на простом примере. Вам известно, что аммиак легко соединяется с кислотами с образованием солей аммония:



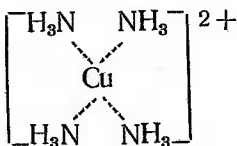
За счет каких связей происходит соединение этих молекул?

Атом азота в молекуле аммиака способен образовывать дополнительную донорно-акцепторную связь (на схеме пунктирная линия), при помощи которой присоединяется один ион водорода:



Катион аммония является комплексным.

Подобным образом может быть изображен комплексный катион меди, называемый аммиакат-ионом:



Наиболее сильно способность к образованию комплексных соединений проявляется у элементов середины больших периодов (железа, кобальта, никеля, меди, цинка, серебра и др.).

Центральный ион, в данном случае катион меди, называется комплексообразователем, а группирующиеся вокруг него частицы (молекулы или ионы) называются лигандами или аддендами¹. Число, показывающее, сколько лигандов присоединено к атому комплексообразователя, называется координационным числом. Например, в последнем примере координационное число меди равно четырем.

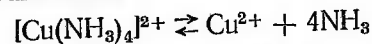
Заряд комплексного иона численно равен алгебраической сумме зарядов иона-комплексообразователя и аддендов, поэтому комплексный ион может быть как катионом, так и анионом. Например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — катион, а $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — анион. Ион-комплексообразователь и адденды образуют внутреннюю координационную сферу комплексного соединения, они связаны друг с другом прочно и не способны или в очень малой степени способны к диссоциации. Обнаружить их аналитическими реакциями не удастся.

Ионы, заряженные противоположно по отношению к комплексу, находятся во внешней сфере комплексного соединения, они связаны с комплексом ионной связью и легко мо-

¹ Слова «лиганды» и «адденды» возникли от латинских слов, означающих: «лигаре» — присоединить, «аддере» — добавить.

гут быть обнаружены аналитическими реакциями в водных растворах комплексных солей.

Для обнаружения иона комплексообразователя и ионов, играющих роль аддендов, необходимо разрушить внутреннюю сферу комплекса. Теоретические основы разрушения комплекса состоят в том, что он диссоциирует как слабый электролит и равновесие



может быть смещено связыванием образуемых им при диссоциации молекул или ионов. Например, при добавлении к раствору, содержащему комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, соляной кислоты ионы водорода связывают молекулы аммиака, в результате чего подвергаются диссоциации новые ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, т. е. происходит разрушение комплексного иона и концентрация катионов меди Cu^{2+} увеличивается.

С некоторыми из комплексных соединений вы познакомитесь при изучении аналитической химии, так как образованием их объясняется растворение некоторых осадков, что позволяет отделять одни ионы или их группы от других; ряд комплексных соединений с характерной окраской используется для обнаружения ионов.

Вопросы

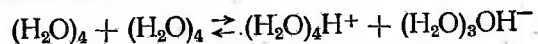
1. Как отличить кристаллический осадок от аморфного?
2. Что такое произведение растворимости?
3. Какие условия необходимы для образования и растворения осадков?
4. Как отличаются двойные соли от комплексных?

РАСТВОРЫ

Аналитические реакции обычно проводятся в водных растворах, поэтому необходимо расширить представление о свойствах воды.

Мы привыкли обозначать воду формулой H_2O , однако эта простейшая формула соответствует воде, находящейся в парообразном состоянии. При конденсации паров воды происходит ассоциация, т. е. объединение молекул воды в более сложные образования, состоящие из двух и более молекул. Поэтому жидкая вода имеет формулу $(\text{H}_2\text{O})_n$, где n выражает степень ассоциации.

При взаимодействии ассоциированных молекул происходит процесс самоионизации, приводящий к образованию заряженных частиц:



или



Как вы уже знаете, H_3O^+ называется гидроксонием и представляет собой гидратированный протон. Поэтому реакции в водных растворах идут с участием гидроксония. Под влиянием растворителя идет процесс диссоциации молекул растворенного вещества на ионы.

Электролиты бывают разной силы, она определяется степенью и константой диссоциации.

СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Сила электролитов определяется степенью диссоциации их молекул. Степень диссоциации — отношение концентрации молекул, распавшихся на ионы, к общей концентрации молекул растворенного вещества. Ее обозначают греческой буквой α и обычно выражают в процентах. Степень диссоциации может быть определена различными методами, в том числе измерением электропроводности раствора.

По степени диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые. Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы, слабые электролиты — частично. Степень диссоциации некоторых электролитов представлена в таблице 2.

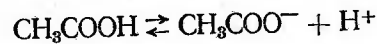
К сильным электролитам относятся почти все соли, большинство неорганических кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) и основания щелочных и щелочноземельных металлов. К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, некоторые неорганические кислоты (H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_2S), многие гидроокиси двухвалентных и трехвалентных металлов, гидроокись аммония¹. Очень слабым электролитом является вода.

¹ По современным представлениям NH_4OH считается сильным электролитом, молекулы его полностью диссоциируют на ионы, однако из-за низкой концентрации ионов OH^- гидроокись аммония относят к числу слабых электролитов. Это вызвано тем, что аммиак в водном растворе находится в основном в виде молекул NH_3 .

Степень диссоциации электролита уменьшается с повышением концентрации и увеличивается по мере разбавления раствора водой. Особенно сильное влияние концентрации оказывает на слабые электролиты.

Константой диссоциации называют отношение произведения концентрации ионов (в грамм-ионах), образовавшихся при диссоциации, к концентрации недиссоциированной части растворенного вещества (в молях). Константа диссоциации обозначается буквой K .

Диссоциация электролита — процесс обратимый. Например, в растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие:



Применим к этому равновесию закон действия масс:

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

Величина K_{CH_3COOH} называется константой диссоциации уксусной кислоты. Константа диссоциации характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Она зависит от природы электролита, природы растворителя и от температуры. Константа диссоциации в отличие от степени диссоциации не зависит от концентрации раствора и остается практически неизменной.

Константу диссоциации находят только для слабых электролитов. Сильные электролиты в разбавленных водных растворах диссоциируют полностью, и вычислить для них K невозможно. Между степенью и константой диссоциации существует зависимость. Зная концентрацию вещества в растворе и одну из этих величин, т. е. или степень или константу диссоциации, всегда можно вычислить другую. Эта зависимость выражается формулой:

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

где c — концентрация вещества в молях, α — степень диссоциации, K — константа диссоциации.

Если α — очень небольшая величина, то в знаменателе можно ее отбросить, так как это не отразится заметным образом на значении K . Тогда формула примет вид:

$$K = c \cdot \alpha^2$$

А из этой формулы следует:

$$\alpha^2 = \frac{K}{c}, \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

В таблице 2 приведены значения констант диссоциации и степени диссоциации некоторых электролитов.

Ионы, находящиеся в растворе, постоянно движутся. Они соединяются, образуя молекулы, которые тут же снова распадаются на ионы. Поэтому степень и константа диссоциации характеризуют состояние равновесия между процессами ионизации и соединения ионов.

Таблица 2
Степени и константы диссоциации некоторых электролитов при 18°C

Вещество	Формула	Константа диссоциации K	Степень диссоциации в 0,1 н. растворах в процентах
Кислоты			
Азотная	HNO ₃	—	92
Соляная	HCl	—	91
Серная	H ₂ SO ₄	—	58
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄		
	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	31
	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	
Фосфорная	H ₃ PO ₄		
	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	$7,51 \cdot 10^{-3}$	26
	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$	$6,23 \cdot 10^{-8}$	
	$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	
Уксусная	CH ₃ COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	1,3
Угльная	H ₂ CO ₃		
	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$	0,17

Вещество	Формула	Константа диссоциации K	Степень диссоциации в 0,1 н. растворах в процентах
Сероводородная	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	$5,61 \cdot 10^{-11}$	
	H ₂ S		
	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	0,07
	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	
Основания			
Едкое кали	KOH	—	89
Едкий натр	NaOH	—	84
Гидроокись аммония	NH ₄ OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$	1,3
Соли			
KCl, NaNO ₃	—	—	86
K ₂ SO ₄ , BaCl ₂	—	—	73
AlCl ₃ , K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	—	65
CuSO ₄	—	—	40

Одно и то же вещество, в зависимости от того, в каком растворителе оно растворено, может вести себя как сильный или как слабый электролит. Известны случаи, когда электролит в водном растворе является сильным, а в неводном — слабым, или наоборот. Например, в растворе жидкого аммиака слабая синильная кислота является такой же сильной, как азотная кислота в водном растворе. Некоторые вещества проявляют свойства кислоты в одном растворителе, а в другом растворителе — основания. Например, уксусная кислота — слабая кислота в водных растворах, а в среде жидкой фтористоводородной кислоты — основание.

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

Концентрацию ионов гидроксония и гидроксила в воде можно выразить в грамм-ионах на литр. Если через [H₃O⁺] обозначить грамм-ионную концентрацию ионов гидроксо-

ния, а через $[\text{OH}^-]$ — ионов гидроксила, то при нейтральной реакции среды:

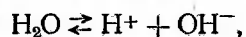
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad (1)$$

Выше уже указывалось, что процесс самоионизации воды идет в очень незначительной степени, поэтому ионов образуется мало и электропроводность чистой воды незначительна. Опытным путем установлено, что при 22°C из каждых 10 миллионов молекул воды образуется по одному иону гидроксония и гидроксила. Между этими ионами устанавливается равновесие. В этом случае содержание каждого из этих ионов будет равно $\frac{1}{10^7} = 10^{-7}$ г-ион/л:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \quad (2)$$

В водном растворе это равновесие может быть сдвинуто. Если $[\text{H}_3\text{O}^+]$ будет больше, чем 10^{-7} , то реакция будет кислая, например при $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5}$. Если $[\text{H}_3\text{O}^+]$ меньше, чем 10^{-7} , то реакция — щелочная, например при $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$.

Если написать упрощенное уравнение ионизации воды



то по закону действия масс

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (3)$$

Величина K называется константой ионизации воды. Но $[\text{H}_2\text{O}]$ — это содержание молей воды в 1 л воды. Молекулярная масса воды равна 18, откуда $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,6$ (моль/л), подставив эту величину в формулу (3), получим:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{55,6} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

или

$$K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}$$

Произведение концентраций $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ называют произведением воды.

Когда грамм-ионные концентрации равны, т. е. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, то

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (4)$$

Однако для характеристики водных растворов выражать грамм-ионную концентрацию числом 10 с отрицательным показателем неудобно. Поэтому принято пользоваться отрицательным логарифмом величины этой концентрации и обозначать его через pH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (5)$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad (6)$$

Если равенство (4) прологарифмировать, получится

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14$$

Чтобы -14 сделать положительным числом, умножим все выражение на -1 . Тогда получим:

$$-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14 \quad (7)$$

Подставив значение логарифмов концентраций ионов H^+ и OH^- в выражение (7), получим:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (8)$$

Выражение (8) применяется и для характеристики реакции раствора. Так, если $\text{pH}=7$, то из выражения (8) находим, что $\text{pOH}=7$, откуда раствор имеет нейтральную реакцию. Если pH меньше 7, раствор имеет кислую реакцию. Если pH больше 7, раствор имеет щелочную реакцию.

О величине pH можно судить по показаниям специальных приборов — pH-метров, а также по изменению окраски индикаторов. Индикаторов существует очень много. Они являются слабыми органическими кислотами или основаниями. Каждый индикатор меняет окраску в определенном интервале значений pH (см. табл. 3).

Таблица 3

Свойства некоторых индикаторов

Индикатор	Природа индикатора	Интервал pH и изменения в нем окраски индикатора
Лакмус	Кислота	5,0 — 8,0 Красный — Синий
Фенолфталеин	Кислота	8,2 — 10,0 Бесцветный — Малиновый
Метиловый оранжевый	Основание	3,1 — 4,4 Красный — Желтый

Из индивидуальных индикаторов готовят смеси — универсальные индикаторы, которые позволяют измерять pH в широком интервале, например от 1 до 10. Сравнивая полученную окраску индикатора в данном растворе со специальной цветовой шкалой, определяют pH исследуемого раствора.

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

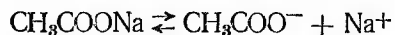
Растворы, обладающие способностью сохранять величину pH при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей, называются буферными растворами или буферными смесями. В их состав входят слабые кислоты или основания с солями этих кислот или оснований. Например, смесь слабого основания NH_4OH и его соли NH_4Cl представляет собой аммонийный буферный раствор, а слабой кислоты CH_3COOH и ее соли CH_3COONa — ацетатный буферный раствор.

Доказать, что буферная смесь способна противодействовать изменению pH, можно на опыте. Приготовим два раствора: аммонийный буферный раствор и раствор едкого натра с одинаковым pH (цвет универсального индикатора, добавленного к этим растворам, одинаков). Нальем в стакан 10 мл раствора NaOH и 2 капли раствора фенолфталеина и будем добавлять из бюретки по каплям 0,1 н. раствор HCl до тех пор, пока не произойдет обесцвечивание фенолфталеина. Запишем, сколько миллилитров 0,1 н. раствора HCl потребовалось для этого. Проведем такое же титрование аммонийного буферного раствора и сравним полученные данные. Отношение объемов 0,1 н. раствора кислоты, потребовавшейся для одинакового сдвига pH, характеризует буферное действие исследуемого раствора.

В чем же состоит механизм буферного действия?

Объясним это на примере ацетатного буферного раствора, содержащего слабый электролит — уксусную кислоту и сильный электролит — ацетат натрия.

Соль почти нацело диссоциирует на ионы, а кислота — в небольшой степени:



При добавлении к ацетатному буферному раствору сильной кислоты увеличивается в растворе концентрация кати-

онов водорода (точнее, H_3O^+), но они связываются анионами CH_3COO^- с образованием молекул уксусной кислоты, и сдвига pH не происходит. При добавлении к ацетатному буферному раствору сильной щелочи увеличивается в растворе концентрация анионов гидроксидов, но они нейтрализуются катионами водорода кислоты с образованием молекул воды, и pH практически не изменяется.

Из этого следует, что буферное действие тесно связано со слабыми электролитами.

К слабым электролитам применим закон действия масс:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ и отсюда}$$

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

Присутствие в растворе уксусной кислоты ее соли повышает концентрацию анионов CH_3COO^- и подавляет процесс ионизации кислоты.

Поэтому возможно написать в общем виде:

$$[\text{H}^+] = K \cdot \frac{c_{\text{кислоты}}}{c_{\text{соли}}}$$

$$[\text{OH}^-] = K \cdot \frac{c_{\text{основание}}}{c_{\text{соли}}}$$

Отсюда можно заключить, что, изменяя соотношение концентраций веществ, взятых для приготовления буферного раствора, можно готовить их с заданным значением pH; pH буферного раствора не изменяется при его разбавлении дистиллированной водой, так как это не оказывает влияния на отношение концентраций составляющих его веществ.

Известны буферные системы с различным значением pH. Так мы будем пользоваться в качественном анализе ацетатным буферным раствором с pH=4,7 и аммонийным буферным раствором с pH=9,3.

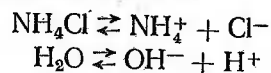
Буферные системы важны не только для проведения химических процессов, они широко распространены в природе. Сложные буферные системы обеспечивают постоянство pH в морской воде, почвенном растворе, в биологических жидкостях различных организмов.

Средние соли не содержат ни катионов водорода, ни анионов гидроксила. Поэтому можно было бы ожидать, что водные растворы этих солей окажутся нейтральными. В действительности оказалось, что водные растворы многих солей имеют щелочную или кислую реакцию. Так, например, раствор карбоната натрия имеет щелочную реакцию, а раствор нитрата аммония — кислую реакцию. Это объясняется химическим взаимодействием ионов соли с ионами воды.

Взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к изменению pH раствора, называется гидролизом соли.

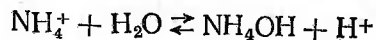
В зависимости от силы кислот и оснований, участвующих в образовании солей, возможны четыре случая гидролиза.

1. Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием. Напишем уравнения реакций диссоциации хлорида аммония и воды:



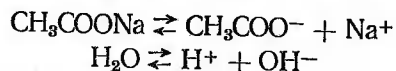
Катионы аммония связывают анионы гидроксила воды, в результате образуется слабый электролит NH_4OH , и концентрация катионов водорода становится выше концентрации анионов гидроксила.

В ионном виде уравнение гидролиза NH_4Cl можно написать так:

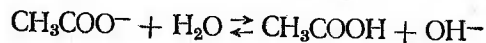


Водный раствор хлорида аммония имеет кислую реакцию.

2. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием. Напишем уравнения реакций диссоциации ацетата натрия и воды:

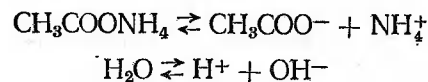


В этом растворе анионы уксусной кислоты связывают катионы водорода воды, в результате образуется слабый электролит — уксусная кислота и концентрация анионов гидроксила становится выше концентрации катионов водорода:



Водный раствор ацетата натрия имеет щелочную реакцию.

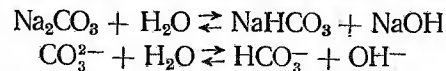
3. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием. Напишем уравнения реакций диссоциации ацетата аммония и воды:



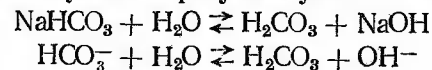
В данном случае происходит связывание катионов водорода и анионов гидроксила, в результате образуется два слабых электролита — уксусная кислота и гидроокись аммония. Для решения вопроса о реакции раствора необходимо сравнить константы диссоциации этих электролитов (см. табл. 2): $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$. Они почти равны и раствор ацетата аммония будет практически нейтральным.

4. Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и сильным основанием. В случае такого электролита, например хлорида натрия, слабые электролиты образоваться не могут, и поэтому гидролиз солей не происходит. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию.

Особый случай представляет гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами. Гидролиз этих солей идет ступенчато в соответствии со ступенчатой диссоциацией образовавших эти соли кислот. Например, гидролиз карбоната натрия соответствует второму случаю гидролиза, но идет по двум ступеням. На первой ступени образуется кислая соль — гидрокарбонат натрия:



На второй ступени образуется угольная кислота:



Поскольку и на первой, и на второй ступенях гидролиза катионы водорода связываются, концентрация анионов гидроксила становится выше концентрации катионов водорода, и водный раствор карбоната натрия будет щелочным.

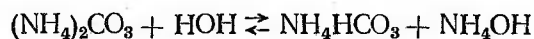
Сравнение констант диссоциации иона HCO_3^- и H_2CO_3 (табл. 2) показывает, что на первой ступени гидролиз идет

значительно сильнее, чем на второй. Это характерно для ступенчатого гидролиза и может быть легко проверено на опыте. Если приготовить растворы одинаковой нормальности карбоната натрия и гидрокарбоната натрия и определить рН этих растворов при помощи универсального индикатора, то можно обнаружить, что реакция водного раствора первой соли будет значительно более щелочной, чем второй.

Способность солей подвергаться гидролизу характеризуется степенью гидролиза, представляющей собой отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул растворенной соли. Степень гидролиза зависит от природы соли, от температуры, концентрации раствора и от некоторых других факторов. При повышении температуры степень гидролиза солей возрастает, так как увеличивается степень диссоциации воды, а следовательно, и концентрация образованных ею ионов.

С явлением гидролиза мы встречаемся в жизни при пользовании мылом, содой и др.

При проведении многих реакций следует учитывать и возможный гидролиз, который иногда нужно предотвращать. Например, при осаждении катионов кальция карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ приходится учитывать, что эта соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием, сильно гидролизуется:



В результате реакции образуется гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 . С этой солью катионы кальция образуют растворимую соль $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, и полного осаждения ионов Ca^{2+} не произойдет. Чтобы предотвратить гидролиз, равновесие нужно сместить влево.

На основании закона действия масс мы можем написать выражение для константы:

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{HCO}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Для того чтобы величина K осталась неизменной, а $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ уменьшилась, нужно увеличить $[\text{NH}_4\text{OH}]$. А это достигается добавлением в раствор некоторого избытка, что и вызывает сдвиг равновесия реакции влево и подавление гидролиза.

ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса не может удовлетворительно объяснить ряд фактов, связанных с поведением веществ в растворах. Эти факты могут быть объяснены протолитической теорией кислот и оснований, которую предложили в 1923 г. независимо друг от друга И. Н. Бренстед и Т. Лоури.

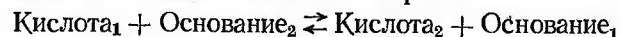
В основе этой теории лежит представление о том, что растворимое вещество вступает в химическое взаимодействие с растворителем.

По теории Бренстеда — Лоури это взаимодействие заключается в переходе протонов от одной частицы к другой, именно поэтому теория названа протолитической. Согласно этой теории кислотой считается любое вещество (независимо от того, находится ли оно в виде молекул или ионов), способное отдавать протоны.

Теряя протон, кислота превращается в сопряженное с ней основание, а так как этот процесс обратим, основание, принимая протон, превращается в сопряженную с ним кислоту:

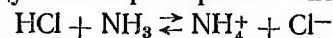


Протоны не могут существовать в сколько-нибудь значительных количествах в свободном состоянии в водной или иной среде, поэтому необходимым условием для протолитической реакции является переход протонов от кислоты к основанию. Между кислотой и основанием устанавливается равновесие, которое называется «корреспондирующей» или сопряженной кислотно-основной парой:

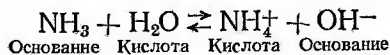


Таким образом, в отличие от теории электролитической диссоциации по протолитической теории при взаимодействии кислоты и основания всегда образуются новая кислота и новое основание.

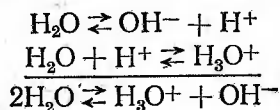
В связи с тем что в протолитической реакции растворитель принимает участие в качестве кислоты или основания, необходимо учитывать свойства растворителя. Например, аммиак легко присоединяет протон и является сильным основанием $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$. Следовательно, с аммиаком будут легко реагировать кислоты:



Вода примерно с одинаковой легкостью может отдавать протон, проявляя свойства кислоты, и присоединить протон, проявляя свойства основания, поэтому она способна реагировать как с основаниями, так и с кислотами:

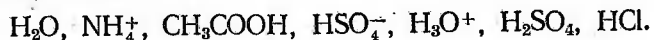


Вещества с такими амфотерными свойствами называют амфолитами. Вода является типичным примером амфолита, она подвергается автопротолизу, т. е. процессу, при котором реагируют между собой две одинаковые частицы (две молекулы воды), одна как кислота, а другая как основание:

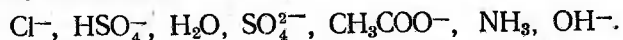


Возможность протекания протолитических реакций зависит также от силы участвующих в них кислот и оснований. Сильные кислоты слабо удерживают протон и легко отдают его, сильные основания, наоборот, легко присоединяют протон и прочно связывают его. Исходя из этого, можно составить ряды кислот и оснований соответственно их силе (сила возрастает слева направо).

Ряд кислот:



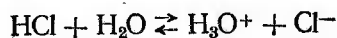
Ряд оснований:



Рассмотрение этих рядов показывает, что частицы, играющие роль кислот и оснований, могут быть нейтральными или заряженными. В соответствии с этим можно дать следующую классификацию кислот и оснований.

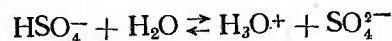
Классификация кислот

1. Электронейтральные кислоты, например:



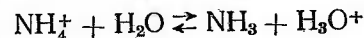
Молекула хлористого водорода отдает протон. В этом случае, так же как и в описываемых ниже примерах, протолизу предшествует простая ионизация.

2. Анионные кислоты, например:



Этот тип кислот образуется на второй или следующей ступени ионизации многоосновных кислот.

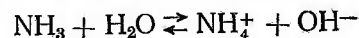
3. Катионные кислоты, например:



Этот тип кислот встречается довольно редко. Приведенную реакцию можно рассматривать как реакцию гидролиза (солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием).

Классификация оснований

1. Электронейтральные основания, например:

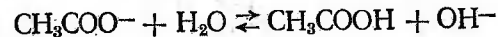


В данном случае к нейтральной молекуле аммиака за счет свободной электронной пары атома азота присоединяется протон от молекулы воды.

2. Анионные основания, например:



Ион синильной кислоты, называемый цианид-ионом, присоединяет протон, в результате чего образуется почти не диссоциирующая синильная кислота, а раствор приобретает щелочную реакцию. Это тоже пример реакции гидролиза. В качестве другого примера можно рассмотреть реакцию ацетат-иона с водой:



Ацетат-ион является довольно сильным основанием, поэтому равновесие смещено в сторону образования уксусной кислоты. Водные растворы ацетатов щелочных металлов имеют щелочную реакцию.

Таким образом, протолитическая теория расширяет представление о кислотах и основаниях, объясняет свойства растворителей и их участие в химических реакциях.

1. Как происходит самоионизация воды и как свойства растворенного вещества связаны со свойствами растворителя?
2. Что такое степень и константа диссоциации? Как они определяют силу электролитов?
3. Почему для сильных электролитов не указываются константы диссоциации?
4. Что такое ионное произведение воды?
5. Что показывает pH раствора и как он определяется?
6. Какие растворы называются буферными? Какую роль буферные системы играют в природе и для чего используются в аналитической химии?
7. Объясните механизм буферного действия фосфатного и карбонатного буферных растворов?
8. Изменяется ли pH буферного раствора при разбавлении его дистиллированной водой?
9. Что такое гидролиз солей? Какие известны случаи гидролиза солей?
10. В чем состоит особенность гидролиза солей, образованных слабыми многоосновными кислотами?
11. Напишите уравнения гидролиза следующих солей: NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_3PO_4 .
12. Что такое кислота и основание с точки зрения протолитической теории?
13. Как объясняется сила кислот и оснований согласно протолитической теории?
14. Как классифицируют кислоты и основания по протолитической теории?

Глава III

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Качественный анализ устанавливает, из каких химических элементов или ионов состоит анализируемое вещество. Он может проводиться химическими, физико-химическими и физическими методами.

Химические методы основаны на химических реакциях, позволяющих обнаружить химический элемент или ион. Анализ можно вести сухим путем, без растворения анализируемого вещества, и мокрым путем, т. е. после предварительного растворения анализируемого вещества.

Сухим путем анализ можно проводить при высокой температуре и без нагревания. При высокой температуре сухой анализ может быть проведен двумя способами: образованием перлов буры и окрашиванием пламени. В первом случае анализируемое вещество и кристаллогидрат тетрабората натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вносят в пламя горелки при помощи платиновой или нихромовой петли и сплавляют, в результате чего образуются так называемые перлы, окрашенные в характерный для данного иона цвет. Например, соли меди дают перлы синего цвета в окислительной части пламени (горячей, богатой кислородом) и перлы красно-бурого цвета в более холодной и бедной кислородом восстановительной части пламени.

Летучие соли некоторых металлов (обычно испытывают хлориды) окрашивают при нагревании бесцветное пламя в характерный для данного металла цвет. Например, соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, а соли калия — в фиолетовый. Сначала петлю необходимо подготовить для работы. С этой целью ее вносят в нижнюю часть светящегося конуса (рис. 24), имеющую относительно низкую температуру. В этих условиях пламя должно остаться бесцветным. Если произошло окрашивание пламени, петлю необходимо

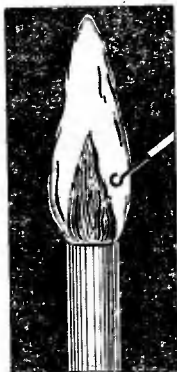


Рис. 24. Окрашивание пламени солями некоторых металлов

промыть в растворе HCl и прокалить до исчезновения окрашивания. После этого на петле можно вносить в пламя кристаллы или раствор летучей соли металла.

Сухой путь анализа при высокой температуре не всегда дает надежные результаты, так как оказывают влияние различные факторы (примеси других веществ, степень нагрева и процентное содержание элемента в анализируемом веществе). Поэтому его используют для предварительного анализа или для подтверждения результатов основного анализа.

При проведении анализа сухим путем без нагревания анализируемое вещество вводят в реакцию со специаль-

но подобранным реактивом (реагентом), позволяющим обнаружить элемент по характерной окраске образующегося в результате реакции соединения. Для ускорения реакции обычно прибегают к растиранию анализируемого вещества и реактива, что увеличивает поверхность их соприкосновения. В связи с этим метод проведения аналитических реакций между твердыми веществами часто называют методом растирания порошков. В результате реакции образуются те же продукты, что и при проведении опыта с растворами. Например, при растирании в фарфоровой ступке смеси соли железа (III) и роданида калия появляется красно-бурое окрашивание. При проведении аналитической реакции с минералом можно реактив растирать на поверхности минерала без предварительного его измельчения.

Иногда измельченный минерал разлагают. Для этого его смешивают с сульфатом аммония (1:6), помещают в маленький тигелек и нагревают на горелке до прекращения выделения белого дыма SO_3 . Полученную массу измельчают и используют для обнаружения элемента. Для проведения реакции нужно брать исследуемое вещество и реактив в малых количествах.

Для проведения анализа мокрым путем анализируемое вещество обязательно должно быть переведено в раствор.

В водном растворе электролиты диссоциируют на ионы. Поэтому аналитические реакции должны протекать быстро,

практически мгновенно, быть необратимыми, сопровождаться образованием характерного осадка, газа или появлением окрашивания.

Аналитические реакции делятся на общие и частные. Общими называются такие аналитические реакции, при которых реактив реагирует с несколькими ионами. Например, катионы Ba^{2+} и Ca^{2+} реагируют с анионом SO_4^{2-} с образованием белых осадков BaSO_4 и CaSO_4 .

Частными называют аналитические реакции, используемые для некоторых ионов. Например, катион Fe^{3+} обнаруживают по его реакции с роданидом калия или аммония по характерному красному окрашиванию. Аналитические реакции проводят с помощью реактивов.

Реактивы делят на групповые, селективные и специфические. Групповыми или общими реактивами называют такие, которые дают аналогичные реакции с целой группой ионов. Селективными или избирательными называют такие реактивы, которые дают сходные реакции с небольшим числом ионов. Например, ферроцианид калия (желтая кровавая соль) дает окрашенные осадки с катионами Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Специфическими называют такие реактивы, которые в определенных условиях опыта позволяют обнаружить в смеси ионов один из них. Например, катионы меди дают синее окрашивание с избытком гидроокиси аммония, лакмус позволяет обнаружить ионы гидроксония и гидроксила.

В зависимости от взятого для анализа количества вещества используют макро-, полумикро- и микрометоды качественного анализа.

Для анализа по макрометоду берут исследуемое вещество массой от 500 мг до 1 г или раствор объемом от 20 до 100 мл. При микрометоде можно анализировать примерно в 100 раз меньшие количества вещества, чем при макрометодом. Это достигается при помощи специальной аппаратуры и посуды и использованием высокочувствительных реакций. В данном учебном пособии качественный анализ описан по полумикрометоду, так как работа с малыми количествами вещества позволяет значительно сократить продолжительность анализа, дает экономно реактивов и обеспечивает хорошие санитарно-гигиенические условия труда. Вместе с тем эта работа требует большой аккуратности и тщательности в выполнении аналитических операций. При полумикрометодом берут для анализа от 10 до 100 мг вещества или

от 0,5 до 8 мл раствора. По современной терминологии макрометод называется грамм-методом, полумикрометод — сантиграмм-методом и микрометод — миллиграмм-методом.

МИКРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЯ

Каждое кристаллическое вещество в твердом виде имеет определенную форму кристаллов. Если на предметном стекле провести определенную химическую реакцию и наблюдать под микроскопом за формой образующихся кристаллов, можно безошибочно судить о том, какой ион образовал кристаллы. Этот метод химического анализа называется микрокристаллоскопией.

Для проведения химической реакции под микроскопом надо очень чисто вымыть предметное стекло, сполоснуть его дистиллированной водой и протереть фильтровальной бумагой, чтобы на стекле не оставалось волосков. Затем в центр предметного стекла надо поместить каплю раствора, а рядом с ней — каплю реактива и обе капли соединить кончиком тонкой стеклянной палочки. Под микроскопом можно наблюдать, как будет проходить реакция в месте соединения капель. Иногда просто каплю реактива добавляют к исследуемой капле. Кристаллы наблюдают на краях капли. Если образуется много мелких кристаллов, наблюдать форму которых под микроскопом трудно, опыт следует повторить с более разбавленным раствором, содержащим нужный ион.

Капельный анализ. Многие химические реакции и особенно те, которые сопровождаются образованием окрашенных соединений, можно проводить так называемым капельным методом. На фарфоровую пластинку или фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора и столько же реактива.

Капельный анализ используют особенно тогда, когда имеется мало исследуемого вещества. Чувствительность капельных реакций достаточно высока, и, пользуясь ими, можно обнаружить небольшие количества какого-либо иона.

На фильтровальной бумаге можно проводить реакции обнаружения и разделения. Например, если на полоску фильтровальной бумаги нанести вначале по капле растворов AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (оба раствора бесцветны), а потом сюда же капнуть одну каплю раствора K_2CrO_4 , образуется

красно-коричневое пятно от смеси осадков Ag_2CrO_4 и PbCrO_4 . Будет преобладать цвет Ag_2CrO_4 как более темный, а желтый цвет осадка PbCrO_4 будет маскироваться. К смеси осадков добавляют каплю раствора NH_4OH . Осадок Ag_2CrO_4 растворяется в NH_4OH с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, и окраска, вызванная осадком Ag_2CrO_4 , исчезнет. Тогда на бумаге ясно проявляется желтый цвет осадка PbCrO_4 .

Так можно проводить многие реакции (табл. 4).

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Все реакции по изучению химических свойств катионов и анионов проводят в пробирках (лучше центрифужных) или реже на предметном стекле для наблюдения под микроскопом.

Для проведения качественного анализа используют 0,5 н. растворы солей, содержащих изучаемые ионы, и, как правило, 2 н. растворы групповых реактивов (за исключением лишь некоторых из них).

Таблица 4
Реактивы для обнаружения некоторых катионов
капельным анализом

Ионы	Реактивы
K^+	Кобальтинитрит натрия $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
NH_4^+	Реактив Несслера
Ba^{2+}	Хромат калия K_2CrO_4
Al^{3+}	Ализарин красный S
Fe^{2+}	Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Феррицианид калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Fe^{3+}	Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Роданид калия KSCN
Ag^+	Сероводород H_2S или сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
Pb^{2+}	Сероводород H_2S или сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
Cu^{2+}	Сероводород H_2S или сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Едкий натр NaOH и гидроокись аммония NH_4OH

Все растворы содержат в склянках (пенициллиновых флаконах), снабженных капельными (глазными) пипетками.

Каждая склянка-капельница должна всегда находиться на определенном месте специального штатива (рис. 25).

Строгое соблюдение этого порядка облегчает работу и значительно уменьшает возможность ошибок.

В первом ряду штатива обычно размещают сухие реактивы, индикаторные бумажки, стеклянные шпатели-лопаточки, во втором ряду — растворы групповых реактивов и индикаторов, в последующих рядах — растворы солей, содержащих изучаемые ионы, и растворы реактивов на эти ионы.

В пробирку вносят указанное в каждом опыте число капель раствора соли и реактива. Это необходимо строго соблюдать, так как избыток реактива может привести к искажению результатов анализа.

При внесении раствора реактива в пробирку нельзя касаться ее стенок, в противном случае можно испортить раствор реактива. Нельзя сливать обратно в капельницу взятую из нее и не использованную для проведения опыта часть раствора реактива, так как это тоже может вызвать его загрязнение.

Совершенно недопустимо пользоваться одновременно двумя капельницами, так как в этом случае можно легко спутать пробки со вставленными в них пипетками и в результате испортить реактивы.

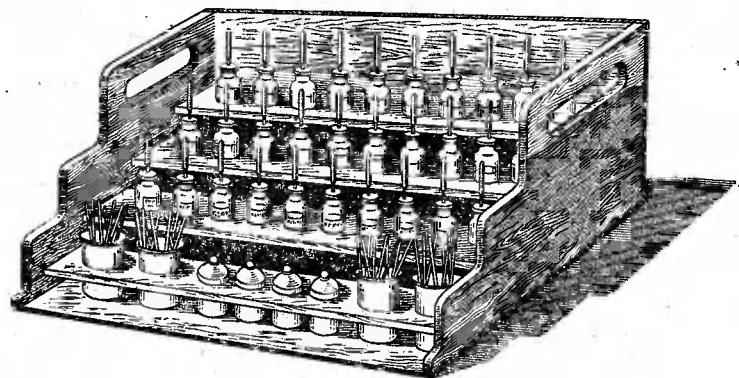


Рис. 25. Штатив с набором реактивов для качественного полумикро-анализа.

Проводить опыты нужно с малыми количествами реактивов, это приучает к аккуратности, позволяет экономно расходовать реактивы и создает хорошие санитарно-гигиенические условия в химической лаборатории. Особенно большое значение это имеет при работе с газами, повышенное содержание которых в воздухе помещения может вызвать отравление. Так, например, при анализе катионов сероводородным методом применяется сероводород, который получается в простом самодельном приборе, изображенном на рисунке 26. При этом для уменьшения количества сероводорода, попадающего в атмосферу, используется не обычный способ получения сероводорода из сернистого железа действием на него кислот, а нагревание специальных таблеток из смеси серы, парафина и минерального наполнителя. В пробирку прибора помещают таблетку, закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и опускают пипетку почти до дна пробирки в раствор, через который нужно пропускать сероводород. Выделение газа прекращается, как только перестают нагревать таблетку — таким путем регулируют поступление сероводорода. Из одной таблетки массой 0,5 г можно при нагревании до 170°C получить около 120 мл сероводорода, что вполне достаточно для проведения работы.

Если по ходу реакции необходимо нагревание, его проводят на водяной бане или на микробане (рис. 27).

Если в пробирку приходится наливать несколько растворов, общий объем их должен занимать не более $\frac{1}{2}$ объема пробирки. Чем больше налито раствора в пробирку, тем труднее проводить перемешивание и другие операции. Если все же общий объем раствора будет большим, ни в коем случае нельзя выливать часть его в раковину. При отливании раствора можно потерять те ионы, которые исследуются.

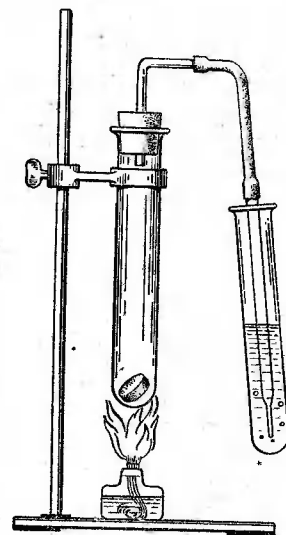


Рис. 26. Прибор для получения сероводорода нагреванием специальных таблеток.

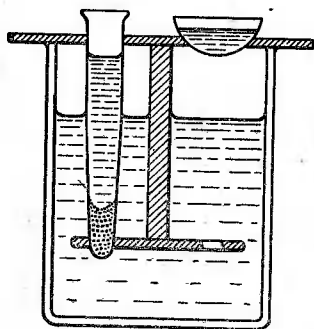


Рис. 27. Водяная микробаня.

Поэтому лучше перелить раствор в фарфоровую чашку и упарить его на водяной или на песочной бане приблизительно наполовину, что повысит концентрацию ионов и этим облегчится их обнаружение.

Многие реакции можно проводить капельным методом на кусочке фильтровальной бумаги или на готовом фильтре. Техника проведения этих реакций описана на стр. 70.

Для каждого иона существует предельное разбавление, превышение которого, т. е. разбавление раствора выше допустимого, приводит к тому, что обнаружение иона становится невозможным. При осаждении какого-либо иона или группы ионов нужно проверять полноту осаждения. Для этого дают отстояться осадку в пробирке, а к жидкости над осадком прибавляют 2—3 капли раствора осадителя. Если при этом не будет наблюдаться образования осадка, полнота осаждения достигнута. Если же осадок образуется, нужно добавить новую порцию осадителя. Отделение осадка производят центрифугированием. Центрифугат отбирают пипеткой, но так, чтобы не захватить осадок. В центрифугате следует проверить полноту осаждения иона.

Нужно помнить цвета осадков или окраску растворов, которые характерны для некоторых ионов. Это очень помогает при проведении анализа, так как позволяет сделать предположение, какие ионы находятся в растворе, и при дальнейшей работе остается только доказать правильность этого предположения.

Работы по качественному анализу включают опыты по изучению реакций ионов, анализ смеси ионов известного состава (тренировочные задачи) и анализ смеси ионов неизвестного состава (контрольные задачи).

Необходимо записать название работы, номер задачи и описать физические свойства твердого вещества или раствора, полученных для анализа. Все записи работ по качественному анализу ведите в рабочей тетради в такой форме:

Название работы

Задача № _____ дата _____

Исследуемое вещество или раствор	Предположения о присутствии ионов в веществе или растворе ¹	Операции	Прибавляемые реактивы и условия проведения реакции	Наблюдения	Выводы и химические уравнения
----------------------------------	--	----------	--	------------	-------------------------------

Вопросы

1. Какие существуют химические методы качественного анализа?
2. В чем состоит «сухой» способ выполнения аналитических реакций?
3. Как проводят анализ сухим путем при высокой температуре?
4. Как проводят анализ между твердыми веществами? Каковы его положительные стороны и недостатки?
5. В чем состоит «мокрый» способ выполнения аналитических реакций?
6. Какие реагенты называются групповыми, селективными и специфическими?
7. Как выполняют капельный и микрокристаллоскопический анализы?

КАТИОНЫ

КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

Большинство аналитических реакций не селективно, поэтому обнаружение ряда катионов в присутствии других катионов вызывает большие трудности.

В качественном анализе большое значение имеет определенная последовательность добавления реактивов — так называемый систематический ход анализа. При этом ходе анализа катионы разделяются на аналитические группы групповыми реактивами. Широкое распространение получили две классификации катионов: сероводородная и кислотно-щелочная. В сероводородной классификации основным групповым реактивом является сероводород, в кислотно-щелочной — кислоты (HCl и H_2SO_4) и щелочи (NaOH и NH_4OH).

Сероводородная классификация была разработана более 100 лет тому назад, имеет тесную связь с периодической системой элементов Д. И. Менделеева и считается классической.

¹ Если проводится тренировочный анализ анализируемой смеси, которую вы готовите сами, то эта графа схемы исключается.

Кислотно-щелочная классификация была предложена в 1947 г. и имеет ряд преимуществ перед сероводородной классификацией.

Мы представим в общих чертах обе указанные классификации для того, чтобы вы получили общее представление о них, а затем более детально разберем ход анализа катионов по каждому методу отдельно.

Сероводородный метод качественного анализа

СЕРОВОДОРОДНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

По сероводородной (сульфидной) классификации катионы делятся на пять аналитических групп групповыми реактивами: карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, сероводородом H_2S и многосернистым аммонием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Как классифицируют катионы, показано в таблице 5.

Первая аналитическая группа (катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ и Mg^{2+})

Все эти катионы бесцветны. Общего реактива, осаждающего все катионы первой аналитической группы, нет, так как растворимость в воде солей, содержащих первые три катиона, очень хорошая.

На катион NH_4^+ имеется селективная реакция со щелочью, позволяющая обнаруживать его в присутствии всех других катионов, поэтому катион NH_4^+ обнаруживают в предварительном испытании растворов.

Катион Mg^{2+} по химическим свойствам близок к Ba^{2+} и Ca^{2+} , однако при систематическом анализе он остается в растворе вместе с катионами первой группы и поэтому включен в нее.

Катион Mg^{2+} отличается от катионов второй группы отношением к групповому реактиву на вторую группу $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии солей аммония. Поэтому необходимо рассмотреть химизм этой реакции.

При взаимодействии катиона Mg^{2+} с растворимыми в воде карбонатами Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образуется нера-

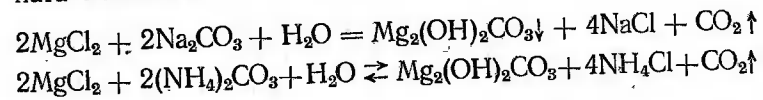
Таблица 5

Сульфидная классификация катионов

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды нерастворимы в воде (или разлагаются водой с образованием нерастворимых в ней гидроксидов)	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты нерастворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах (или разлагаются водой с образованием растворимых в кислотах гидроксидов)	3-я группа	4-я группа
1-я группа K^+ Na^+ NH_4^+ Mg^{2+}	2-я группа Ba^{2+} Ca^{2+}	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах (или разлагаются водой с образованием растворимых в кислотах гидроксидов)	3-я группа Al^{3+} Fe^{2+} Fe^{3+} Zn^{2+}	4-я группа 1-я подгруппа $(\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+})$, хлориды нерастворимы в воде 2-я подгруппа (Cu^{2+}) , хлориды растворимы в воде
Группового реактива нет	Групповой реактив $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl	Групповой реактив $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl	Групповой реактив H_2S в присутствии HCl	5-я группа (Sn^{2+}) Сульфиды растворимы в многосернистом аммонии Групповой реактив $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды нерастворимы в воде (или разлагаются водой с образованием нерастворимых в ней гидроксидов)	
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты нерастворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах (или разлагаются водой с образованием растворимых в кислотах гидроксидов)	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах
	Осадки BaCO ₃ CaCO ₃	Осадки Al(OH) ₃ FeS Fe ₂ S ₃ ZnS	HCl осаждает 1-ю подгруппу Осадки AgCl CuS PbCl ₂ PbS Раствор (NH ₄) ₂ SnS ₃

творимый в воде белый аморфный осадок основного карбоната магния:



Однако реакция с карбонатом аммония обратима, и поэтому катион Mg^{2+} осаждается не полностью. Равновесие может быть сдвинуто влево в присутствии аммонийных солей вследствие того, что катионы аммония NH_4^+ связывают анионы гидроксила OH^- с образованием малодиссоциирующего NH_4OH .

В результате произведение концентраций ионов, оставшихся в растворе, становится меньше произведения растворимости содержащей их соли $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, и осадок растворяется



Именно поэтому катион Mg^{2+} относят к первой аналитической группе катионов.

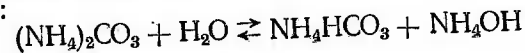
Опыты. Реакция катиона Mg^{2+} с $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. В три пробирки внесите по 2 капли раствора MgCl_2 или MgSO_4 , в первую добавьте 2 капли раствора NH_4Cl , а в две остальные по 2 капли воды. Затем в каждую из трех пробирок добавьте по 2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Содержимое пробирок перемешайте и слегка нагрейте.

Почему в первой пробирке не выпал осадок? Осадки в остальных двух пробирках сравните между собой. Содержимое этих пробирок разделите пополам и попробуйте растворить осадок в растворах HCl и NH_4Cl .

Вторая аналитическая группа (катионы Ba^{2+} и Ca^{2+})

Эти катионы не дают осадков при взаимодействии с сероводородом, но осаждаются карбонатом аммония, являющимся групповым реактивом.

Гидрокарбонаты бария и кальция растворимы в воде, поэтому осаждение групповым реактивом проводят в присутствии гидроокиси аммония, препятствующей образованию гидрокарбонат-иона вследствие гидролиза карбоната аммония:



При осаждении катионов второй группы в анализируемый раствор необходимо добавить столько NH_4OH , чтобы раствор стал щелочным.

Опыт. Осаждение катионов второй группы Ba^{2+} и Ca^{2+} групповым реактивом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Возьмите две пробирки. В одну пробирку внесите 2—3 капли раствора BaCl_2 , в другую — столько же капель раствора CaCl_2 .

Добавьте в каждую пробирку по 1 капле 2 н. растворов NH_4OH и NH_4Cl . Нагрейте пробирки с содержимым на водяной бане и прибавьте в каждую из них по 3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Рассмотрите выпавшие осадки.

Проверьте, образуется ли такой же осадок при добавлении к раствору CaCl_2 раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3 .

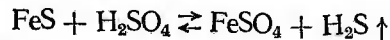
Третья аналитическая группа (катионы Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+})

Два из этих изучаемых катионов окрашены: катион Fe^{2+} бледно-зеленого цвета, а катион Fe^{3+} желтого цвета.

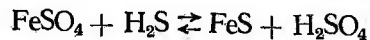
По отношению гидроокисей, содержащих эти катионы, к сильной щелочи, взятой в избытке, можно разделить катионы третьей группы на две подгруппы. Катионы первой подгруппы образуют гидроокиси с амфотерными свойствами $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, они растворяются в избытке сильной щелочи.

Катионы второй подгруппы образуют гидроокиси с основными свойствами, в избытке сильной щелочи они нерастворимы.

Характерным общим свойством этих катионов является способность их сульфидов легко растворяться в разбавленных растворах сильных кислот:



Отсюда следует, что H_2S не может быть использован для осаждения большинства катионов в виде сульфидов, так как они при этом растворяются в образовавшейся кислоте, т. е. реакция идет в обратном направлении:

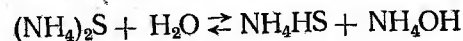


Этого можно было бы избежать, если заменить H_2S растворимыми в воде Na_2S или K_2S , но в этом случае в анализи-

руемый раствор будут введены катионы, которые обнаруживаются лишь в самом конце анализа.

Поэтому наиболее удобно применить в качестве группового реактива на катионы третьей группы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, так как катион NH_4^+ легко обнаруживается в предварительном испытании раствора.

Этот реактив готовят пропусканием H_2S в водный раствор аммиака. Однако $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, являясь солью слабого основания и слабой кислоты, сильно гидролизуется:

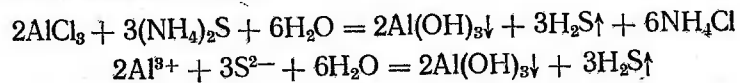


Для того чтобы подавить гидролиз сульфида аммония, необходимо сместить равновесие влево.

По закону действия масс это можно сделать добавлением NH_4OH . Поэтому осаждение надо проводить в щелочной аммиачной среде. Наиболее благоприятна для осаждения катионов третьей группы среда с рН около 9. Эта среда создается при помощи буферной смеси NH_4Cl и NH_4OH .

Хлорид аммония является составной частью буферной смеси и одновременно предотвращает образование коллоидного раствора сульфидами, что затруднит их осаждение. Предотвратить образование коллоидов можно двумя путями: добавлением электролита и нагреванием раствора. Нагревание ведут на водяной бане. Групповой реактив добавляют лишь после того, как будут добавлены NH_4OH и NH_4Cl и исследуемый раствор достаточно сильно нагрет.

При действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на катионы третьей группы не всегда образуются сульфиды. Так, например, сульфид алюминия не образуется, выпадает белый осадок гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$:



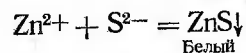
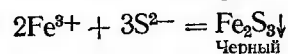
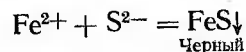
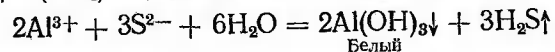
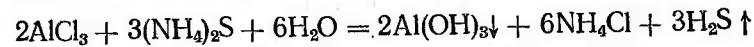
Объясняется это тем, что произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ достигается раньше, чем произведение растворимости Al_2S_3 .

Сульфид алюминия подвергается полному гидролизу, так как оба его продукта $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2S удаляются из сферы реакции.

Опыт. Реакции катионов третьей группы Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} с групповым реактивом — сульфидом аммония. Возьмите четыре пробирки. Внесите в каждую из них

по 2—3 капли растворов солей алюминия, железа (II), железа (III) и цинка. Во все пробирки добавьте равное число капель раствора сульфида аммония. Отметьте цвет осадков, выясните их отношение к соляной кислоте и едкому натру.

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Например:



Четвертая аналитическая группа (катионы Ag^+ , Pb^{2+} и Cu^{2+})

Их сульфиды нерастворимы в воде и в разбавленных минеральных кислотах, поэтому групповым реактивом для них служит сероводород в кислой среде.

Катионы четвертой группы различаются по своим свойствам и, в частности, по отношению к хлорид-иону. Это позволяет разделить группу на две подгруппы: подгруппу серебра, в которую входят Ag^+ и Pb^{2+} , и подгруппу меди, включающую Cu^{2+} .

Общим реактивом на катионы подгруппы серебра является раствор HCl . Наиболее полное осаждение катионов этой подгруппы достигается при pH около 0,5, этому значению pH соответствует 0,3 н. раствор HCl .

При анализе катионы четвертой группы осаждаются H_2S в солянокислой среде, при этом катионы Ag^+ и Pb^{2+} отделяются в виде осадков хлоридов (частично катионы Pb^{2+} остаются в растворе, так как хлорид свинца PbCl_2 малорастворим), а катионы Cu^{2+} и частично катионы Pb^{2+} осаждаются в виде сульфидов.

Опыт. Реакции катионов четвертой группы Ag^+ , Pb^{2+} и Cu^{2+} с сероводородом в кислой среде. Возьмите три пробирки. В первую внесите 4 капли раствора AgNO_3 , во вторую столько же раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и в третью равное

число капель раствора соли меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или CuSO_4 . В каждую пробирку добавьте 6 капель дистиллированной воды и 2 капли 2 н. раствора кислоты (в первую и вторую пробирки уксусной, в третью пробирку соляной).

Через каждый раствор пропустите газообразный сероводород или прилейте свежеприготовленную сероводородную воду. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Какого цвета осадки образуются при этом? Различаются ли они по внешним признакам? Что произойдет, если в первую и вторую пробирки вместо уксусной кислоты добавить соляную?

Пятая аналитическая группа (катион Sn^{2+})

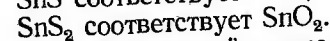
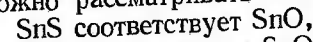
Катионы 5-й аналитической группы отличаются тем, что их сульфиды не растворяются ни в воде, ни в разбавленных минеральных кислотах, но растворяются в растворе многосернистого аммония. Этим они отличаются от сульфидов 4-й группы, с которыми они осаждаются при действии газообразного H_2S в кислой среде.

Раствор многосернистого аммония готовится насыщением раствора сульфида аммония серой. Для этого 1 л сульфида аммония взбалтывают с 12 г порошкообразной серы, оставляют стоять на сутки, а затем отделяют желтый раствор от нерастворившейся серы декантацией или фильтрованием.

Что происходит при растворении сульфидов 5-й группы в многосернистом аммонии?

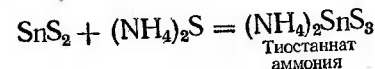
Многосернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ можно рассматривать как аналог перекиси водорода H_2O_2 . И действительно, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ является окислителем и может окислять, например, SnS до дисульфида олова SnS_2 .

Сульфиды можно рассматривать как аналоги окислов:

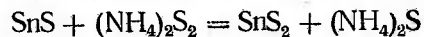


Первый окисел основной, а второй — кислотный.

Сульфиды ведут себя аналогично относительно $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Сульфид SnS_2 растворяется в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием так называемой тиосоли, в которой вместо кислорода стоит сера:



Сульфид SnS в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не растворяется, так как вещества основного характера не реагируют друг с другом. Поэтому, если в смеси катионов будет присутствовать ион Sn^{2+} , образующийся при пропускании через раствор сероводорода, сульфид SnS при обработке осадка раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ раствориться не будет. Если же его окислить до SnS_2 , тогда этот сульфид растворится и его можно будет отделить от сульфидов катионов 4-й группы. Чем же его окислить? Проще всего это можно сделать при помощи многосернистого аммония. Подействовав на осадок SnS раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, получим SnS_2 :



Именно поэтому многосернистый аммоний — групповой реактив для катионов 5-й группы.

Свободные тиокислоты получить в растворе не удастся. Известны только их соли. Они отличаются непрочностью и при действии даже слабых кислот разрушаются, образуя сульфиды:



Образующийся сероводород окисляется воздухом до элементной серы. Она образуется также при разложении многосернистого аммония кислотами. Поэтому вместе с выделившимися сульфидами катионов 5-й группы в осадке будет много свободной серы.

Нужно также помнить, что катионы 5-й аналитической группы проявляют переменную валентность и могут как окисляться, так и восстанавливаться. Из катионов 5-й группы будет рассмотрен только катион олова Sn^{2+} .

Опыт. Осаждение катиона Sn^{2+} сероводородом. В пробирку внесите 2—3 капли раствора SnCl_2 , добавьте 2 капли 2 н. раствора HCl и 15 капель дистиллированной воды. Через раствор пропустите газообразный сероводород. Образуется осадок шоколадного цвета — сульфид олова:



На осадок подействуйте раствором многосернистого аммония.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНЫ ПЯТИ ГРУПП, ПО СЕРОВОДОРОДНОМУ МЕТОДУ

Разделение смеси катионов на группы проводят в строго определенной последовательности при помощи групповых реактивов. Таким образом, аналитическая задача распадается на несколько более простых задач.

Групповой реактив часто не только осаждает катионы, но и растворяет осадки. Например, групповой реактив на катион второй группы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ приводит к образованию осадков карбонатов BaCO_3 и CaCO_3 , а отделение катионов пятой группы от второй подгруппы четвертой группы основано на способности сульфидов катионов пятой группы растворяться в многосернистом аммонии. При этом необходимо добиваться полноты осаждения катионов.

Обратите внимание также на то, что последовательность выделения аналитических групп из раствора при сероводородном методе обратна их нумерации, т. е. сначала выделяются катионы четвертой и пятой групп, анализ же катионов первой группы проводится в последнюю очередь.

Анализ раствора или сухой соли на аналитические группы катионов по сероводородному методу

Выданный вам раствор или твердое вещество разделите на две равные части: одну используйте для проведения анализа, другую оставьте на случай необходимости повторить испытание или проверить результаты.

1. Растворение твердого вещества. Твердое вещество необходимо растворить. В качестве растворителя берется вода. Если вещество не растворилось, попробуйте осторожно нагреть взвесь. В случае отрицательного результата следует попробовать растворить твердое вещество в 2 н. растворе соляной кислоты и лишь в крайнем случае в 2 н. растворе азотной кислоты.

2. Предварительное испытание исследуемого раствора. Проведите предварительное испытание выданного или приготовленного вами раствора на реакцию среды при помощи универсального индикатора, на катион NH_4^+ , отметьте цвет исследуемого раствора.

Присутствие катионов каких аналитических групп можно предполагать в растворе?

3. Разделение катионов на аналитические группы:

а) испытание на катионы 1-й подгруппы 4-й группы:

К 2 каплям исследуемого раствора прибавьте 10 капель 2 н. раствора HCl. Если белый осадок выпал, отделите его фильтрованием или декантацией, предварительно проверив на полноту осаждения;

б) испытание на катионы 2-й подгруппы 4-й группы и на катионы 5-й группы:

Фильтрат или раствор после добавления соляной кислоты, если осадок не образовался, нагрейте на водяной бане и пропустите в него сероводород. Если выпал окрашенный осадок, отделите его и обработайте многосернистым аммонием. Растворение осадка доказывает, что в растворе был катион 5-й группы (Sn^{2+}).

Если осадок черного цвета, в растворе был катион 2-й подгруппы 4-й группы (Cu^{2+});

в) испытание на катионы 3-й группы:

К 3 каплям фильтрата прибавьте 3 капли раствора сульфида аммония в присутствии NH_4OH и NH_4Cl . Если осадок выпал, в растворе содержались катионы 3-й группы (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}). Осадки отделите фильтрованием;

г) испытание на катионы 2-й группы:

К 3 каплям фильтрата прибавьте 3 капли раствора карбоната аммония в присутствии NH_4OH и NH_4Cl . Если осадок выпал, в растворе содержались катионы 2-й группы.

Испытание на катионы 1-й группы в данной работе не проводится, так как она не имеет группового реактива.

ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ¹

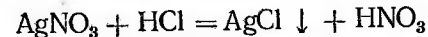
На каждый катион известно много реакций обнаружения. Мы ограничимся несколькими реакциями, позволяющими с достаточной надежностью получить результаты при анализе смесей изучаемых нами ионов.

Обнаружение иона Ag^+

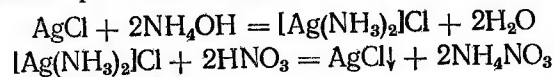
Опыт. Реакция с соляной кислотой и ее солями. В пробирку поместите 1—2 капли раствора AgNO_3 и до-

¹ Катионы расположены в соответствии с группами кислотно-щелочной классификации.

бавьте к нему 1 каплю раствора HCl или NaCl. Тотчас выпадает белый творожистый осадок AgCl :



К полученному осадку добавьте избыток раствора NH_4OH и хорошо перемешайте. Осадок растворится. Если же к полученному раствору добавить несколько капель HNO_3 до слабокислой реакции, осадок выпадает снова:



В отличие от хлорида серебра иодид серебра нерастворим в растворе NH_4OH , а бромид серебра лишь немного растворим.

Обнаружение иона Pb^{2+}

Опыт. Реакция с иодидом калия. Возьмите в пробирку 2—3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, добавьте 5—6 капель дистиллированной воды и 2 капли раствора KI. Тотчас выпадет осадок желтого цвета:



Опустите пробирку с осадком PbI_2 в горячую водяную баню. Вы заметите, что осадок растворяется. Если полученный раствор охладить струей водопроводной воды, вы будете наблюдать выпадение переливающихся золотистых кристаллов.

Реакцию образования PbI_2 можно проводить и между твердыми веществами. В маленький фарфоровый тигелек поместите несколько кристалликов любой соли свинца, даже малорастворимой PbSO_4 , добавьте 2—3 кристаллика KI и разотрите стеклянной палочкой. Масса окрасится в желтый цвет. Реакцию можно проводить и на кусочке фильтровальной бумаги.

Обнаружение иона Ba^{2+}

Опыт 1. Реакции с серной кислотой или растворимыми сульфатами (см. опыт 1, стр. 114).

Опыт 2. Реакция с хроматом калия. В три пробирки внесите по 3 капли раствора соли: в первую BaCl_2 , во вторую CaCl_2 , в третью $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Добавьте в каждую про-

бирку каплю раствора хромата калия K_2CrO_4 и каплю уксусной кислоты. Содержимое пробирок перемешайте.

В пробирке с солью бария наблюдайте образование желтого осадка хромата бария $BaCrO_4$. Испытайте растворимость осадков в уксусной кислоте, соляной кислоте и в едком натре.

Свойства осадков. Осадок хромата бария нерастворим в уксусной кислоте и едкой щелочи, но растворяется в соляной кислоте. Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и соляной кислотах, но растворяется в азотной кислоте и в отличие от хромата бария растворим в едкой щелочи, так как обладает амфотерными свойствами:



Условия проведения реакции. Реакцию на катион Ba^{2+} с хроматом калия можно проводить при добавлении уксусной кислоты и в присутствии катионов Ca^{2+} , так как хромат кальция в ней растворяется.

Опыт 3. Окрашивание пламени. Петлей нихромовой проволоки возьмите кристаллик хлорида бария или раствор этой соли и внесите в бесцветное пламя газовой горелки. Пламя окрашивается в желтовато-зеленый цвет.

Обнаружение иона Ca^{2+}

Опыт 1. Реакции с оксалатом аммония. В две пробирки внесите по 2 капли растворов солей: в первую $CaCl_2$, во вторую $BaCl_2$. В каждую пробирку прибавьте по 2 капли раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Различаются ли эти осадки? Выясните, растворяются ли эти осадки в уксусной и соляной кислотах.

Свойства осадков. Осадки BaC_2O_4 и CaC_2O_4 белые мелкокристаллические, они растворяются в соляной кислоте и не растворяются в уксусной кислоте.

Условия проведения реакции. Реакцию следует проводить в нейтральной или слабокислой среде. Если исследуемый раствор имеет кислую среду, его необходимо предварительно нейтрализовать. Присутствие в растворе катионов Ba^{2+} мешает обнаружению катиона Ca^{2+} , в этом случае катионы Ba^{2+} необходимо предварительно осадить.

Опыт 2. Окрашивание пламени. В петлю нихромовой проволоки поместите кристаллик легучей соли кальция $CaCl_2$ или ее раствор и внесите в бесцветное пламя. Пламя окрашивается в кирпично-красный цвет.

Обнаружение иона Na^+

Почти все соли, содержащие ион Na^+ , растворимы в воде, их растворы бесцветны. Поэтому на ионы Na^+ имеется очень мало реагентов.

Опыт 1. Реакция с ацетатом уранила $UO_2(CH_3COO)_2$. Эту реакцию можно проводить только как микрокристаллоскопическую.

Поместите одну каплю раствора соли натрия $NaNO_3$ или $NaCl$ на предметное стекло, осторожно выпарьте досуха и добавьте к сухому остатку каплю раствора уранил-ацетата в разбавленной уксусной кислоте, дайте постоять 2—3 мин, а потом посмотрите в микроскоп. В поле зрения должны появиться желтоватого цвета кристаллы натрий-уранил-ацетата правильной тетраэдрической или октаэдрической формы (рис. 28).

Свойства осадка. Осадок трудно растворяется в воде, нерастворим в уксусной кислоте, разрушается при действии едких щелочей.

Условия проведения реакции. Необходимо, чтобы раствор имел слабокислую реакцию, но ни в коем случае не щелочную. Поэтому к исследуемому раствору полезно добавить одну каплю уксусной кислоты. Реакции не мешает присутствие большого количества других ионов (до 25).

Опыт 2. Окрашивание пламени. Все соли натрия окрашивают бесцветное пламя в интенсивный желтый цвет, но пользоваться этим способом для доказательства присутствия иона Na^+ в растворе не рекомендуется, так как натрий может попасть в анализируемый раствор даже из стекла посуды.

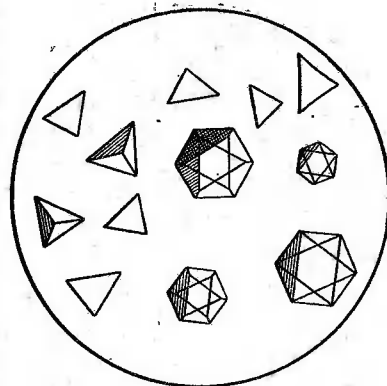


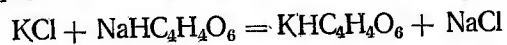
Рис. 28. Кристаллы двойной соли натрий-уранил ацетата $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$

Только по устойчивому окрашиванию пламени можно судить о том, что в растворе действительно была соль натрия.

Обнаружение иона K^+

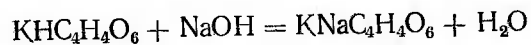
Почти все соли калия, подобно солям натрия, растворимы в воде.

Опыт 1. Реакция с гидротартратом натрия. Возьмите три пробирки, внесите в каждую из них по 2—3 капли раствора KCl или KNO_3 . Затем в эти же пробирки пипеткой внесите по 2 капли раствора гидротартрата натрия $NaHC_4H_4O_6$. Происходит реакция:



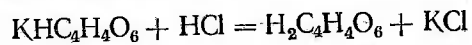
Если осадок сразу не образуется, то стеклянной палочкой осторожно потрите в жидкости о стенку пробирки. В результате быстро появляется белый мелкокристаллический осадок, так как образующиеся при трении мельчайшие частички стекла становятся центрами кристаллизации. Возьмите стеклянной палочкой немного этого осадка и рассмотрите под микроскопом.

Свойства осадка. В одну из пробирок добавьте каплю раствора $NaOH$ или KOH и перемешайте. Осадок растворяется вследствие образования двойной соли винной кислоты:



Если осадок полностью не растворился, добавьте еще каплю раствора $NaOH$.

В другую пробирку добавьте каплю раствора HCl . Осадок также растворяется:



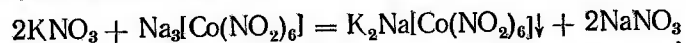
Третью пробирку с осадком опустите в горячую воду. При перемешивании стеклянной палочкой осадок растворяется. Охладите раствор в пробирке струей холодной водопроводной воды. Осадок появляется вновь. Следовательно, осадок гидротартрата калия растворяется в щелочах, минеральных кислотах и в горячей воде.

Условия проведения реакции. Чтобы эта реакция удалась, необходимо, чтобы исследуемый раствор имел нейтральную реакцию и реакция проводилась с холодным раствором или при охлаждении.

Катион NH_4^+ с гидротартратом натрия дает тоже белый мелкокристаллический осадок.

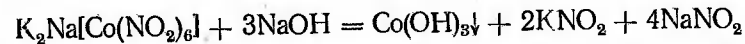
Опыт 2. Реакция с кобальтинитритом натрия. Реакция с кобальтинитритом натрия высоко чувствительна и легко удаётся.

В две пробирки поместите по 2—3 капли раствора KCl или KNO_3 и к ним добавьте по капле раствора кобальтинитрита натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Тотчас же выпадает желтый мелкокристаллический осадок двойной соли кобальтинитрита калия-натрия:



Немного осадка перенесите на предметное стекло и рассмотрите в микроскоп форму кристаллов.

В одну пробирку с осадком добавьте некоторый избыток HCl и перемешайте. Осадок в значительной части растворяется. В другую пробирку добавьте 2—3 капли раствора $NaOH$. Вместо кристаллического желтого осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ образуется аморфный осадок $Co(OH)_3$ желто-зеленоватого цвета:



Свойства осадка. Осадок растворяется в избытке минеральной кислоты и разрушается при действии едких щелочей.

Условия проведения реакции. Исследуемый раствор должен иметь нейтральную или слабокислую реакцию, но только не щелочную. Проведению реакции мешает присутствие иона аммония, образующего осадок такого же цвета.

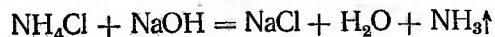
Опыт 3. Окрашивание пламени. В петлю проволоки поместите каплю раствора или несколько кристалликов KCl или KNO_3 . Пламя окрашивается в слабо-лиловый цвет, становящийся особенно заметным при рассматривании через синее стекло или пленку.

Обнаружение иона NH_4^+

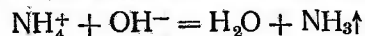
Ион NH_4^+ обладает свойствами катиона и образует соли, обычно хорошо растворимые в воде. Химические свойства иона NH_4^+ очень похожи на свойства иона K^+ .

Опыт 1. Действие едких щелочей ($NaOH$ или KOH). При действии едких щелочей на соли аммония при нагревании выделяется свободный аммиак NH_3 . В пробирку вне-

сите 2—3 капли раствора NH_4Cl и добавьте туда же 2 капли раствора NaOH :



Согласно протолитической теории здесь ион NH_4^+ играет роль кислоты, которая отдает протон, нейтрализующий гидроксильную группу, с образованием воды:



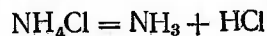
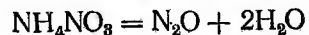
Нагрейте пробирку на водяной бане. Полоску красной лакмусовой бумажки смочите дистиллированной водой и осторожно введите ее в пробирку так, чтобы не касаться стенок пробирки. Бумажка посинеет. Вместо красной лакмусовой бумажки можно взять фенолфталеиновую бумажку, она становится малиновой.

Опыт 2. Обнаружение иона NH_4^+ реактивом Несслера. Самой чувствительной реакцией на ион NH_4^+ является обнаружение реактивом Несслера, который представляет собой щелочной раствор комплексной соли ртути $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. В пробирку внесите 2—3 капли раствора NH_4Cl и туда же добавьте 2—3 капли реактива Несслера. Тотчас образуется желто-бурый осадок $[\text{NH}_2\text{HgI}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Если в растворе было мало солей аммония, осадок не выпадет, но раствор окрасится в желтый цвет.

Свойства осадка. Разрушается при действии минеральных кислот.

Условия проведения реакции. Обязательно щелочная или нейтральная среда. Мешают катионы, образующие со щелочами окрашенные гидроокиси Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

Опыт 3. Летучесть солей аммония. Соли аммония при нагревании и особенно при прокаливании возгоняются. Соли аммония при прокаливании могут частично разлагаться:



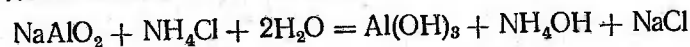
Летучесть аммонийных солей используют для отделения этого иона от других ионов прокаливанием сухого осадка, получающегося после выпаривания раствора.

Обнаружение иона Al^{3+}

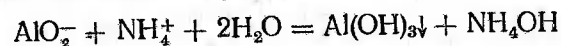
Опыт 1. Реакции с гидроокисью аммония. В пробирку внесите 4 капли раствора AlCl_3 , добавьте 4 капли 2 н. раствора NH_4OH и осторожно нагрейте смесь на пламени горелки. Осадок разделите на 3 части. К одной добавьте 2 н. раствор HCl , к другой 2 н. раствор NaOH , к третьей 2 н. раствор NH_4OH .

Напишите уравнения реакций и сделайте общий вывод.

Опыт 2. Взаимодействие метаалюмината натрия с хлоридом аммония. К полученному раствору во второй пробирке добавляйте кристаллический хлорид аммония до выпадения белого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$:



или в ионном виде:



Нагревание раствора до удаления запаха аммиака благоприятствует этой реакции.

Опыт 3. Обнаружение иона Al^{3+} ализарином красным S в аммиачной среде. На предметное стекло нанесите каплю раствора AlCl_3 , добавьте каплю 2 н. раствора NH_4OH и каплю 0,1-процентного раствора органического реагента—ализарина красного S. Слегка подогрейте смесь, держа предметное стекло высоко над пламенем горелки. Образуется соединение алюминия ярко-красного цвета.

Для контроля рядом на предметном стекле приготовьте смесь, отличающуюся от исследуемой тем, что вместо капли раствора соли алюминия берется капля дистиллированной воды.

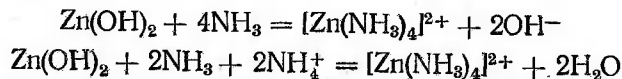
Условия проведения реакции. Присутствие в анализируемом растворе катионов Fe^{3+} и Zn^{2+} мешает проведению реакции с ализарином красным S, так как дают с ним окрашенные осадки. Эти катионы необходимо отделить или связать в комплексные соединения.

Обнаружение иона Zn^{2+}

Опыт 1. Реакция с гидроокисью аммония. В пробирку внесите 4 капли раствора соли цинка ZnCl_2 или ZnSO_4 и добавляйте по каплям 2 н. раствор NH_4OH до образования осадка.

Содержимое пробирки разделите на три части. К первой добавьте NH_4OH , а ко второй NH_4Cl до растворения осадка. Одинаково ли хорошо растворяются $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в обоих случаях?

При растворении $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в NH_4OH и NH_4Cl протекают следующие реакции:



Почему растворение $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в присутствии солей аммония ускоряется?

Условия проведения реакции. Катионы Zn^{2+} нельзя осадить из раствора, содержащего аммонийную соль, при помощи NH_4OH .

При действии NH_4Cl на раствор цинката натрия осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не выделяется, в отличие от раствора алюмината натрия, так как образуются растворимые комплексные аммиакат-ионы цинка.

Опыт 2. Реакция с феррицианидом калия (красной кровяной солью). В пробирку внесите 2 капли раствора соли цинка и добавьте 2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выделяется коричневатожелтый осадок феррицианида цинка $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Свойства осадка. Осадок растворяется в едких щелочах, в аммиаке и в соляной кислоте, но не растворяется в уксусной кислоте.

Условия проведения реакции. Раствор должен быть нейтральным или слабокислым (от уксусной кислоты).

Обнаружение иона Mg^{2+}

Опыт. Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 . Ион Mg^{2+} в присутствии иона NH_4^+ образует с гидрофосфатом натрия нерастворимый в воде белый мелкокристаллический осадок магний-аммоний фосфата MgNH_4PO_4 (рис. 29, а и б). В пробирку внесите 2—3 капли раствора MgCl_2 , добавьте раствор NH_4OH до образования осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а затем раствор NH_4Cl до полного растворения осадка. К полученному раствору добавьте 2 капли раствора Na_2HPO_4 , выпадает белый осадок двойной соли:

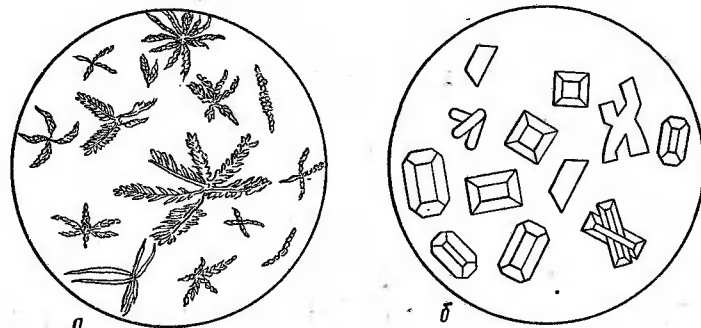
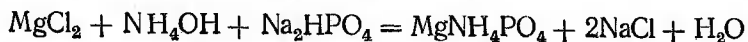


Рис. 29. Кристаллы двойной соли магний-аммоний фосфата $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

а — образовавшиеся при медленной кристаллизации; б — образовавшиеся при быстрой кристаллизации.

Реакцию можно провести микрокристаллоскопически и кристаллы двойной соли магний-аммоний фосфата $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассмотреть под микроскопом. В зависимости от условий кристаллизации они могут иметь различную форму (рис. 29).

Свойства осадка. Осадок MgNH_4PO_4 не растворяется в присутствии аммонийных солей, а также в минеральных и уксусной кислотах.

Условия проведения реакции. Реакцию проводят обязательно в присутствии NH_4OH и NH_4Cl . Раствор не должен иметь кислую реакцию.

Обнаружение иона Fe^{2+}

Опыт. Реакция с феррицианидом калия (красной кровяной солью). Внесите в пробирку 2—3 капли раствора FeSO_4 , одну каплю раствора HCl и 1—2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Тотчас образуется осадок синего цвета:

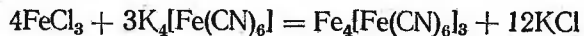


Примечание. Эту реакцию можно выполнять и с твердыми веществами. К кристаллику $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, помещенному в тигелек, добавьте столько же твердого $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и разотрите стеклянной палочкой. При растирании масса окрасится в синий цвет. Обнаружение становится особенно четким, если массу увлажнить дыханием.

Свойства осадка. Осадок $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ не растворяется в кислотах, но разрушается растворами едких щелочей.

Обнаружение иона Fe^{3+}

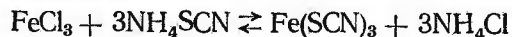
Опыт 1. Реакция с ферроцианидом калия (желтой кровяной солью). Возьмите в пробирку 2—3 капли раствора FeCl_3 , добавьте одну каплю раствора HCl и затем 1—2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Тотчас выпадет осадок интенсивно синего цвета. Полученное соединение иона Fe^{3+} называют берлинской лазурью:



Свойства осадка. Осадок берлинской лазури разрушается растворами едких щелочей, не растворяется в минеральных кислотах, но растворяется в щавелевой кислоте.

Условия проведения реакции. Реакцию следует проводить в слабокислой среде. Реакция удаётся в присутствии почти всех ионов, исключая катионы Cu^{2+} , а также анионы PO_4^{3-} . Эти ионы образуют также окрашенные осадки, но другого цвета. Анионы PO_4^{3-} образуют с Fe^{3+} прочные комплексные соединения, и берлинская лазурь не образуется.

Опыт 2. Реакция с роданидом калия или роданидом аммония. Этот реагент используют для обнаружения иона Fe^{3+} . В пробирку возьмите 2—3 капли раствора FeCl_3 , одну каплю разбавленной соляной кислоты и одну каплю раствора роданида калия или роданида аммония. Тотчас же появляется темно-красное окрашивание от образовавшегося роданида железа (III):

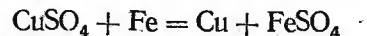


Условия проведения реакции. Реакции мешают ионы PO_4^{3-} и некоторые органические кислоты, которые образуют с ионом Fe^{3+} более прочные комплексы, чем роданиды. Могут мешать также окислители (H_2O_2 , KMnO_4 и др.), разрушающие роданиды.

Обнаружение иона Cu^{2+}

Опыт 1. Реакция с металлическим железом. В пробирку возьмите 5—6 капель раствора CuSO_4 , добавьте столько же дистиллированной воды, перемешайте и опустите в полученный раствор скрепку или железный гвоздь, предва-

рительно очищенный от ржавчины наждачной бумагой или песком. На той части гвоздя, которая будет находиться в растворе, тотчас же появится красный осадок металлической меди. Или же возьмите очищенный кусок железа или цинка и поместите на очищенное место каплю раствора CuSO_4 . На железе выделится металлическая медь:



В реакции железо окислилось до иона Fe^{2+} , а медь восстановилась до металла.

Опыт 2. Реакция с гидроокисью аммония в избытке (см. стр. 119).

Опыт 3. Окрашивание пламени. При помощи петли из нихромовой проволоки внесите в пламя газовой горелки кристаллик или раствор любой соли меди. Пламя окрасится в характерный зеленый цвет. Такой же эффект можно получить, внося в пламя медную проволоку.

Анализ смеси катионов 1-й аналитической группы по сульфидной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} .

1. Обнаружение катионов NH_4^+ . Для того, чтобы выяснить, присутствует ли в исследуемом растворе катион NH_4^+ , к части раствора добавьте избыток раствора NaOH и нагрейте. Выделение аммиака устанавливают по характерному запаху, а также по покраснению влажной фенолфталеиновой (или красной лакмусовой) бумажки, поднесенной к отверстию пробирки.

Возможны два случая: катион NH_4^+ присутствует, катион NH_4^+ отсутствует.

2. Удаление солей аммония. Катионы NH_4^+ мешают обнаружению катионов K^+ . Поэтому при обнаружении катионов NH_4^+ в анализируемом растворе их необходимо удалить прокаливанием, используя свойство солей аммония улетучиваться при нагревании. Для этого исследуемый раствор выпаривают досуха в тигле на паровой бане, а затем прокаливают на голом пламени горелки до прекращения выделения белого дыма (прокаливание проводят в вытяжном шкафу). Прокаленный остаток растворяют в нескольких каплях дистиллированной воды при тщательном перемешивании и проверяют полноту удаления солей аммония при

Реакции обнаружения катионов 1-й аналитической группы по сульфидной классификации

Катион	Реактивы					Окрашивание пламени
	NaOH	Смесь Na_2HPO_4 , NH_4Cl , NH_4OH	Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Кобальтинитрит натрия $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в уксуснокислой среде	Ацетат уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в уксуснокислой среде	
K^+	—	—	Белый мелкокристаллический осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Желтый кристаллический осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	—	Фиолетовое
Na^+	—	—	—	—	Кристаллы желто-зеленого цвета $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Желтое
NH_4^+	NH_3	—	Белый мелкокристаллический осадок $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	—	—
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgNH_4PO_4	—	—	—	—

¹ В данной и во всех последующих таблицах полужирным шрифтом выделены соединения, по которым обнаруживают катионы.

помощи реактива Несслера. Если появилось красно-бурое окрашивание раствора, полнота удаления не достигнута, и операцию необходимо повторить. Остаток после прокаливания растворяют в 1—2 мл дистиллированной воды и в отдельных порциях раствора обнаруживают катионы K^+ , Na^+ и Mg^{2+} .

3. Обнаружение катиона K^+ . К 2 каплям раствора добавьте 2 капли раствора кобальтинитрита натрия. Если катион K^+ в растворе присутствовал, выпадает осадок желтого цвета. Проверьте присутствие катионов K^+ в растворе по окрашиванию пламени.

4. Обнаружение катиона Na^+ . Присутствие катионов Na^+ обнаруживают по образованию характерных желтоватых кристаллов двойной соли натрий-уранил-ацетата $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ (описание проведения реакции см. на стр. 89).

5. Обнаружение катиона Mg^{2+} . К двум каплям испытуемого раствора добавьте каплями NH_4OH до образования осадка, а затем NH_4Cl до полного растворения осадка. Затем добавьте одну каплю раствора Na_2HPO_4 . Если катион Mg^{2+} в растворе был, то выпадет белый мелкокристаллический осадок, не растворяющийся в избытке NH_4Cl .

Вопросы

1. Какие катионы входят в 1-ю аналитическую группу по сульфидной классификации? Что общего у катионов этой группы?
2. Назовите реакции обнаружения каждого из катионов 1-й аналитической группы. Как их надо выполнять?
3. Обнаружению какого иона мешает присутствие в растворе катиона NH_4^+ ? Как удалить этот ион?
4. Как можно контролировать полноту удаления солей аммония при прокаливании?
5. Постройте схему хода анализа смеси катионов: а) Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ; б) NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} ; в) NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} ; г) NH_4^+ , K^+ .
6. Имеется соль белого цвета. Предполагают, что это NaCl или KCl . Каким наиболее простым способом определить, какая это соль?

Анализ смеси катионов 2-й аналитической группы по сульфидной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} .

1. Разбавление анализируемого раствора водой. К 1 мл раствора, содержащего катионы 2-й группы, добавьте равный объем дистиллированной воды.

Таблица 7

Реакции обнаружения катионов 2-й аналитической группы по сульфидной классификации

Катионы	Реактивы				Окрашивание пламени
	Смесь: (NH ₄) ₂ CO ₃ , NH ₄ Cl, NH ₄ OH	K ₂ CrO ₄	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	
Ba ²⁺	Белый осадок BaCO ₃	Желтый осадок BaCrO ₄	Белый осадок BaSO ₄	Белый осадок BaC ₂ O ₄	Желто-зеленое
Ca ²⁺	Белый осадок CaCO ₃		Белый осадок CaSO ₄	Белый осадок CaC ₂ O ₄	Кирпично-красное

2. Предварительное испытание на катионы Ba²⁺. К отдельной пробе раствора добавьте 2 капли уксусной кислоты и раствор хромата калия K₂CrO₄.

Образование желтого кристаллического осадка указывает на присутствие катионов Ba²⁺. Осадок испытайте на окрашивание пламени. Перед обнаружением катионов Ca²⁺ катионы Ba²⁺ необходимо осадить.

Если не выпал желтый кристаллический осадок, то катиона Ba²⁺ нет и можно приступить к обнаружению катионов Ca²⁺.

3. Отделение катионов Ba²⁺ от катионов Ca²⁺. К раствору добавьте 2 н. раствор H₂SO₄ до полноты осаждения BaSO₄. Выпавший белый осадок отделите центрифугированием или фильтрованием через плотный фильтр. Осадок отбросьте.

4. Обнаружение катионов Ca²⁺. К раствору, полученному после отделения осадка BaSO₄, добавьте раствор NH₄OH до нейтральной среды (контроль лакмусовой бумажкой). К нейтральному или слабощелочному раствору добавьте раствор (NH₄)₂C₂O₄ до полноты осаждения. Выпавший осадок CaC₂O₄ испытайте на пламя.

Анализ смеси катионов 1-й и 2-й аналитических групп по сульфидной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺.

1. Предварительное испытание исследуемого раствора. В растворе определяют реакцию среды индикаторным мето-

дом. После этого проводят реакцию обнаружения катиона NH₄⁺.

Присутствие иона NH₄⁺ во взятой пробе можно обнаружить по запаху NH₃ после добавления к пробе нескольких капель раствора NaOH или KOH и нагревания. Если при этом выпал белый осадок, возможно присутствие иона Mg²⁺.

Следует убедиться, имеется ли в растворе 2-я группа. В пробирку берут 2 капли исследуемого раствора, добавляют каплю раствора NH₄OH до щелочной реакции, каплю раствора NH₄Cl, а потом вводят раствор (NH₄)₂CO₃. Если при этом выпадет белый осадок, присутствие катионов 2-й группы считается доказанным.

2. Отделение катионов 2-й группы. Если катионы 2-й группы были обнаружены, следует их отделить. Для этого к отобранной части раствора (25—30 капель) вначале добавляют раствор NH₄OH до щелочной реакции (проверка на лакмус), затем столько капель раствора NH₄Cl, чтобы исчезли осадок или муть, которые могут появиться после добавления NH₄OH. Затем пробирку с раствором помещают в водяную баню, и когда раствор нагреется приблизительно до 70° С, к нему добавляют раствор (NH₄)₂CO₃ до полноты осаждения. После непродолжительного стояния горячий раствор еще раз контролируют на полноту осаждения и отделяют осадок центрифугированием.

3. Обнаружение катионов 1-й группы. Центрифугат содержит в растворе смесь катионов 1-й группы и большой избыток аммонийных солей.

Центрифугат в выпарительной чашке помещают на песочную баню и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток содержит избыток аммонийных солей, для удаления которых остаток следует прокалить на пламени горелки. Для ускорения удаления аммонийных солей к сильно нагретому остатку в выпарительную чашку добавляют по каплям раствор NH₄NO₃. Когда в чашке не останется аммонийных солей, проверяют полноту удаления их и остаток, не содержащий иона NH₄⁺, растворяют в 20—25 каплях дистиллированной воды. В полученном растворе обнаруживают катионы 1-й группы.

4. Обнаружение катионов 2-й группы. Осадок содержит CaCO₃ и BaCO₃. Его промывают один раз дистиллированной водой.

Полученный промытый осадок растворяют в уксусной или соляной кислоте и обнаруживают катионы 2-й группы.

Вопросы

1. Какие катионы входят во 2-ю аналитическую группу по сероводородной классификации? По какому признаку они объединены?
2. Чем вторая группа отличается от первой?
3. Какой групповой реактив применяют для отделения катионов 2-й группы?
4. В каких условиях среды следует производить осаждение катионов 2-й группы? Почему?
5. Какую цель преследует добавление NH_4OH и NH_4Cl при разделении катионов 1-й и 2-й групп?
6. Как отличить мел от гипса?
7. Какими реакциями можно обнаружить ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} ?
8. Составьте схемы хода анализов для смеси катионов 1-й и 2-й групп, если в растворе будут присутствовать катионы:

а) NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} ;	д) NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} ;
б) Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ;	е) NH_4^+ , Ca^{2+} ;
в) NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} ;	ж) Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} ;
г) K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ;	з) NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} .

Таблица 8

Реакции обнаружения катионов 3-й аналитической группы по сульфидной классификации

Катионы	Реактивы				
	Смесь: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4OH , NH_4Cl	NaOH в избытке и H_2O_2 при кипячении	Ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Феррицианид калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Роданид калия или аммония KSCN или NH_4SCN
Al^{3+}	Белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$	Осадок нет AlO_2^-	—	—	—
Fe^{3+}	Черный осадок Fe_2S_3	Бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Синий осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Осадок нет. Бурое окрашивание	Комплексы, кроваво-красное окрашивание
Fe^{2+}	Черный осадок FeS	Бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Белый осадок $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Темно-синий осадок $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	
Zn^{2+}	Белый осадок ZnS	Осадок нет ZnO_2^{2-}	Белый осадок $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Коричнево-то-желтый осадок $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	

Анализ смеси катионов 3-й аналитической группы по сульфидной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы: Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

1. **Предварительное испытание исследуемого раствора на катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .** В две пробирки помещают по 2—3 капли исследуемого раствора, по одной капле раствора HCl и по 1—2 капли растворов: в одну пробирку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или KSCN , в другую $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Если в растворе присутствует ион Fe^{3+} , в первой пробирке будет наблюдаться образование берлинской лазури или темно-красное окрашивание роданида железа (III); если присутствует Fe^{2+} , во второй пробирке образуется синий осадок.

2. **Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} и отделение гидроокиси железа (III).** К $1/3$ раствора добавляют 2 н. раствор NaOH в избытке и несколько капель 3-процентного раствора H_2O_2 . Раствор нагревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков кислорода, образующегося при распаде избытка H_2O_2 . Выпавший осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отделяют центрифугированием и отбрасывают, так как катионы Fe^{3+} уже были определены в предварительном испытании.

3. **Обнаружение катионов Al^{3+} .** К центрифугату добавляют 2 н. раствор HCl до нейтральной среды (проба на лакмус), а затем раствор аммиака. В случае образования белого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделяют его центрифугированием. Осадок используют для проведения частной реакции на катион Al^{3+} с ализарином красным S.

4. **Обнаружение катиона Zn^{2+} .** Центрифугат может содержать катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, к центрифугату добавляют 2 н. раствор уксусной кислоты до кислой реакции (проба на лакмус) и пропускают сероводород или добавляют $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В случае присутствия катиона Zn^{2+} выпадает белый осадок ZnS , растворимый в HCl . Катион Zn^{2+} может быть обнаружен и другими частными реакциями, например с феррицианидом калия.

Анализ смеси катионов 1, 2 и 3-й аналитических групп по сульфидной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

1. Предварительное испытание исследуемого раствора на катионы NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Обнаружение этих катионов проводят так, как описано на стр. 97, 103. Необходимость обнаруживать NH_4^+ в предварительном испытании вызвана тем, что при осаждении катионов 3-й группы используются аммонийные соединения, поэтому определить, был ли в анализируемом растворе катион аммония, окажется невозможным.

Необходимость обнаружения катионов железа связана с использованием для их осаждения метода с применением перекиси водорода, при котором катион Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+} .

2. Отделение катионов 3-й группы от 1-й и 2-й групп. Катионы 3-й группы мешают обнаружению некоторых катионов 1-й и 2-й групп, так как образуют осадки с одними и теми же реактивами, поэтому эти группы необходимо разделить друг от друга. К 1—1,5 мл анализируемого раствора добавляют несколько капель раствора NH_4OH до явного запаха и щелочной реакции (проверка лакмусовой бумажкой). Образуется осадок гидроокисей, который могут образовывать катионы Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Добавляют 6—8 капель раствора NH_4Cl , смесь перемешивают и нагревают почти до кипения, поставив пробирку со смесью в водяную баню. Затем добавляют при перемешивании 12—15 капель группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, оставляют в водяной бане еще на несколько минут для завершения процесса коагуляции гидроокисей. Необходимо проверить полноту осаждения катионов 3-й группы. Если раствор над осадком окрашен (имеет цвет чайного настоя), то, значит, образовался коллоидный раствор, который помешает полностью отделить катионы 2-й и 1-й групп от 3-й группы. Образование коллоидного раствора вызвано тем, что было мало добавлено раствора NH_4Cl и жидкость не была достаточно сильно нагрета. В этом случае необходимо добавить к коллоидному раствору, не отделяя осадка, кристаллический NH_4Cl и, перелив раствор с осадком в фарфоровую чашечку, вести нагревание. Уменьшившийся при этом объем жидкости доводят до первоначального добавлением раствора NH_4Cl или дистиллированной воды. После того как жидкость над осадком станет бесцветной, смесь снова переводят в пробирку и осадок отделяют центрифугированием.

3. Подготовка раствора к обнаружению катионов 1-й и 2-й групп. В центрифугате находятся катионы 1-й и 2-й групп и избыток аммонийных солей. Необходимо немедлен-

но разрушить сульфид аммония, так как он может окислиться кислородом воздуха до сульфата, осаждающего катионы 2-й группы. Центрифугат переливают в фарфоровую чашечку, нейтрализуют раствором HCl , кипятят для удаления H_2S , образующегося при действии соляной кислоты на сульфид аммония, и центрифугируют для отделения выделившейся серы.

4. Обнаружение катионов 1-й и 2-й групп. Центрифугат, полученный после отделения серы, используют для обнаружения в нем катионов 1-й и 2-й групп, как описано при анализе смеси катионов этих групп на стр. 101.

5. Растворение сульфидов и гидроокисей катионов 3-й группы и обнаружение этих катионов. В осадке могут находиться сульфиды FeS , Fe_2S_3 , ZnS и гидроокись $\text{Al}(\text{OH})_3$. Обратите внимание на цвет осадка и сделайте предположение о том, какие катионы 3-й группы могли быть в анализируемом растворе. Осадок промывают горячей водой, к которой добавлено по 1—2 капли растворов NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. К промытому осадку добавляют 15—20 капель 2 н. раствора соляной кислоты до кислой реакции среды (проверка лакмусовой бумажкой). Полученный раствор исследуют на катионы 3-й группы, как описано на стр. 103.

Вопросы

1. Чем катионы 3-й группы отличаются от катионов 1-й и 2-й групп сульфидной классификации?
2. Почему катионы 3-й группы отделяют от катионов 1-й и 2-й групп сульфидом аммония, а не сульфидом натрия или сероводородом?
3. Какие условия необходимы для наиболее полного осаждения катионов 3-й группы сульфидом аммония?
4. Почему при осаждении катионов 3-й группы сульфидом аммония образуется осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, а не Al_2S_3 ?
5. Почему при анализе смеси катионов 1, 2 и 3-й групп катионы NH_4^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} необходимо обнаружить при предварительном испытании анализируемого раствора?
6. Как проще всего отделить один от другого катионы Fe^{3+} и Al^{3+} , Fe^{2+} и Zn^{2+} , Al^{3+} и Zn^{2+} ? Какие свойства катионов следует использовать для их разделения?
7. Составьте схемы хода анализа для смеси катионов 3-й группы, если в растворе содержатся Al^{3+} и Fe^{2+} ; Al^{3+} , Zn^{2+} и Fe^{2+} ; Zn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} .
8. Составьте схемы хода анализа для смеси катионов 1, 2 и 3-й аналитических групп, если в растворе будут содержаться:

- а) NH_4^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ; в) Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ;
б) K^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ; г) Mg^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} .

Таблица 9

Реакции обнаружения катионов 4-й аналитической группы по сульфидной классификации

Катионы	Реактивы				Окрашивание пламени
	H ₂ S в кислой среде	HCl	NH ₄ OH в избытке	KI	
Ag ⁺	Черный осадок Ag ₂ S	Белый осадок AgCl	Осадок нет [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Желтый осадок AgI	—
Pb ²⁺	Черный осадок PbS	Белый осадок PbCl ₂	Белый осадок Pb(OH) ₂	Желтый осадок PbI ₂	—
Cu ²⁺	Черный осадок CuS	—	Осадок нет [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	Белый осадок CuI и I ₂	Зелено-ватосинее

Анализ смеси катионов 4-й аналитической группы по сульфидной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺.

1. **Осаждение катионов 1-й подгруппы 4-й группы.** К исследуемому раствору добавляют 2 н. раствор соляной кислоты до прекращения осаждения AgCl и PbCl₂. выпадающий осадок отделяют центрифугированием.

2. **Отделение катионов Pb²⁺ от катионов Ag⁺.** Осадок содержит AgCl и PbCl₂. Его промывают один раз холодной водой. Промывную воду отбрасывают. К осадку добавляют горячую дистиллированную воду, пробирку ставят для нагревания на водяную баню, смесь помешивают стеклянной палочкой. Если остается нерастворимый осадок, его отделяют центрифугированием еще горячей жидкости. Осадок промывают горячей водой еще два раза до отрицательной реакции промывной воды на катион свинца Pb²⁺.

3. **Обнаружение катионов Ag⁺.** После отмывания PbCl₂ горячей водой остается осадок AgCl. Чтобы убедиться в этом, осадок обрабатывают раствором NH₄OH до растворения. Если к полученному аммиачному раствору добавить азотную кислоту до слабокислой реакции, осадок AgCl

выпадает вновь. Можно также к аммиачному раствору добавить 2—3 капли раствора KI, выпадает светло-желтый осадок AgI.

4. **Обнаружение катионов Pb²⁺.** В центрифугате обнаруживают ион Pb²⁺. Для этого к нескольким каплям центрифугата добавляют 2—3 капли раствора KI, хромата калия K₂CrO₄ или H₂SO₄. Если в первом и втором случае будет наблюдаться выпадение желтого осадка, а в третьем случае — белого, значит, присутствует ион Pb²⁺.

5. **Обнаружение катионов Cu²⁺.** Исследуемый раствор после центрифугирования содержит ионы Cu²⁺ и немного Pb²⁺, если он был обнаружен в осадке. В последнем случае к центрифугату добавляют несколько капель раствора H₂SO₄, переливают его в фарфоровую чашку и раствор выпаривают на песочной бане под тягой до начала выделения белого дыма SO₃. Выпаривать досуха не следует. Как только дым появится, фарфоровую чашку снимают с песочной бани, дают ей остыть. Затем добавляют 20 капель дистиллированной воды, размешивают стеклянной палочкой, переводят раствор с осадком PbSO₄ в пробирку и отделяют осадок центрифугированием. Осадок PbSO₄ не исследуют и отбрасывают. В центрифугате могут находиться ионы Cu²⁺. Его нейтрализуют раствором NaOH до слабокислой реакции и вводят металлическое железо: гвоздики или скрепки. Образуется красный осадок — металлическая медь.

Анализ смеси катионов 1, 2, 3 и 4-й групп по сульфидной классификации

Особенность катионов 4-й аналитической группы состоит в том, что их сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных минеральных кислотах. Это позволяет отделить в ходе анализа катионы 4-й группы от катионов 1, 2 и 3-й групп.

Наиболее благоприятна для осаждения кислая среда с pH около 0,5, что соответствует 0,3 н. раствору соляной кислоты. Как приготовить 0,3 н. раствор соляной кислоты? Это достигается так: принимая объем взятого раствора за единицу, можно подсчитать, сколько к этому раствору нужно добавить 2 н. раствора соляной кислоты, чтобы получить нормальность около 0,3. Или во сколько раз нужно разбавить 2 н. раствор соляной кислоты, чтобы получить нужную нормальность. Для этого нормальность имеющейся соляной

кислоты, т. е. 2, нужно разделить на требуемую — на 0,3. Произведем деление: $2 : 0,3 \approx 6$. Значит, кислоту нужно разбавить в 6 раз, для чего на 1 объем кислоты взять 5 объемов исследуемого раствора, или проще к исследуемому раствору нужно добавить 2 н. соляной кислоты ($\frac{1}{5}$ от ее объема).

Добавлять соляную кислоту нужно обязательно к холодному раствору, лучше даже к охлажденному струей водопроводной воды. Это нужно делать потому, что, чем холоднее исследуемый раствор, тем больше выпадет в осадок $PbCl_2$. Полностью осадить ион Pb^{2+} при помощи соляной кислоты нельзя, в исследуемом растворе останется около 1% свинца. Только после того, как будут осаждены катионы 1-й подгруппы 4-й аналитической группы, осадок отделяют центрифугированием. Полученный центрифугат исследуют дальше, так, как описано на стр. 106.

Таким образом, создают кислотность среды, необходимую для осаждения сульфидов 4-й группы, и одновременно отделяют катионы 1-й подгруппы 4-й группы.

При осаждении сероводородом катионов 4-й группы нужно помнить, что при кислотности 0,3 н. выпадут сульфиды всех изучаемых нами катионов.

Практически анализ смеси катионов 1, 2, 3 и 4-й аналитических групп ведется так:

1. Установление реакции среды анализируемого раствора и предварительные испытания на катионы NH_4^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} , как описано на стр. 97, 103.

2. Осаждение катионов 1-й подгруппы 4-й группы и обнаружение катионов Ag^+ и Pb^{2+} . В центрифужную пробирку на $\frac{1}{3}$ наливают исследуемый раствор и охлаждают его струей водопроводной воды или снегом. Вначале к холодному раствору добавляют 2 н. раствор соляной кислоты в количестве равном $\frac{1}{5}$ объема имеющегося раствора. После этого, убедившись в полноте осаждения, выпавший осадок отделяют центрифугированием. Осадок может содержать $AgCl$ и $PbCl_2$ или одно из этих веществ, поэтому его исследуют для обнаружения катионов Ag^+ и Pb^{2+} , как описано на стр. 106.

3. Осаждение катионов 2-й подгруппы 4-й группы и обнаружение катиона Cu^{2+} . Кислый раствор может содержать немного Pb^{2+} и катион 2-й подгруппы 4-й группы, Cu^{2+} , а также катионы 1, 2 и 3-й групп. Раствор нагревают на водяной бане, но не доводят его до кипения. Для этого

берут маленький стаканчик с только что вскипяченной водой, ставят в эту горячую воду центрифужную пробирку с исследуемым раствором и медленно пропускают через него H_2S в течение 5 мин. Затем пробирку вынимают из стаканчика с горячей водой, добавляют в пробирку столько же холодной дистиллированной воды, сколько в ней было исследуемого раствора, и снова, уже без нагревания, а просто на холоду, пропускают в течение 5 мин газообразный H_2S . Выпавший осадок сульфидов отделяют центрифугированием, промывают один раз дистиллированной водой и добавляют к нему 25—30 капель раствора HNO_3 при нагревании на водяной бане, под тягой, и перемешивая массу стеклянной палочкой до растворения осадка. (Исчезает черный цвет осадка, а в растворе останутся мелкие хлопья серы.) Серу отделяют и отбрасывают. Раствор может содержать $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$. Дальнейшее исследование раствора ведут, как описано на стр. 107.

4. Обнаружение катионов 1, 2 и 3-й групп. Раствор содержит смесь катионов 1, 2 и 3-й групп, а также соляную кислоту и H_2S . Этот кислый раствор кипятят для удаления H_2S , что можно проверить, если в пары, выделяющиеся из пробирки, внести так называемую свинцовую бумажку. Если она не почернеет, — это значит, что H_2S удален. Тогда жидкость нейтрализуют раствором NH_4OH и дальше исследуют по описанному на стр. 103—105.

Вопросы

1. На основании какого признака объединены катионы 4-й аналитической группы по сульфидной классификации?
2. Чем отличаются катионы 1-й подгруппы 4-й группы от катионов 2-й подгруппы этой же группы?
3. Почему сульфиды 4-й группы нужно осаждать обязательно в кислой среде?
4. Какие катионы 4-й группы образуют растворимые комплексные аммиакаты?
5. Как можно разделить самым простым способом смеси таких катионов: Pb^{2+} и Cu^{2+} ; Ag^+ и Pb^{2+} ; Al^{3+} и Cu^{2+} ?
6. Составьте схему хода анализа, если дан раствор, в котором содержатся следующие катионы:

- а) NH_4^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} ;
- б) K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ;
- в) Na^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ ;
- г) Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ;
- д) NH_4^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} .

Анализ смеси катионов 4-й и 5-й аналитических групп по сульфидной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы: Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Sn^{2+} .

1. **Осаждение хлоридов катионов подгруппы серебра.** К исследуемому раствору добавляют 2 н. раствор HCl в объеме, составляющем $1/5$ часть от объема анализируемого раствора. После проверки на полноту осаждения выделившийся осадок отделяют центрифугированием. В этом осадке (1) могут содержаться AgCl и PbCl_2 . Осадок (1) промывают водой и исследуют по описанному на стр. 106.

2. **Осаждение сульфидов остальных катионов 4-й аналитической группы и сернистых соединений 5-й аналитической группы.**

Раствор (1) может содержать катионы Cu^{2+} , Pb^{2+} и Sn^{2+} . Его нагревают на водяной бане и пропускают через него в течение нескольких минут H_2S . К раствору с осадком добавляют равный объем холодной дистиллированной воды и снова пропускают H_2S столько же времени, как и в первый раз. Выпавший осадок (2) отделяют центрифугированием, раствор не исследуют и отбрасывают¹.

3. **Отделение сернистых соединений 5-й группы от сульфидов 4-й группы.** Отделение основано на способности сернистых соединений катионов 5-й группы растворяться в многосернистом аммонии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Осадок (2) может содержать CuS , PbS и SnS . Его промывают холодной дистиллированной водой и добавляют к нему раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ в таком количестве, чтобы общий объем составлял не более $1/2$ или $2/3$ объема пробирки. Последнюю ставят в кипящую водяную баню и нагревают при перемешивании стеклянной палочкой в течение 3—4 мин. После этого центрифугируют. Раствор сливают с осадка в отдельную пробирку или колбочку, а к осадку добавляют свежую порцию раствора многосернистого аммония и повторяют операцию вновь до трех раз, сливая получаемые растворы в одну посуду. Раствор (3) содержит тиосульфид олова $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ и имеет оранжевый цвет.

¹ При анализе смеси катионов всех аналитических групп этот раствор содержит катионы 1, 2 и 3-й аналитических групп и исследуется, как указано на стр. 109.

4. **Обнаружение катионов подгруппы меди.** Осадок (3), полученный после отделения сернистых соединений 5-й группы, может содержать сульфиды катионов 4-й группы CuS и PbS . Его промывают дистиллированной водой, а затем обрабатывают концентрированной HNO_3 при нагревании на водяной бане. Полученный раствор далее исследуют, как описано на стр. 107.

Вопросы

1. Какие катионы принадлежат к 5-й аналитической группе?
2. По каким признакам эти катионы выделены в отдельную группу?
3. Что отличает сульфиды 5-й группы от сульфидов 4-й группы катионов?
4. Какими свойствами обладает многосернистый аммоний?
5. Как протекает реакция между сульфидами 5-й аналитической группы катионов и многосернистым аммонием?
6. Какими свойствами обладают тиосульфиды?
7. Какой цвет имеет сульфид олова?
8. Как проще всего разделить катионы: Ba^{2+} и Sn^{2+} ; Fe^{3+} и Sn^{2+} ; Zn^{2+} и Sn^{2+} ; Cu^{2+} и Sn^{2+} ?

Кислотно-щелочной метод качественного анализа

КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

По кислотно-щелочной классификации катионы делятся на шесть аналитических групп (табл. 10) при помощи четырех групповых реактивов: 2 н. раствора соляной кислоты, 2 н. раствора серной кислоты, 2 н. раствора едкого натра и концентрированного раствора аммиака.

Первая аналитическая группа (катионы Ag^+ и Pb^{2+})

Эти катионы бесцветны. Они образуют осадки почти со всеми минеральными кислотами и щелочами. Соляная кислота образует с этими катионами практически нерастворимые соли и является групповым реактивом на эти катионы. Напомним, что катионы Ag^+ и Pb^{2+} входят в первую подгруппу 4-й группы по сероводородной классификации с тем же общеклассификационным реактивом, но по кислотно-щелочной классификации эта подгруппа приобретает значение группы. Для достижения наиболее полного осаждения катионов Ag^+

Кислотно-щелочная классификация катионов

Хлориды нерастворимы в воде	Хлориды растворимы в воде		Сульфаты растворимы в воде			
	Сульфаты нерастворимы в воде	Гидроокиси растворимы в воде	Гидроокиси нерастворимы в воде			
			Гидроокиси растворимы в Na_2OH (в избытке)	Гидроокиси нерастворимы в NaOH (в избытке)		Гидроокиси растворимы NH_4OH (в избытке)
				Гидроокиси нерастворимы в NH_4OH (в избытке)	Гидроокиси нерастворимы в NaOH (в избытке)	
1-я группа Ag^+ , Pb^{2+} Групповой реактив HCl Осадки AgCl PbCl_2	2-я группа Ba^{2+} , Ca^{2+} Групповой реактив H_2SO_4 Осадки BaSO_4 CaSO_4	3-я группа K^+ , Na^+ , NH_4^+ Группового реактива нет —	4-я группа Al^{3+} , Zn^{2+} Групповой реактив NaOH (в избытке) Раствор AlO_2^- ZnO_2^{2-}	5-я группа Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} Групповой реактив NH_4OH (в избытке) Осадки Mg(OH)_2 Fe(OH)_2 Fe(OH)_3	6-я группа Cu^{2+} Групповой реактив NH_4OH (в избытке) Раствор $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$	Гидроокиси растворимы NH_4OH (в избытке)

и Pb^{2+} раствор 2 н. соляной кислоты приливают к анализируемому раствору до тех пор, пока концентрация ее не достигнет 0,3 н. Однако и в этом случае катионы Pb^{2+} частично остаются в растворе, так как растворимость PbCl_2 довольно велика. Понизить растворимость PbCl_2 можно добавлением спирта или ацетона и охлаждением раствора.

Опыт. Осаждение катионов Ag^+ и Pb^{2+} групповым реактивом 2 н. раствором HCl . Возьмите две пробирки. В одну из них внесите 4 капли раствора AgNO_3 , в другую столько же капель $\text{Pb(NO}_3)_2$. Добавьте в каждую пробирку по 6 капель дистиллированной воды и по 2 капли 2 н. раствора соляной кислоты.

Рассмотрите образовавшиеся осадки.

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Выясните отношение осадков к нагреванию, к азотной кислоте и концентрированному раствору NH_4OH .

Вторая аналитическая группа (катионы Ba^{2+} и Ca^{2+})

Эти катионы бесцветны.

Из таблицы растворимости вы видите, что нитраты, хлориды, сульфиды и ацетаты этих катионов растворимы в воде; растворимы также их гидроокиси, являющиеся сильными основаниями.

Карбонаты, фосфаты, сульфаты этих катионов нерастворимы в воде.

По составу катионов эта группа полностью соответствует второй аналитической группе по сероводородной классификации.

Но по кислотно-щелочному методу использовать в качестве группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ невозможно: во-первых, раствор имеет сильно кислую среду и вносить карбонат-ионы нельзя, а во-вторых, при осаждении карбонатов одновременно будут осаждены и другие катионы (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и т. д.).

Поэтому в качестве группового реактива используют H_2SO_4 , так как сульфаты всех других катионов, кроме уже осажденных катионов Ag^+ и Pb^{2+} , растворимы в воде. Подтверждают присутствие катионов бария и кальция по окрашиванию пламени их летучими солями. Соли бария окрашивают пламя в желто-зеленый цвет, а кальция — в кирпично-красный.

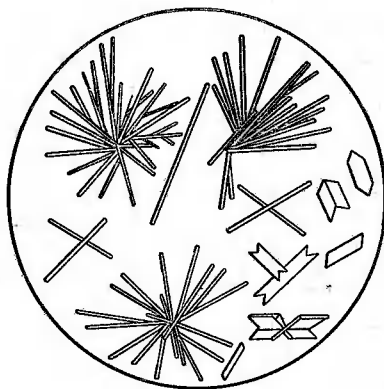


Рис. 30. Кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Опыт 1. Осаждение катионов Ba^{2+} и Ca^{2+} 2 н. раствором серной кислоты. В каждую из двух пробирок внесите по 4 капли раствора соли: в первую BaCl_2 , во вторую CaCl_2 . Добавьте в каждую пробирку 4 капли 2 н. раствора серной кислоты.

С одинаковой ли скоростью образуются осадки? Различаются ли они?

В пробирку с CaSO_4 добавьте 4 капли ацетона или этилового спирта. Что наблюдается? Растворяются ли осадки в соляной кислоте?

Опыт 2. Микрорископическое обнаружение Ca^{2+} по образованию кристаллов гипса. Поместите на предметное стекло одну каплю раствора соли кальция, добавьте одну каплю 2 н. раствора серной кислоты и нагрейте, держа высоко над пламенем горелки, до образования белой каймы. Дайте остыть предметному стеклу и рассмотрите при малом увеличении микроскопа игольчатые кристаллы гипса (рис. 30) по краям капли.

Третья аналитическая группа (катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+)

Эта группа катионов соответствует первой аналитической группе сероводородной классификации.

Группового реактива нет, и каждый из этих катионов обнаруживают при помощи частных реакций.

По кислотно-щелочному методу это осуществляется после выделения катионов первой и второй групп, т. е. до применения в систематическом анализе групповых реактивов NaOH и NH_4OH , содержащих эти же катионы. Поэтому данная аналитическая группа поставлена на третье место.

Четвертая аналитическая группа (катионы Al^{3+} и Zn^{2+})

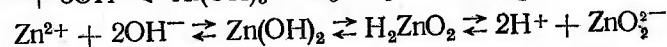
Гидроокиси этих катионов обладают амфотерными свойствами. Вы знаете, что амфотерными называются такие

гидроокиси, которые взаимодействуют с кислотами и щелочами с образованием соли и воды.

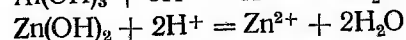
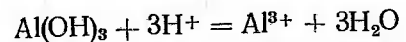
Следовательно, если использовать сильную щелочь, дающую растворимые в воде соли с амфотерными гидроокисями, можно отделить Al^{3+} , Zn^{2+} от остальных катионов смеси.

Итак, отличительная особенность взаимодействия катионов четвертой группы с групповым реактивом 2 н. раствором NaOH состоит в том, что в результате реакции образуется не осадок, а бесцветный раствор, внешний вид которого не позволяет сделать вывод о содержании в нем анионов AlO_2^- и ZnO_2^{2-} .

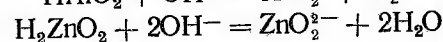
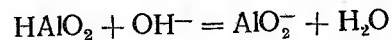
Переход катионов Al^{3+} и Zn^{2+} в анионы и обратно можно представить схематически следующим образом. Амфотерные основания в щелочной среде переходят в соответствующие кислоты; основания и кислоты способны диссоциировать с образованием ионов:



В кислой среде подавляется диссоциация гидроокисей как кислот (повышается концентрация катионов водорода), в результате образуются катионы Al^{3+} и Zn^{2+} :



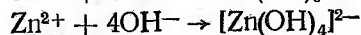
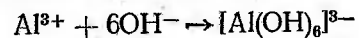
В щелочной среде, наоборот, подавляется диссоциация гидроокисей как оснований (повышается концентрация анионов гидроксидов), в результате образуются анионы AlO_2^- и ZnO_2^{2-} :



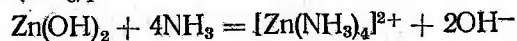
Отсюда следует, что для превращения анионов AlO_2^- и ZnO_2^{2-} в катионы необходимо подкислить раствор кислотой, например соляной. При этом сначала выпадают осадки соответствующих гидроокисей, а затем наблюдается их растворение.

Растворение амфотерных гидроокисей в щелочах объясняют образованием комплексных анионов, в которых в качестве аддендов участвуют анионы гидроксидов. Такие

комплексные ионы называются гидроксокомплексами, а содержащие их соли гидроксосолями:



Гидроокись цинка способна растворяться в водном растворе аммиака вследствие образования комплексных аммиакат-ионов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Опыт 1. Взаимодействие катионов Al^{3+} и Zn^{2+} с едким натром. В две пробирки поместите по 4 капли растворов солей: в первую AlCl_3 , во вторую ZnCl_2 .

Добавьте по 1—2 капли 2 н. раствора NaOH . Рассмотрите осадки. Напишите химические уравнения в молекулярной и краткой ионной формах.

Из каждой пробирки нанесите на предметное стекло на расстоянии две капли жидкости с осадком, к одной капле добавьте каплю 2 н. раствора HCl , к другой — каплю концентрированного раствора аммиака. Отметьте, в каких случаях наблюдается растворение осадка.

К оставшимся в пробирках осадкам добавьте по каплям 2 н. раствор NaOH до полного растворения. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о химических свойствах гидроокисей алюминия и цинка.

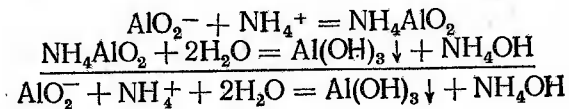
В качественном анализе разделение катионов Al^{3+} и Zn^{2+} проводят в сильнощелочном растворе, оно основано на взаимодействии алюминат- и цинкат-ионов с хлоридом аммония NH_4Cl . Его вносят в щелочной раствор в виде сухой соли или концентрированного раствора.

Сущность метода заключается в переходе AlO_2^- в $\text{Al}(\text{OH})_3$, а ZnO_2^{2-} в $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Как же это происходит?

Хлорид аммония как сильный электролит полностью диссоциирует на ионы:

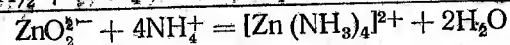
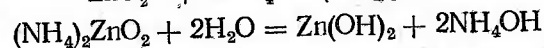
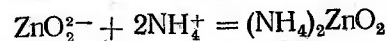


При соединении ионов NH_4^+ и AlO_2^- образуется металаминат аммония, который, являясь солью слабого основания и слабой кислоты, подвергается сильному гидролизу:



При нагревании смеси гидроокись аммония разлагается с выделением аммиака и течение реакции в обратном направлении становится невозможным.

Аналогично взаимодействует хлорид аммония с цинкат-ионом, но гидроокись цинка не выделяется, а образует с аммиаком растворимое в воде комплексное соединение:



Следовательно, переход от AlO_2^- к $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно осуществить двумя путями: осторожным добавлением кислоты и внесением в щелочной раствор хлорида аммония. В отличие от этого переход от ZnO_2^{2-} к $\text{Zn}(\text{OH})_2$ может быть осуществлен лишь осторожным добавлением кислоты, так как внесение в щелочной раствор хлорида аммония приводит к образованию аммиакат-ионов цинка.

Опыт 2. Взаимодействие алюминат- и цинкат-ионов с соляной кислотой и хлоридом аммония. В две пробирки внесите по 2 мл раствора соли: в одну алюминия, в другую цинка. В каждую пробирку добавьте каплями 2 н. раствор NaOH до полного растворения выпавших вначале осадков $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Образовавшийся в каждой пробирке раствор разделите на две неравные части. К меньшей части добавьте по каплям 2 н. раствор HCl , к большей части добавьте кристаллы NH_4Cl .

Во всех ли пробирках выпал осадок? Осторожно нагрейте пробирки, в которые добавляли кристаллы NH_4Cl . Что наблюдается? Сделайте выводы.

Пятая аналитическая группа (катионы Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+})

Эти катионы образуют гидроокиси, нерастворимые в воде и в избытке едкого натра и аммиака. Поэтому водный раствор аммиака применяется в качестве группового реактива.

Опыт 1. Взаимодействие катионов Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} с NaOH и NH_4OH . В три пробирки поместите по 4 капли растворов солей: в первую MgCl_2 , во вторую FeSO_4 , в третью FeCl_3 . Добавьте в каждую пробирку по равному числу капель 2 н. раствора NaOH . Рассмотрите

выпавшие осадки, отметьте их форму и цвет. Напишите уравнения реакций.

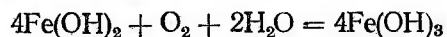
Добавьте еще по 4 капли 2 н. раствора NaOH. Изменилось ли при этом количество осадка?

Проделайте такой же опыт с растворами солей магния, двух- и трехвалентного железа, но вместо раствора NaOH возьмите раствор NH_4OH . Наблюдаются ли различия в результатах этих опытов?

Сделайте общий вывод.

Опыт 2. Некоторые химические свойства гидроокисей $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. а) В пробирку с осадком $\text{Mg}(\text{OH})_2$, полученным в предыдущем опыте, добавьте 2—4 капли насыщенного раствора NH_4Cl до полного растворения осадка. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции.

Рассмотрите осадок, полученный в предыдущем опыте. Цвет его изменился вследствие окисления в $\text{Fe}(\text{OH})_3$, осадок бурого цвета:



Важное значение для анализа имеет окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} в щелочной среде перекисью водорода или хлорной водой.

б) В пробирку налейте 0,5 мл раствора FeSO_4 , прибавьте равный объем NH_4OH и несколько капель 3-процентного раствора H_2O_2 . Объясните резкое изменение цвета. Напишите уравнения происходящих реакций. Нагрейте пробирку с красно-бурым осадком в пламени горелки для полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Сделайте выводы о химических свойствах $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Шестая аналитическая группа (катион Cu^{2+})

Гидроокиси катионов этой группы в отличие от гидроокисей катионов пятой группы растворимы в водном растворе аммиака вследствие образования комплексных соединений — аммиакатов.

Поэтому NH_4OH является групповым реактивом на катионы шестой группы. Хлориды, сульфаты и нитраты, содержащие эти катионы, растворимы в воде, гидроокиси не растворимы в избытке NaOH.

Катион Cu^{2+} имеет голубой цвет, летучие соли меди окрашивают бесцветное пламя в зеленый цвет.

Катион меди легко может быть восстановлен в металлическую медь металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжения левее меди.

Опыт. Взаимодействие катиона Cu^{2+} с NaOH и NH_4OH , взятыми в избытке. В пробирку возьмите 1 мл раствора соли меди и добавьте по каплям 2 н. раствор NaOH до полного осаждения катионов Cu^{2+} . Убедитесь, что осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не растворим в избытке NaOH. Разделите жидкость с осадком на три части. К первой части добавьте по каплям NH_4OH до полного растворения осадка, ко второй добавьте 2 н. раствор HCl до кислой реакции на лакмус, третью нагрейте.

Опишите все наблюдаемые изменения; составьте уравнения реакций, характеризующие химические свойства $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

В первую и вторую пробирки с прозрачными растворами опустите по железной скрепке. В какой пробирке произошли изменения со скрепкой? Добавьте в первую пробирку HCl до перехода яркого синего цвета в голубой. Рассмотрите скрепку. Чем объясняются наблюдаемые изменения?

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД АНАЛИЗА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО КАТИОНЫ ШЕСТИ ГРУПП ПО КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОМУ МЕТОДУ

Последовательность выделения аналитических групп катионов из раствора по кислотнo-щелoчному методу соответствует нумерации групп. Так, первыми осаждают катионы I-й группы при добавлении 2 н. раствора HCl, затем — катионы 2-й группы при добавлении 2 н. раствора серной кислоты и т. д.

Разделение смеси катионов на аналитические группы по кислотнo-щелoчному методу

Выданный вам раствор или твердое вещество разделите на две равные части: одну используйте для проведения анализа, другую оставьте на случай необходимости повторить испытание или проверить результат.

1. Растворение твердого вещества. Сначала попробуйте растворить твердое вещество в холодной воде, затем при нагревании.

Если и при нагревании твердое вещество не растворяется, попробуйте это сделать при помощи 2 н. раствора HCl и, наконец, 2 н. раствора HNO₃.

2. **Предварительное испытание раствора.** Отметьте цвет исследуемого раствора. Определите pH среды при помощи раствора универсального индикатора. Проверьте присутствие катиона NH₄⁺.

Какие аналитические группы катионов могут быть в исследуемом растворе?

3. **Нахождение аналитических групп катионов в исследуемом растворе.** а) испытание на катионы 1-й группы.

К 2 каплям исследуемого раствора прибавьте 10 капель 2 н. раствора HCl. Если белый осадок выпал, отделите его фильтрованием или декантацией, предварительно проверив на полноту осаждения;

б) испытание на катионы 2-й группы.

К фильтрату или солянокислому раствору, если осадка не выпало, добавьте 2 н. раствор серной кислоты. Проверьте на полноту осаждения.

Осадок сульфатов катионов 2-й группы отделите фильтрованием или декантацией;

в) обнаружение в фильтрате катионов 3-й группы K⁺ и Na⁺ проводят при помощи частных реакций (в данном случае это не делают);

г) испытание на катионы 4-й группы.

К фильтрату или раствору, содержащему HCl и H₂SO₄ и катионы 3, 4, 5 и 6-й групп, добавьте 2 н. раствор NaOH до щелочной реакции на лакмус или универсальный индикатор. Осадок гидроокисей катионов 5-й и 6-й групп отделите фильтрованием или декантацией, а фильтрат испытайте на катионы 4-й аналитической группы, содержащиеся в нем в составе анионов AlO₂⁻ и ZnP₂²⁻. Эти анионы в нейтральной среде (нейтрализацию провести HCl) выпадают в осадок Al(OH)₃ и Zn(OH)₂;

д) испытание на катионы 5-й группы.

К осадку, содержащему гидроокиси катионов 5-й и 6-й групп, добавьте несколько капель 3-процентного раствора H₂O₂ и обработайте концентрированным раствором аммиака. Фильтрат синего цвета отделите от осадка. В осадке гидроокиси катионов 5-й группы, а в синем фильтрате аммиак-катионы 6-й группы.

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ ПО БЕССЕРОВОДОРОДНОМУ МЕТОДУ С КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ КЛАССИФИКАЦИЕЙ КАТИОНОВ

Таблица 11

Реакции обнаружения катионов 1-й аналитической группы по кислотнo-щелoчной классификации

Катионы	Реактивы		
	HCl	NH ₄ OH в избытке	KI
Ag ⁺	Белый творожистый осадок AgCl	Осадка нет [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Желтый осадок AgI
Pb ²⁺	Белый кристаллический осадок PbCl ₂	Белый осадок Pb(OH) ₂	Желтый осадок PbI ₂

Анализ смеси катионов 1-й аналитической группы по кислотнo-щелoчной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы Ag⁺ и Pb²⁺.

Эти катионы по сульфидной классификации входят в 1-ю подгруппу 4-й группы, в том и другом случае они осаждаются соляной кислотой и поэтому анализ этой смеси по обеим классификациям ведется одинаково (описание дано на стр. 106—107).

Таблица 12

Реакции обнаружения катионов 2-й аналитической группы по кислотнo-щелoчной классификации

Катионы	Реактивы			Окрашивание пламени
	H ₂ SO ₄	K ₂ CrO ₄	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	
Ba ²⁺	Белый мелкокристаллический осадок BaSO ₄	Желтый осадок BaCrO ₄	Белый кристаллический осадок BaC ₂ O ₄	Желто-зеленый
Ca ²⁺	Белый осадок CaSO ₄	—	Белый кристаллический осадок CaC ₂ O ₄	Кирпично-красный

Анализ смеси катионов 2-й аналитической группы по кислотно-щелочной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы Ba^{2+} и Ca^{2+} . Эти же катионы входят во вторую группу сульфидной классификации. Анализ смеси этих катионов поэтому не имеет отличий по обеим классификациям, он описан на стр. 100.

Анализ смеси катионов 1-й и 2-й аналитических групп по кислотно-щелочной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы: Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} .

1. **Отделение катионов 1-й группы.** К исследуемому раствору добавьте 2 н. раствор HCl до полноты осаждения и отделите осадок центрифугированием. В осадке могут находиться $AgCl$ и $PbCl_2$, в центрифугате катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} и часть катионов Pb^{2+} .

2. **Анализ осадка на катионы 1-й группы.** Осадок хлоридов серебра и свинца анализируется так, как описано на стр. 106—107.

3. **Обнаружение катиона Ba^{2+} .** В центрифугате могут содержаться катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} и Pb^{2+} (около 0,04 г-ион/л вследствие некоторой растворимости $PbCl_2$). Катионы Pb^{2+} необходимо отделить перед проведением реакции обнаружения Ba^{2+} , так как оба эти катиона дают желтые осадки с хроматом калия $BaCrO_4$ и $PbCrO_4$. К центрифугату добавляют иодид калия до полноты осаждения катионов Pb^{2+} . Осадок отделяют центрифугированием, а получившийся центрифугат делят на две части. В одной из них обнаруживают Ba^{2+} реакцией с K_2CrO_4 и испытанием на окрашивание пламени, к другой части центрифугата добавляют H_2SO_4 до полноты осаждения Ba^{2+} , осадок отделяют центрифугированием.

4. **Обнаружение катиона Ca^{2+} .** В центрифугате содержится катион Ca^{2+} . Его обнаруживают реакцией с оксалатом аммония.

Анализ смеси катионов 1, 2 и 3-й аналитических групп по кислотно-щелочной классификации

В анализируемом растворе могут содержаться катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

В предварительном испытании, как обычно, устанавливают реакцию среды и в отдельной порции раствора обнаруживают катион аммония NH_4^+ .

Последовательно с помощью HCl и H_2SO_4 отделяют и обнаруживают характерными реакциями катионы 1-й и 2-й аналитических групп, как описано на стр. 120, 86—89.

В центрифугате остаются катионы 3-й группы, они не имеют группового реактива и обнаруживаются в отдельных порциях, как описано на стр. 97, 99.

Вопросы

1. Какие аналитические группы по кислотно-щелочной классификации и аналитические группы (или подгруппы) по сульфидной классификации имеют одинаковый и близкий состав катионов?

2. Как обнаруживают катион Ba^{2+} в растворе, содержащем катион Pb^{2+} ?

3. Постройте схему анализа смеси катионов:

а) Pb^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ ; б) Ba^{2+} , Pb^{2+} , K^+ ; в) Ag^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ ; г) Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ . Ответы дайте в двух вариантах, исходя из сульфидной и кислотно-щелочной классификации катионов.

Таблица 13

Реакции обнаружения катионов 4-й аналитической группы по кислотно-щелочной классификации

Катионы	Реактивы		
	NaOH в избытке	NH_4OH в избытке	$K_3[Fe(CN)_6]$
Al^{3+}	Раствор AlO_2^-	Белый осадок $Al(OH)_3$	—
Zn^{2+}	Раствор ZnO_2^{2-}	Раствор $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	Коричнево-желтый осадок $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

Анализ смеси катионов 4-й аналитической группы по кислотно-щелочной классификации

В анализируемом растворе могут содержаться катионы Al^{3+} и Zn^{2+} .

1. **Разделение Al^{3+} и Zn^{2+} .** К исследуемому раствору добавляют 2 н. раствор NH_4OH до щелочной реакции и 0,5—1 мл 2 н. раствора NH_4Cl ¹. Смесь кипятят 2—3 мин.

¹ Можно вместо раствора NH_4Cl добавить кристаллы этой соли.

При этом катионы Al^{3+} осаждаются в виде гидроокиси алюминия, а катионы Zn^{2+} образуют комплексные ионы $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Осадок отделяют центрифугированием.

2. Исследование осадка $Al(OH)_3$. Осадок гидроокиси алюминия промывают дистиллированной водой и растворяют небольшим количеством 2 н. раствора соляной кислоты. Раствор $AlCl_3$ используют для проведения реакции с ализарином красным S.

3. Анализ раствора на катион Zn^{2+} . К раствору, содержащему $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, добавляют 2 н. раствор уксусной кислоты до слабокислой реакции среды. При этом комплексные катионы цинка разрушаются, и свободные катионы Zn^{2+} обнаруживаются феррицианидом калия.

Вопросы

1. Сравните $Al(OH)_3$ и $Zn(OH)_2$. Какая из этих гидроокисей выпадает в осадок раньше при осторожном добавлении едкого натра к раствору, содержащему одинаковые концентрации катионов?

2. Почему добавление хлорида аммония способствует растворению $Zn(OH)_2$?

Приведите уравнения реакций.

Анализ смеси катионов 5-й аналитической группы по кислотно-щелочной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

1. Предварительное испытание. В исследуемом растворе устанавливают реакцию среды и в отдельных порциях проводят реакции обнаружения катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

2. Осаждение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} мешают обнаружению катиона Mg^{2+} . Поэтому в случае их присутствия в растворе необходимо эти катионы осадить.

К исследуемому раствору добавляют 2 н. раствор NH_4OH до щелочной реакции среды, 2 мл 2 н. раствора NH_4Cl и 0,5 мл 3-процентного раствора H_2O_2 . Смесь кипятят 1—2 мин. При этом Fe^{2+} окисляется перекисью водорода в Fe^{3+} и переходит в осадок $Fe(OH)_3$. Осадок отделяют центрифугированием.

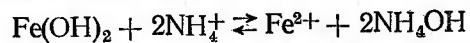
Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} проводят потому, что катион Fe^{2+} дает белый осадок с Na_2HPO_4 . Осадок $Fe(OH)_2$, подобно

Таблица 14

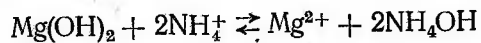
Реакции обнаружения катионов 5-й и 6-й аналитических групп по кислотно-щелочной классификации

Катионы	Реактивы				Окрашивание пламени
	NH_4OH в избытке	Na_2HPO_4 , NH_4OH и NH_4Cl	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$	
5-й группы Mg^{2+}	Белый осадок $Mg(OH)_2$	Белый осадок $MgNH_4PO_4$	—	—	—
Fe^{2+}	Зеленоватый осадок $Fe(OH)_2$	Белый осадок $Fe_3(PO_4)_2$	Темно-синий осадок $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	Белый осадок $Fe_4[Fe(CN)_6]$	Сине-зеленое
Fe^{3+}	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	Желтовато-белый осадок $FePO_4$	Бурое окрашивание $Fe[Fe(CN)_6]$	Синий осадок $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Красно-бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$
6-й группы Cu^{2+}	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	—	Бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]_2$	Красно-бурый осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$	Сине-зеленое

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворяется в солях аммония и это мешает отделению катиона Mg^{2+} от Fe^{2+} :



Образовавшийся вначале осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяется в соли аммония:



В результате в осадке находится $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в центрифугате катион Mg^{2+} .

3. **Обнаружение катиона Mg^{2+} .** Катион Mg^{2+} обнаруживают в центрифугате гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 в аммиачной среде.

Анализ смеси катионов 4, 5 и 6-й аналитических групп по кислотно-щелочной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы: Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} .

1. **Предварительное испытание.** В исследуемом растворе устанавливают реакцию среды и в отдельных порциях раствора проводят реакции обнаружения Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} .

2. **Осаждение катионов 5-й и 6-й групп.** К исследуемому раствору добавляют 2 н. раствор NaOH до щелочной реакции среды и 0,5 мл 3-процентного раствора H_2O_2 . Смесь осторожно кипятят 2—3 мин. При этом Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+} и переходит в осадок в виде гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок гидроокисей $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ отделяют центрифугированием.

3. **Обнаружение катионов 4-й группы Al^{3+} и Zn^{2+} .** В центрифугате могут содержаться анионы AlO_2^- и ZnO_2^{2-} . Исследование его проводят так, как описано на стр. 123.

4. **Отделение гидроокисей 5-й группы от гидроокисей 6-й группы.** Осадок, содержащий смесь гидроокисей 5-й и 6-й групп $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, обрабатывают NH_4OH в избытке.

Гидроокись меди растворяется и образуются комплексные ионы меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Содержащий их синий раствор отделяют центрифугированием от осадка гидроокисей 5-й группы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, разрушают комплекс соляной кислотой и обнаруживают катионы Cu^{2+} реакцией со свободным железом или цинком.

5. **Обнаружение катионов Mg^{2+} .** Осадок, содержащий смесь гидроокисей магния и железа, исследуют так, как описано на стр. 124, 126.

Анализ смеси катионов 1—6-й аналитических групп по кислотно-щелочной классификации

В анализируемом растворе могут присутствовать катионы: Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} .

1. **Предварительное испытание.** В исследуемом растворе устанавливают реакцию среды и в отдельных порциях проводят реакции обнаружения катионов NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} .

2. **Отделение и обнаружение катионов 1-й группы.** К половине исследуемого раствора добавляют 2 н. раствор HCl . Проверяют на полноту осаждения. Осадок может содержать AgCl , PbCl_2 . Его отделяют центрифугированием и анализируют, как описано на стр. 106.

3. **Обнаружение катионов 2-й группы.** Центрифугат делят на две части. В меньшей части центрифугата обнаруживают катионы Ba^{2+} и Ca^{2+} , как описано на стр. 100.

4. **Обнаружение катионов 3-й группы.** К большей части центрифугата добавляют 2 н. раствор H_2SO_4 до полноты осаждения. Осадок может содержать BaSO_4 , CaSO_4 и PbSO_4 . Его отделяют центрифугированием через плотный фильтр и отбрасывают.

Катион NH_4^+ был обнаружен при предварительном испытании раствора. Катионы Na^+ и K^+ открывают в полученном центрифугате, как описано на стр. 89, 90.

5. **Отделение катионов 4, 5 и 6-й групп и обнаружение входящих в них катионов.** Дальнейшее исследование центрифугата на катионы 4, 5 и 6-й групп проводят так, как описано на стр. 126.

Вопросы

1. Можно ли обнаружить катион Mg^{2+} при одновременном присутствии в растворе катиона Fe^{2+} ?

2. В чем состоит сходство в свойствах $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

3. Какую роль в систематическом ходе анализа смеси катионов 5-й группы играет перекись водорода?

4. Почему катион Mg^{2+} осаждают гидрофосфатом натрия в присутствии NH_4OH и NH_4Cl ?

5. Осадок гидроокисей $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ обрабатывали раствором, содержащим аммиак и хлорид аммония и прокипятили. Ка-

кие катионы перейдут в раствор и что останется в осадке? Напишите уравнения реакций.

6. Постройте схему хода анализа смеси катионов:

- а) Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ; г) Ag^+ , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} ;
 б) Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ; д) Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} .
 в) Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ;

Анионы

Анализ соли сводится к обнаружению катиона и аниона.

Катионы для анализа делятся на пять или шесть аналитических групп, в зависимости от принятой системы классификации (сульфидной или кислотнo-щелочной). Как разделить анионы на аналитические группы?

Решение этого вопроса может быть различным, в зависимости от принципов, на основе которых проводится это деление. Единое деление анионов на аналитические группы отсутствует, нет также и систематического хода анализа, как для катионов. Иную роль играют и групповые реактивы. В анализе катионов они, как вы знаете, используются для отделения групп катионов друг от друга. В анализе анионов групповые реактивы используются главным образом для обнаружения группы анионов.

По отношению к двум реактивам $BaCl_2$ и $AgNO_3$ анионы делят на три аналитические группы. В данном учебном пособии в основном описаны реакции для анионов: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , Br^- , I^- , CO_3^{2-} . Классификация этих анионов представлена в таблице 15.

Таблица 15

Классификация анионов по растворимости их бариевых и серебряных солей

Группы	Групповой реактив	Анионы группы	Характеристика группы
1	$BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	SO_4^{2-} CO_3^{2-} PO_4^{3-}	Бариевые соли нерастворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах (за исключением $BaSO_4$)
2	$AgNO_3$ в присутствии HNO_3	Cl^- Br^- I^-	Серебряные соли нерастворимы в воде и в разбавленном растворе HNO_3
3	Группового реактива нет	NO_3^-	Бариевые и серебряные соли растворимы в воде

Этой классификацией мы будем пользоваться при анализе анионов, однако большой интерес и практическое значение представляет еще одна классификация, основанная на окислительно-восстановительных свойствах анионов и предложенная Н. А. Тананаевым.

По этому признаку анионы делят тоже на три группы: анионы-окислители, анионы-восстановители и анионы, не проявляющие свойств окислителей и восстановителей. Классификация изучаемых анионов по окислительно-восстановительным свойствам представлена в таблице 16.

Далее мы опишем по аналитическим группам первой из этих двух классификаций реакции обнаружения анионов.

Таблица 16

Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам

Группа	Групповой реактив	Анионы группы ¹		Характеристика групп
1	KI в кислой среде	NO_3^-	MnO_4^- CrO_4^{2-} NO_2^- O_2^{2-}	Анионы-окислители выделяют свободный иод I_2 из KI при подкислении 2 н. раствором H_2SO_4
2	$KMnO_4$ в кислой среде	Cl^- Br^- I^-	S^{2-} SO_3^{2-} $S_2O_3^{2-}$ $C_2O_4^{2-}$	Анионы-восстановители обесцвечивают 0,1 н. раствор $KMnO_4$ при подкислении 2 н. раствором H_2SO_4
3	Группового реактива нет	SO_4^{2-} CO_3^{2-} PO_4^{3-}	CH_3COO^- SiO_3^{2-}	Анионы, не участвующие в окислительно-восстановительных реакциях в условиях анализа. Они не реагируют с KI и $KMnO_4$

¹ В левой колонке указаны изучаемые нами анионы, а в правой — другие анионы этих же групп.

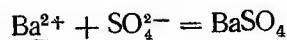
Некоторые из них вам уже знакомы, так как были использованы для обнаружения катионов. Например, катион Ba^{2+} обнаруживают с помощью аниона SO_4^{2-} , и, наоборот, анион SO_4^{2-} обнаруживают с помощью катиона Ba^{2+} .

Первая аналитическая группа анионов

К первой группе принадлежат ионы: сульфат-ион SO_4^{2-} , карбонат-ион CO_3^{2-} и фосфат-ион PO_4^{3-} . Реактивом на первую группу анионов является $BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде. По второй классификации данные анионы не проявляют свойств окислителей и восстановителей.

✓ Обнаружение иона SO_4^{2-}

Опыт. Реакция с хлоридом бария. В пробирку внесите 2—3 капли раствора Na_2SO_4 и добавьте столько же капель раствора $BaCl_2$. Образуется белый осадок $BaSO_4$. Добавьте 2 капли 2 н. раствора HCl или HNO_3 . Осадок в кислотах нерастворим:



По нерастворимости в кислотах бариевой соли анион SO_4^{2-} отличается от других анионов первой группы, поэтому в некоторых руководствах его выделяют в самостоятельную аналитическую группу.



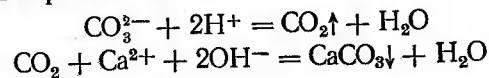
Рис. 31. Прибор для обнаружения выделяющихся газов.

✓ Обнаружение иона CO_3^{2-}

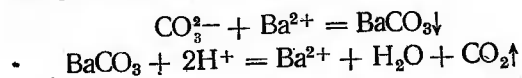
Опыт 1. Реакция с кислотами. Эта реакция является наиболее важной для обнаружения данного иона, выделяющийся углекислый газ вызывает помутнение известковой (или баритовой) воды.

В центрифужную пробирку прибора (рис. 31) поместите 2—3 капли раствора Na_2CO_3 и добавьте столько же капель 2 н. раствора HCl или другой кислоты. Быстро закройте пробирку резиновой пробкой и наблюдайте выделение пузырьков газа и помутнение известковой воды в капилляре стеклянной трубки, вставленной в

пробку прибора. Помутнение известковой воды происходит вследствие образования $CaCO_3$:



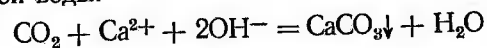
Опыт 2. Реакция с хлоридом бария. В центрифужную пробирку этого же прибора внесите 2—3 капли раствора Na_2CO_3 и добавьте столько же капель раствора $BaCl_2$. Образуется белый осадок $BaCO_3$. Добавьте столько же капель 2 н. раствора HCl . Осадок растворяется:



Осадок $BaCO_3$ растворим в HCl , HNO_3 и в уксусной кислоте.

В H_2SO_4 осадок нерастворим.

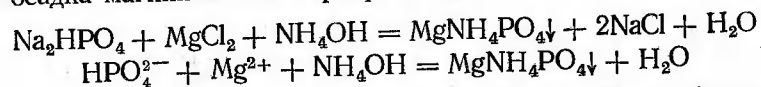
Выделяющийся углекислый газ вызывает помутнение известковой воды:



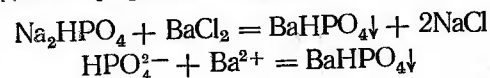
✓ Обнаружение иона PO_4^{3-} → Ag → желт. ос.

Опыт 1. Реакция с магниальной смесью ($MgCl$, NH_4OH и NH_4Cl). Это важнейшая реакция на анион PO_4^{3-} с ней вы уже знакомы по реакции на катион Mg^{2+} .

В пробирку внесите 2—3 капли раствора $MgCl_2$, прибавьте столько же капель NH_4OH , выпавший белый осадок $Mg(OH)_2$ растворите в растворе NH_4Cl , прибавляя его по каплям. Полученный раствор (магниальную смесь) нагрейте на водяной бане и добавьте в него раствор гидрофосфата натрия до появления белого мелкокристаллического осадка магний-аммоний фосфата:



Опыт 2. Реакция с хлоридом бария. В пробирку внесите 2—3 капли раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и прибавьте столько же капель раствора $BaCl_2$. Образуется белый осадок гидрофосфата бария:



Осадок BaHPO_4 растворим в HCl , HNO_3 и в уксусной кислоте. В H_2SO_4 осадок нерастворим.

Вторая аналитическая группа анионов

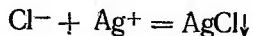
Ко второй группе принадлежат анионы: хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- и иодид-ион I^- .

Реактивом на эту группу анионов является AgNO_3 в присутствии разбавленной HNO_3 . Бариевые соли этих анионов растворимы в воде.

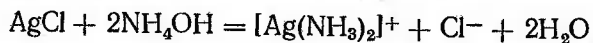
По второй классификации анионы Cl^- , Br^- и I^- обладают свойствами восстановителей.

✓ Обнаружение иона Cl^-

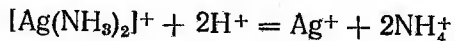
Опыт 1. Реакция с нитратом серебра. В пробирку внесите 2—3 капли раствора NaCl , прибавьте 1—2 капли раствора AgNO_3 . Образуется белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl (при низких концентрациях реагирующих веществ наблюдается помутнение раствора):



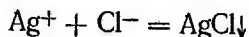
Подействуйте на осадок AgCl раствором HNO_3 , осадок нерастворим. Добавьте к осадку AgCl избыток раствора NH_4OH . Осадок растворяется вследствие образования комплексной соли:



Добавьте к полученному прозрачному раствору HNO_3 , выпадет осадок AgCl вследствие разрушения комплексного аммиакат-иона серебра:



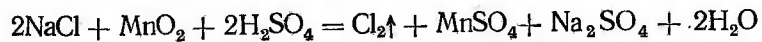
и соединения ионов Ag^+ и Cl^- :



Опыт 2. Реакция с сильными окислителями. Сильные окислители в кислой среде окисляют анионы Cl^- до свободного хлора, который можно обнаружить по цвету и запаху, а также по посинению иодкрахмальной бумажки, поднесенной к отверстию пробирки.

Практически особенно удобно использовать в качестве окислителя двуокись марганца MnO_2 .

В пробирку внесите 2—3 капли раствора NaCl , прибавьте немного двуокиси марганца и 2 капли концентрированной H_2SO_4 . Нагрейте пробирку с этой смесью:



Испытайте осторожно хлор по запаху и иодкрахмальной бумажкой, поднесенной к отверстию пробирки.

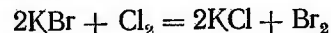
✓ Обнаружение иона Br^-

Опыт 1. Реакция с нитратом серебра. В пробирку внесите 2—3 капли раствора KBr , прибавьте 1—2 капли раствора AgNO_3 . Образуется желтоватый осадок бромида серебра AgBr . Осадок AgBr нерастворим в азотной кислоте и плохо растворим в NH_4OH .

Опыт 2. Реакция с сильными окислителями. Сильные окислители в кислой среде окисляют анионы Br^- до свободного брома.

Практически особенно удобно использовать в качестве окислителя хлорную воду.

В пробирку внесите 2—3 капли раствора KBr , прибавьте 5 капель 2 н. раствора H_2SO_4 и 2 капли свежеприготовленной хлорной воды. Раствор становится бурым вследствие выделения свободного брома:



К окрашенному раствору прибавьте 2—3 капли бензина (бензола), хорошо встряхните и дайте отстояться содержимому пробирки. Слой бензина приобретает красновато-бурый цвет, а водный слой обесцвечивается или бледнеет.

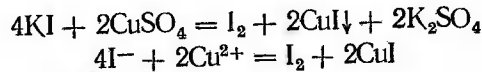
✓ Обнаружение иона I^-

Опыт 1. Реакция с нитратом серебра. В пробирку внесите 2—3 капли раствора KI , прибавьте 1—2 капли раствора AgNO_3 . Образуется бледно-желтый творожистый осадок иодида серебра AgI .

Осадок AgI нерастворим в азотной кислоте и в NH_4OH .

Опыт 2. Реакция с окислителями. Иодид-ионы I^- окисляются значительно легче, чем хлорид-ионы Cl^- и бромид-ионы Br^- . Поэтому не только сильные окислители

(KMnO₄, Cl₂), но даже слабые окислители (Cu²⁺, Fe³⁺) выделяют из иодидов свободный иод:



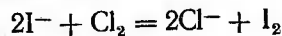
Особенно важна для обнаружения иодид-ионов реакция с хлорной водой.

1) В пробирку внесите 2—3 капли раствора KI, прибавьте 5 капель 2 н. раствора H₂SO₄ и 2 капли свежеприготовленной хлорной воды. Раствор становится темно-коричневым вследствие выделения свободного иода.

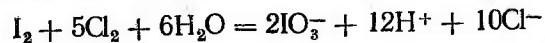
Каплю окрашенного раствора добавьте к раствору крахмала, появляется характерная синяя окраска.

К остальной части окрашенного раствора добавьте немного бензина, хорошо встряхните и дайте отстояться содержимому пробирки. Слой бензина приобретает фиолетовый цвет, а водный слой обесцвечивается или бледнеет.

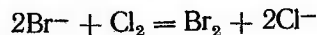
2) В пробирку внесите по капле растворов иодида калия и бромид-иона, добавьте 2 капли воды, 2 капли 2 н. раствора H₂SO₄ и 6 капель бензина. К полученной смеси добавляйте по одной капле свежеприготовленной хлорной воды, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое пробирки. Сначала слой бензина приобретает фиолетовую окраску, характерную для иода:



При дальнейшем добавлении хлорной воды свободный иод окисляется в иодноватую кислоту и наблюдается исчезновение фиолетовой окраски:



После того как весь свободный иод окислился, добавляемый хлор начинает окислять бромид-ионы в свободный бром



В результате слой бензина окрашивается в красно-бурый цвет. И наконец красно-бурая окраска переходит в лимонно-желтую вследствие образования хлорида брома BrCl, значит, хлорная вода теперь взята в значительном избытке.

Следовательно, хлорная вода позволяет обнаруживать ионы I⁻ и Br⁻ в смеси.

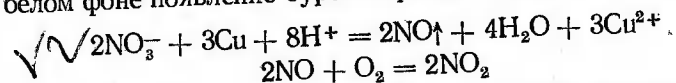
Третья аналитическая группа анионов

Эта группа представлена нитрат-ионом NO₃⁻. Группового реактива третья группа не имеет. Бариевые и серебряные соли анионов этой группы растворимы в воде. По второй классификации анион NO₃⁻ проявляет свойства окислителя.

✓ Обнаружение иона NO₃⁻

Опыт 1. Реакция с медью и серной кислотой. Как окислитель анион NO₃⁻ способен реагировать с восстановителями, и в частности он восстанавливается свободной медью в присутствии серной кислоты до окиси азота NO. Окись азота бесцветна, но может быть легко обнаружена вследствие окисления ее при обычных условиях кислородом воздуха до двуокиси азота NO₂.

В пробирку внесите 2—3 капли раствора какого-либо нитрата, добавьте 1—2 капли концентрированной H₂SO₄, кусочек меди и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте на белом фоне появление бурой окраски двуокиси азота:



Опыт 2) Реакция с дифениламином (C₆H₅)₂NH. Органический реактив дифениламин окисляется ионом NO₃⁻ до продукта реакции, имеющего темно-синюю окраску.

В пробирку внесите три капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, добавьте каплю раствора нитрата и перемешайте стеклянной палочкой.

Появляется интенсивная синяя окраска раствора.

АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ

Анализ смеси анионов проводится в два этапа.

На первом этапе с помощью предварительных испытаний выясняют, анионы каких групп присутствуют в исследуемом растворе.

С этой целью проводят реакции с групповыми реактивами на анионы групп по первой и второй классификации.

На втором этапе проводят реакции по обнаружению анионов тех групп, присутствие в растворе которых установлено при предварительном испытании.

Предварительное испытание анализируемого раствора

1. **Установление реакции среды.** Реакцию среды раствора устанавливают индикаторным методом с помощью нейтральной лакмусовой бумажки или универсального индикатора.

Если среда кислая, то в растворе не могут присутствовать анионы, образующие газы. В данном случае CO_3^{2-} .

2. **Обнаружение анионов первой группы.** В пробирку внесите 3—5 капель исследуемого раствора и при нейтральной или слабощелочной среде добавьте равное число капель раствора хлорида бария BaCl_2 . Если осадок выпал, то в растворе присутствуют анионы первой группы.

3. **Обнаружение анионов второй группы.** В пробирку внесите 3—5 капель исследуемого раствора, добавьте несколько капель азотной кислоты и 1—2 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 . Если осадок выпал, то в растворе присутствуют анионы второй группы.

4. **Обнаружение группы анионов-восстановителей.** В пробирку внесите 3—5 капель исследуемого раствора, добавьте 2 капли 2 н. раствора серной кислоты и 3 капли разбавленного раствора перманганата калия KMnO_4 . Если раствор перманганата калия обесцвечивается, то в растворе могут присутствовать анионы-восстановители.

5. **Обнаружение ионов, способных образовать газ.** В прибор для испытания газа внесите 3 капли исследуемого раствора (если среда ее нейтральная или слабощелочная), добавьте 3 капли 2 н. раствора серной кислоты, заполните капилляр известковой водой и, если требуется, слегка нагрейте пробирку в водяной бане.

Если выделяется газ, вызвавший помутнение известковой воды, в исследуемом растворе находится анион CO_3^{2-} .

На основании предварительных испытаний сделайте вывод о том, какие анионы могут находиться в растворе, и приступите к их обнаружению с помощью указанных для каждого аниона реакций. В связи с тем что каждый анион обнаруживают в отдельной порции раствора, в определенной последовательности проведите реакции на каждый анион.

Однако в случае, если анион CO_3^{2-} был обнаружен, необходимо провести такую операцию, чтобы в растворе из катионов остались только катионы щелочных металлов. Для этого к исследуемому раствору добавляют раствор Na_2CO_3 до полноты осаждения. Осадок отделяют центрифугированием и

отбрасывают, а центрифугат используют для проведения с его отдельными порциями реакций обнаружения анионов тех групп, присутствие которых было установлено при предварительном испытании исследуемого раствора.

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА

После ознакомления со свойствами некоторых катионов и анионов, а также с ходами анализа смеси катионов и смеси анионов нужно освоить общие методы анализа неорганического вещества неизвестного состава. Для анализа могут быть выданы твердые вещества или их водный раствор. Твердые вещества, в свою очередь, могут быть металлами или сплавами или горной породой, минералом, какой-либо сухой солью или смесью солей и т. д. Анализ любого твердого вещества всегда начинают с попытки его растворить. Общий ход анализа сухой соли или смеси солей дан на схеме 1.

Когда вы получите для анализа сухую соль или раствор, нужно обратить внимание на их цвет. Вы уже знаете, что соли многих катионов имеют характерные окраски и по ним можно сделать предварительное заключение о составе вещества. Так, соли меди имеют преимущественно синюю или сине-зеленую окраску, соли окисного железа часто имеют бурую или желтую окраску и т. д.

Сухую соль нужно испытать на окрашивание пламени. Вспомните, как окрашивалось пламя некоторыми из описанных выше катионов. Полезно составить для себя табличку по окраске пламени катионами металлов. Предварительное заключение о возможном присутствии тех или иных катионов можно сделать также по окраске их растворов. Вспомните, в какие цвета окрашены растворы солей некоторых катионов.

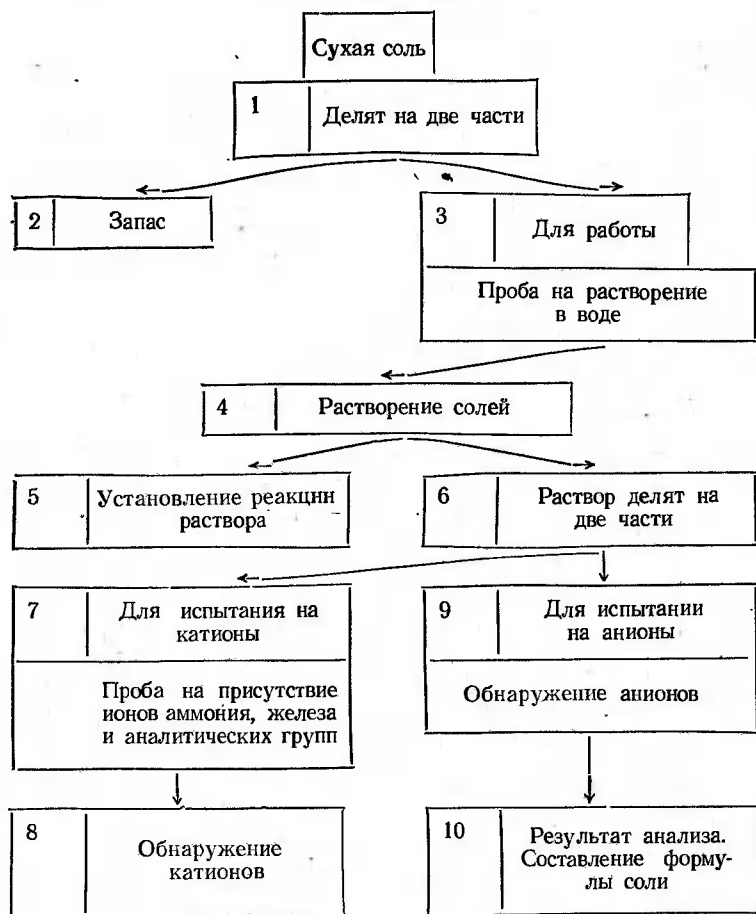
Ход анализа. Для анализа может быть предложена одна какая-либо соль или смесь солей. Предварительно полученную соль нужно измельчить в ступке, если она дана в виде крупных кристаллов.

1. Измельченную соль делят на две части.

2. Одну часть оставляют в запас на случай, если по какой-либо причине задача будет испорчена.

3—4. Вторую часть используют для работы. Прежде всего нужно убедиться в том, растворима ли соль в воде. Небольшое количество соли помещают в пробирку, до-

Схема 1
Анализ сухих солей



бавляют 30 капель дистиллированной воды и все хорошо перемешивают встряхиванием. Отмечают, как растворяется соль. Если она малорастворима в холодной воде, пробирку с пробой помещают в кипящую водяную баню и нагревают. Одновременно отмечают цвет получаемого раствора, изменения, которые могут происходить с ним, например выпадение осадка или помутнение раствора вследствие

гидролиза. В случае гидролиза необходимо его предотвратить.

Если дана смесь солей, то может случиться, что каждая соль в отдельности в воде растворяется, а когда эти соли будут растворяться, произойдет их взаимодействие, в результате которого образуется осадок. Например, BaCl_2 и Na_2SO_4 в отдельности растворяются в воде, а когда их будут растирать и затем растворять, произойдет реакция:



Осадок BaSO_4 в воде не растворяется.

5. Стеклой палочкой берут одну каплю полученного раствора и помещают ее на полоску лакмусовой бумажки. Отмечают, какую реакцию имеет раствор. Делают заключение, какого характера соль или смесь солей была растворена. Если реакция раствора кислая, это значит, что растворена соль сильной кислоты и слабого основания. Если реакция раствора щелочная, растворена соль сильно-го основания и слабой-кислоты.

6. Полученный раствор делят на две неравные части.

7. Одну часть раствора (около $\frac{2}{3}$) применяют для анализа на катионы. Прежде всего в отдельных пробах (по 1—2 капли) обнаруживают катионы NH_4^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} . После этого выясняют, катионы каких групп присутствуют в растворе.

Анализ катионов можно проводить сероводородным или бессероводородным методом. В качестве примера опишем ход работы при анализе катионов сероводородным методом.

В пробирку берут 3—5 капель раствора, добавляют одну каплю 2 н. раствора HCl и пропускают сероводород. Если из кислого раствора выпадают сульфиды, значит, в растворе имеются катионы 4 и 5-й групп или одной из них. Иногда по цвету получающегося осадка можно сделать предварительное заключение, сульфиды какого катиона выпали. Если же осадок не образуется, это значит, что катионов 4 и 5-й групп в растворе нет. Отделив сульфиды центрифугированием, к центрифугату или ко взятому раствору после насыщения его сероводородом прибавляют избыток раствора NH_4OH до явно щелочной реакции, что нужно обязательно проверить при помощи лакмусовой бумажки. Если при добавлении NH_4OH выпадает окрашенный осадок сульфидов и гидроксидов 3-й группы, это значит, что в растворе были катионы этой группы. Для большей уверенности добавьте к раст-

вору несколько капель группового реактива 3-й группы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Если не обнаружены ионы ни 3-й, ни 4-й, ни 5-й групп, возьмите еще 2—3 капли вашего раствора, добавьте каплю другую раствора NH_4OH (до щелочной реакции), затем одну каплю раствора NH_4Cl и несколько капель раствора группового реактива 2-й группы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Если выпадет белый осадок, это значит, что в растворе были катионы 2-й группы. Если же осадок не образуется, катионы 2-й группы отсутствуют. Остается раствор только катионов 1-й группы.

8. В зависимости от того, катионы каких групп обнаружены, производится их отделение и анализ, придерживаясь схем анализа на смесь катионов соответствующих групп или группы.

9. Вторую часть, около $\frac{1}{3}$ всего раствора, используют для обнаружения анионов. Предварительно нужно убедиться, нет ли в растворе аниона CO_3^{2-} . После этого, если в растворе имеются катионы 2, 3, 4 и 5 аналитических групп, к нему добавляют раствор Na_2CO_3 до полного осаждения. Выпадающий осадок отделяют центрифугированием, а центрифугат используют для анализа на анионы.

10. В зависимости от того, какие катионы и анионы обнаружены, составляют формулу определяемой соли.

Вопросы

1. На какие аналитические группы можно разделить анионы по их отношению к двум реактивам: хлориду бария и нитрату серебра? Почему проводят реакции с хлоридом бария в нейтральной или слабощелочной среде, а с нитратом серебра в присутствии азотной кислоты?

2. На какие группы можно разделить анионы на основании их окислительных или восстановительных свойств? Какие реактивы используют в этом случае как групповые?

3. С помощью каких окислителей можно обнаружить анионы-восстановители?

4. Как обнаружить при совместном присутствии в растворе анионов: а) Br^- и I^- ; б) Cl^- и I^- ?

5. Почему перед обнаружением отдельных анионов в анализируемом растворе необходимо провести предварительные испытания его?

6. Почему необходимо перед проведением реакции обнаружения анионов осадить катионы тяжелых металлов?

Глава IV

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Для полной характеристики состава какого-либо вещества необходимо знать не только, из каких элементов оно состоит, но и в каком количестве они содержатся.

Например, перед нами два образца руды, в которых качественно было установлено присутствие железа. Как определить, какую из этих руд выгодно применять для получения металла, а какую перерабатывать нет смысла, так как металл обошелся бы слишком дорого? Ответить на этот вопрос можно только после того, как будет установлено, сколько металла (в процентах) содержится в той или иной руде. Выгоднее перерабатывать ту руду, в которой металла содержится больше. Как же узнать, сколько содержится интересующего нас металла в образце руды? Ответ на этот вопрос дает количественный анализ, задачами которого является изыскание методов количественного определения состава вещества.

Задачи и методы количественного определения состава неорганических и органических веществ сильно различаются.

Вы познакомились лишь с неорганической химией, поэтому мы будем рассматривать количественный анализ только неорганических веществ.

Методы количественного анализа неорганических веществ можно разделить на три группы: химические, физико-химические и физические.

Химические методы основаны на химических реакциях, при этом обычно это те же реакции ионов, которые используются в качественном анализе.

Химические методы включают весовые (гравиметрические) и объемные (титриметрические) методы анализа. Существуют различные гравиметрические и титриметрические методы анализа.

Например, к числу титриметрических методов относятся метод нейтрализации и различные окислительно-восстановительные методы (перманганатометрии, иодометрии, хроматометрии и др.).

В гравиметрическом методе о количестве определяемого элемента судят по массе продукта реакции.

Например, для количественного определения ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} используется известная уже вам по качественному анализу реакция $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$, а для ионов Ag^+ и Cl^- используется реакция $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$.

Титриметрические методы названы так потому, что они осуществляются при помощи титрования, т. е. добавления к определенному объему раствора с неизвестной концентрацией раствора вещества с точно установленной концентрацией. Примеры используемых при этом реакций — реакции нейтрализации кислот основаниями и наоборот.

Физико-химические методы анализа основаны на использовании зависимости между химическим свойством вещества и его физическими свойствами. Физико-химические методы включают две группы методов: электрохимические и оптические.

К числу электрохимических методов относится, например, электролиз. К оптическим методам относится колориметрия, основанная на том, что интенсивность окраски раствора часто прямо пропорциональна его концентрации. Так, например, интенсивная синяя окраска аммиаката меди позволяет производить количественное определение меди колориметрическим методом.

Очень интересным и перспективным является метод хроматографии, основанной на различии в способности веществ (или ионов) более или менее прочно связываться (сорбироваться) некоторыми твердыми веществами (окисью алюминия, силикагелем), называемыми сорбентами.

Физические методы анализа основаны на измерении показателей каких-либо физических свойств веществ. Например, спектральный анализ основан на способности атомов химических элементов излучать в возбужденном состоянии (например, при нагревании) свет определенной длины волны, что позволяет по характерному спектру обнаружить присутствие элемента и определить его содержание. Как вам известно, именно этот метод позволил в 1868 г. обнаружить на Солнце гелий, найденный на Земле лишь в 1895 г.

Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недо-

статки. Так, например, весовой метод трудоемок, но позволяет получать точные результаты.

Объемные методы дают меньшую точность анализа, но осуществляются значительно быстрее. Анализ физико-химическими и особенно физическими методами осуществляется быстро и дает точные результаты, но требует специального часто дорогостоящего оборудования. Особенно перспективны эти методы из-за возможности их автоматизации. Выбор того или иного метода определяется составом анализируемого вещества и теми задачами, которые при этом ставятся.

В данном учебном пособии мы познакомим вас лишь с немногими методами количественного анализа (весовым, объемным и колориметрическим).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

При любом методе количественного анализа одной из главных операций является точное взвешивание, оно производится на аналитических весах АВ-200, т. е. с максимальной допустимой нагрузкой, равной 200 г. Эти весы обладают высокой чувствительностью, позволяют взвешивать с точностью до 0,0002 г.

По устройству эти весы (рис. 32) имеют сходство с технoхимическими весами, с которыми вы познакомились при изучении техники лабораторных работ; они также снабжены равноплечим коромыслом, имеют арретирное устройство и устанавливаются при помощи двух установочных винтовых ножек и отвеса.

Однако в отличие от весов второго класса точности, позволяющих взвешивать с точностью до сотой доли грамма, аналитические весы позволяют взвешивать до десяти-тысячной доли грамма.

Эти весы более чувствительны, и их хранят в застекленном футляре. Коромысло весов снабжено тремя призмами из агата или особого сорта стали и имеет шкалу с делениями. Шкала разделена на десять делений (в правую и в левую сторону от находящегося в середине нулевого деления), каждое большое деление в свою очередь разделено на пять малых делений.

Весы снабжены набором разновесок, которые находятся в специальной коробке. Эти разновески более точные, чем разновески второго класса точности, они хромированные иногда даже золоченые. Гирьки разновеса берут только

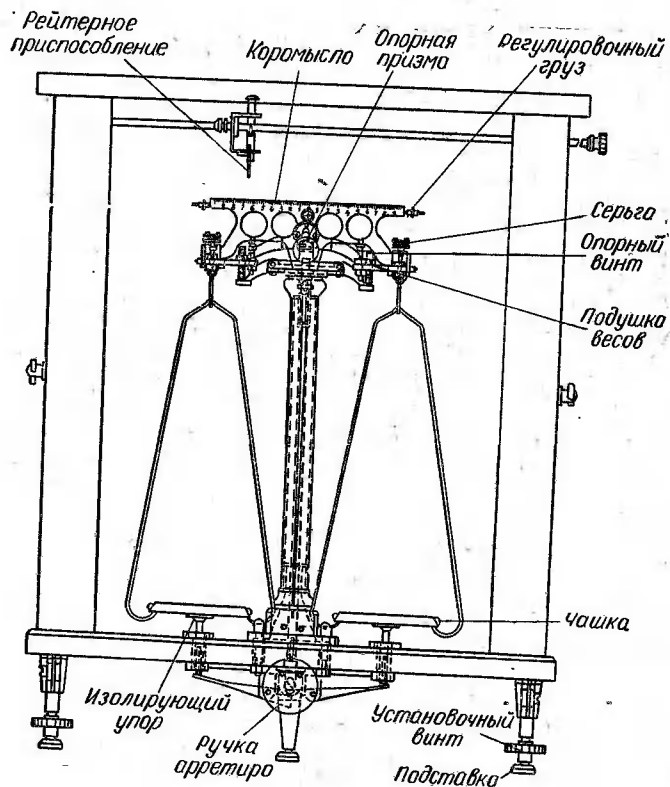


Рис. 32 Устройство аналитических весов ВА-200.

пинцетом. Пинцет тоже имеет отличительную особенность: концы его пластмассовые. Это предотвращает возможность образования на гирьках царапин. В миллиграммовом разновесе гирьки в виде пластин квадратной формы. В наборе разновесов имеется еще одна проволочной формы. В наборе разновесов имеется еще одна проволочной формы, называемая рейтером, масса его равна 10 мг. Если рейтер установлен на первом большом делении шкалы коромысла справа, то он уравнивает груз в 0,001 г, на втором соответственно 0,002 г и т. д. Так как каждое большое деление шкалы разделено на пять малых делений, то цена малого деления составляет 0,0002 г.

Перемещают рейтер по шкале при помощи специального приспособления.

Перед взвешиванием проверяют состояние весов и наличие в наборе полного комплекта разновесов.

После этого определяют нулевую точку весов (положение, которое заняла бы стрелка весов на шкале в состоянии покоя). Для этого ручку арретира плавно поворачивают влево до отказа и, пропустив два первых качания стрелки (они вызваны толчком), записывают нечетное число показаний. Например, отсчет влево: -3,2, -3,1, -3,0.

Отсчет вправо: +4,4, +4,2.

Затем из этих данных находят среднее арифметическое:

$$\frac{(-3,2) + (-3,1) + (-3,0)}{3} = -3,1 \text{ и } \frac{4,4 + 4,2}{2} = 4,3.$$

$$\text{Нулевая точка весов } \frac{-3,1 + 4,3}{2} = +0,6.$$

Следовательно, нулевая точка весов находится на +0,6 делении вправо от 0.

Нулевая точка, смещенная от нуля шкалы более чем на одно деление (в правую или левую сторону), вызывает необходимость отрегулировать весы, что выполняется преподавателем.

После этого при арретированных весах открывают левую дверку и ставят на середину левой чашки весов взвешиваемый предмет. Левую дверку закрывают, открывают правую дверку и на середину правой чашки ставят гирю большей массы, чем взвешиваемый предмет. Ее сменяют следующей гирей меньшей массы и т. д. Это повторяют до тех пор, пока не будет определено, какие гирьки должны быть поставлены на правую чашку весов для взвешивания с точностью до сотой доли грамма. Окончательно добиваются равновесия с помощью рейтера.

Рейтер сначала ставят на пятое большое деление шкалы коромысла, а затем перемещают в ту или другую сторону до совпадения с нулевой точкой весов.

Результат взвешивания должен быть сейчас же записан в рабочей тетради, причем вес надо подсчитать два раза (по пустым гнездам разновеса и при их заполнении).

Правила взвешивания на аналитических весах:

1. Проверить состояние весов и разновесов, установить нулевую точку весов.

2. Взвешиваемый предмет поставить на левую чашку весов, а гирьки на правую. Взвешиваемый предмет должен иметь комнатную температуру.

3. Взвешиваемое вещество нельзя класть непосредственно на чашку весов или на бумагу; его помещают в бюкс (рис. 33) или на часовое стекло.

4. Разновески, в том числе и рейтер, разрешается брать только пинцетом и класть обратно в набор на предназначенные для них места.

5. Класть разновески и предмет можно только на арретированные весы.

6. Дверцы футляра весов должны быть во время работы закрыты.

7. По окончании работы весы, разновесы и место около весов должны быть приведены в порядок.

8. Для взвешивания необходимо пользоваться постоянно одними и теми же весами и набором разновесок.

ВЕСОВОЙ [ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ] АНАЛИЗ

Сущность весового анализа состоит в том, что из анализируемого раствора определенным реактивом осаждают практически нерастворимый осадок, содержащий определяемый ион или элемент. Этот осадок называют *формой осадения*. После отделения осадка и его обработки получают твердое вещество определенного состава или *весовую форму*, взвешивают осадок и рассчитывают содержание элементов в анализируемом веществе.

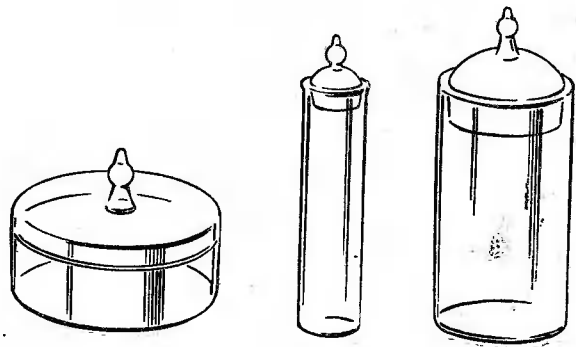


Рис. 33. Бюксы.

Каким же требованиям должны удовлетворять осадки, используемые в весовом анализе?

1. Осадок должен быть практически нерастворим в воде (иметь возможно малое произведение растворимости). После осаждения определяемого иона в растворе должно оставаться такое количество его, которое было бы меньше 10^{-4} г, т. е. которое нельзя было бы взвесить на обычных аналитических весах.

2. Весовая форма осадка должна быть химически устойчивой к нагреванию, а также не быть гигроскопичной.

3. Молекулярная масса осадка должна быть по возможности большей, но содержание искомого иона в нем должно быть по возможности малым. Это важно потому, что в случае потери (а это неизбежно при выполнении весового анализа) небольшой части осадка это меньше повлияет на результаты анализа. Однако это требование выполняется не всегда.

Зная произведение растворимости, можно выбрать для осаждения такое вещество, которое давало бы с нужным ионом соединение с наименьшей растворимостью. А это позволит определить содержание в растворе искомого иона с наименьшими потерями. Например, нужно определить содержание в растворе иона Ba^{2+} . В виде какого соединения его выгоднее всего осаждать? Если мы обратимся к таблице «Произведение растворимости» (см. приложение I), то увидим, что Ba^{2+} дает малорастворимые осадки $BaCO_3$, $BaCrO_4$ и $BaSO_4$. Если вычислить количество иона Ba^{2+} , остающегося в растворе, то выяснится, что выгоднее всего осажждать Ba^{2+} в виде $BaSO_4$, так как в растворе над осадком будет оставаться Ba^{2+} меньше всего.

Для количественного определения можно осаждать нужный ион или в виде кристаллического, или в виде аморфного осадка, однако условия осаждения их различны.

Кристаллические осадки выгоднее всего осажждать из горячего разбавленного раствора медленным добавлением раствора-осадителя при постоянном перемешивании раствора, из которого производят осаждение. При этом создаются центры кристаллизации и образуются мелкие кристаллы, которые при стоянии «созревают» и вырастают до необходимых размеров. Нельзя допускать образования очень крупных кристаллов, так как в них могут попасть примеси. Чем медленнее осаждают кристаллические осадки, тем большая достигается чистота.

Аморфные осадки осаждают из горячего, по возможности концентрированного раствора при постоянном перемешивании его во время добавления осадителя. Осадки, полученные таким приемом, обрабатываются легче, они быстрее отфильтровываются и промываются. Если аморфные осадки осаждают из холодных разбавленных растворов, может образоваться коллоидный раствор.

Обработка осадков. Осадок нужно отмыть от всех примесей. Вначале осадку дают отстояться, чтобы он собрался на дне стаканчика, в котором производилось осаждение. Жидкость над осадком после отстаивания должна быть прозрачной, без мути. Ее очень осторожно, по стеклянной палочке сливают на фильтр. Сливать нужно так, чтобы осадок не захватывался жидкостью и оставался в стакане. После этого осадок снова заливают горячей водой или промывной жидкостью, перемешивают стеклянной палочкой и дают отстояться. Затем сливают жидкость так же, как и в первый раз. Такое промывание декантацией проводят 3—4 раза, после чего фильтрат проверяют на присутствие в нем отмываемого иона. Для этого на часовое стекло или в пробирку отбирают из кончика воронки 2—3 капли фильтрата из последней порции жидкости, слитой на фильтр в воронку. К отобранной жидкости добавляют нужный реактив. Если отмываемый ион не обнаруживается, к осадку добавляют

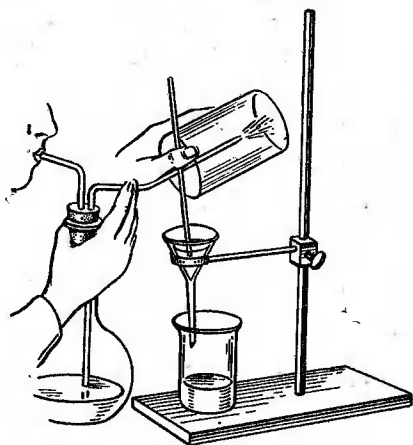


Рис. 34. Смывание осадка из стакана.

новую порцию воды, взбалтывают его стеклянной палочкой и, не давая отстаиваться, сливают жидкость с осадком по стеклянной палочке на фильтр. Так поступают до тех пор, пока весь осадок будет переведен на фильтр. Тогда внутренние стенки стаканчика промывают водой из промывалки над воронкой с фильтром (рис. 34), затем берут небольшой кусочек фильтровальной беззольной бумаги и обтирают им внутреннюю стенку стаканчика, при-

жимая бумажку к стеклу стеклянной палочкой. Стремятся к тому, чтобы на внутренней стенке стакана не оставалось ни крупинки осадка. Этот кусочек фильтровальной бумаги присоединяют к осадку на фильтре. После этого из промывалки обмывают над фильтром тот конец стеклянной палочки, который был в стаканчике. Нужно помнить, что стеклянную палочку во время осаждения и промывания осадка вынимать из стаканчика и класть на стол нельзя, иначе можно потерять часть осадка.

Осадки, особенно аморфные, нужно обязательно промывать в день, когда было произведено осаждение. Аморфные осадки адсорбируют из раствора посторонние ионы, отмыть которые будет невозможно. И результаты определения получатся завышенными. Отчасти поэтому в качестве осадителей чаще всего рекомендуют соединения аммония, которые при дальнейшей обработке осадка можно легко удалить, если они даже будут адсорбированы.

Для отфильтрования мелкокристаллических осадков применяют беззольную¹ фильтровальную бумагу «синяя лента» или «баритовая». Это — наиболее плотная бумага, задерживающая мелкие кристаллы (например, сульфата бария или хлорида серебра).

Для отфильтровывания аморфных, хлопьевидных осадков применяют беззольную фильтровальную бумагу «красная» или «белая лента». Такая бумага плотная, но крупнопористая. Она задерживает аморфные осадки и легко пропускает воду.

Хорошо промытый осадок нужно просушить. Для этого воронку вместе с фильтром и с осадком помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре около 100°C, но не досуха. Фильтр и осадок должны быть чуть влажными. Тогда их вынимают из сушильного шкафа и дают охладиться до комнатной температуры. Охлажденный фильтр с осадком вынимают из воронки так, чтобы не захватить пальцами осадок. Фильтр складывают возможно плотнее, чтобы получился небольшой комочек, и помещают его в предварительно прокаленный и доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель (рис. 35). Вначале тигель ставят на асбестированную сетку, подогреваемую снизу пламенем газовой горелки,

¹ Беззольными называют фильтры, содержащие незначительное количество минеральных веществ и образующие при сгорании мало золы. Масса золы одного фильтра составляет не более 0,0001г.

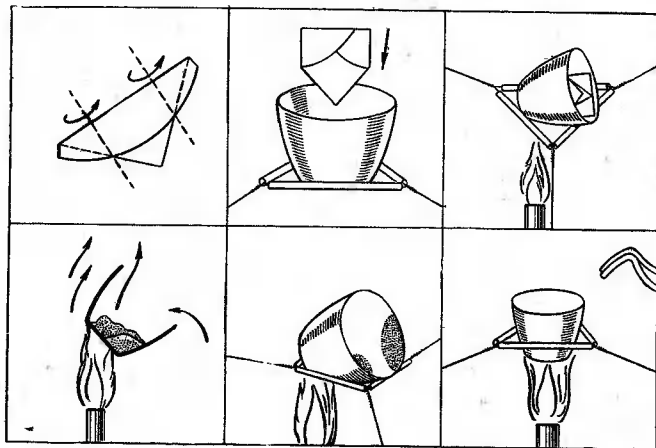


Рис. 35. Основные приемы складывания фильтра с осадком, сжигание фильтра и прокаливание тигля с осадком.

или на электроплитку. Бумага фильтра должна постепенно обугливаться, но не гореть пламенем. Если фильтр загорелся, оставляют горелку и прикрывают тигель часовым стеклом. На загоревшийся фильтр нельзя дуть, так как таким образом можно потерять часть осадка и вся работа будет испорчена. Когда фильтр обуглится, нужно, чтобы уголь также сгорел. Это будет видно по бегающим огонькам. Нагревать нужно до тех пор, пока сгорит весь уголь и огоньков не будет видно. Тогда тигель с осадком помещают в фарфоровый треугольник, закрепленный на кольце в штативе или же в муфельную печь. На внутренней поверхности тигля может быть черный налет смолы, образовавшийся при сухой перегонке бумаги. При нагревании голым пламенем горелки или в муфельной печи эта смола полностью сгорает.

Для получения правильных результатов анализа очень важно, при какой температуре производилось прокалывание. Прокалывание выше определенной температуры может привести к тому, что вместо вещества в весовой форме получится другое. Например, если осадок BaSO_4 прокалывать при очень высокой температуре, он будет частично разлагаться



Для удаления следов воды и адсорбированных летучих соединений осадки можно нагревать до температуры $600-800^\circ\text{C}$, что вполне достаточно. В первый раз прокалывают 30—35 мин. Затем тигель с осадком тигельными щипцами переносят в эксикатор (рис. 36) и ставят его около аналитических весов не менее чем на 40 мин. Охлажденный тигель взвешивают на аналитических весах с точностью до $0,0002-0,0001$ г, записывают массу, а тигель снова прокалывают, как и в первый раз. Второе и последующие прокалывания производят по 10—15 мин, после чего снова помещают тигель в эксикатор на 40 мин и взвешивают. Так поступают до тех пор, пока разность между предпоследним и последним взвешиваниями будет равна $\pm 0,0002-0,0003$ г. Тогда считают, что достигнута постоянная масса. Эта операция носит название «доведение до постоянной массы». Зная постоянную массу пустого тигля и массу тигля с осадком, по разности находят массу осадка. Запись можно делать так:

Масса тигля с осадком	5,7563 г
Масса тигля пустого	5,6685 г
Масса осадка	0,0878 г

Как же найти содержание интересующего нас элемента в полученном осадке?

Пусть, например, нужно определить содержание железа в растворе.

После осаждения и всех последующих операций постоянная масса осадка равна 0,1263 г. Химическая формула

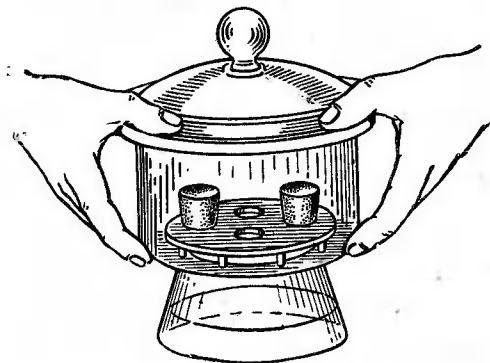


Рис. 36. Эксикатор с фарфоровым вкладышем и тиглями.

соединения, в виде которого получен осадок после прокаливания, или весовая форма — Fe_2O_3 . Составляем пропорцию:

$$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{a} = \frac{2\text{Fe}}{x} \quad x = \frac{2\text{Fe} \cdot a}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

В этой формуле отношение $\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ — величина постоянная, ее называют химическим множителем, или коэффициентом пересчета, или фактором. Значения химических множителей для различных случаев определения масс элементов приведены в справочниках.

Зная химический множитель, легко найти искомое значение x . Для этого химический множитель, который обозначим буквой F , нужно умножить на массу осадка a :

$$x = F \cdot a$$

Если нет под рукой соответствующих справочников, величину F просто подсчитать, так как атомные массы и Fe и O известны. Количество железа, содержащегося в осадке Fe_2O_3 :

$$x = 0,6994 \cdot 0,1263 = 0,0883 \text{ (г)}$$

Химический множитель $\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ при определении железа равен 0,6994.

Следовательно, в растворе, полученном для анализа, содержалось 0,0883 г железа.

При расчете содержания искомого элемента не следует производить вычисления с точностью, превышающей точность аналитических весов, т. е. четвертого знака после запятой. Ошибочно считать, что, чем больше будет знаков после запятой, тем точнее результат анализа. Округление результатов до четвертого знака производят, придерживаясь обычных правил.

Следовательно, при проведении весового анализа осуществляют последовательно следующие операции:

1. Взятие на аналитических весах навески исследуемого вещества.

2. Осаждение из горячего раствора: кристаллические осадки осаждают из разбавленных растворов при медленном добавлении осадителя, а аморфные осадки из концентрированных растворов при быстром добавлении осадителя.

3. Промывание осадка декантацией и на фильтре.

4. Высушивание осадка.

5. Обугливание фильтра и сжигание угля.
6. Прокаливание сосуда (первое в течение 30—35 мин, последующие по 10—15 мин).
7. Охлаждение тигля с осадком в эксикаторе 40 мин и взвешивание.

8. Доведение осадка до постоянной массы.

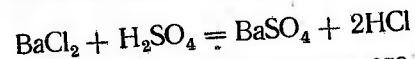
9. Расчет содержания искомого элемента по массе осадка.

Примеры весового анализа

Рассмотрим примеры весового анализа с получением осаждаемой формы в виде кристаллического осадка и в виде аморфного осадка.

Определение Ba^{2+} в растворе BaCl_2

Метод определения Ba^{2+} в растворе BaCl_2 основан на том, что этот ион образует малорастворимый осадок с ионом SO_4^{2-} :



После осаждения и обработки осадка его взвешивают и вычисляют содержание Ba^{2+} в полученном растворе.

Осаждение. К полученному в стаканчике раствору BaCl_2 добавляют 2—3 мл 2н. раствора HCl и раствор нагревают, но только не до кипения. Кипятить раствор нельзя, так как возможны потери его в виде капель. Одновременно нагревают 2 н. раствор H_2SO_4 , отбирают около 5 мл такого раствора и еще горячим очень медленно, по каплям добавляют его по стеклянной палочке к анализируемому раствору. Добавлять нужно до прекращения образования кристаллического осадка BaSO_4 . Тогда осадку дают отстояться, и когда раствор над осадком просветлеет, контролируют полноту осаждения. Нужно обязательно достигнуть полного осаждения.

Выделившийся осадок BaSO_4 настолько мелкий, что может проходить через самую плотную фильтровальную бумагу (синяя лента). Поэтому нужно, чтобы осадок стал крупнее. Для этого стаканчик закрывают куском чистой фильтровальной бумаги, и чтобы не вынимать стеклянную палочку, ею протыкают этот листок бумаги и оставляют стаканчик стоять на несколько часов. Если стаканчик с осадком приходится оставить до следующего занятия, на бумажке предварительно следует написать фамилию и что находится в стаканчике.

Обработка осадка. Укрупнившийся осадок отделяют от маточного раствора и хорошо промывают. Для этого в укрепленную в кольцо штатива воронку вкладывают беззольный плотный фильтр (синяя лента). Бумагу слегка смачивают дистиллированной водой и следят за тем, чтобы между стенкой воронки и бумагой не было воздушных карманов.

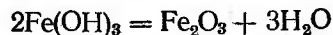
При помощи стеклянной палочки жидкость над осадком, осторожно, не захватывая осадка, сливают на фильтр. Струю жидкости нужно направлять на стенку фильтра. Осадок промывают декантацией. Промытый осадок и фильтр подсушивают, обугливают фильтр, сжигают уголь и прокаливают осадок до постоянной массы. По разности в массе тигля после прокаливания его с осадком и массе пустого тигля узнают массу сульфата бария, а затем вычисляют количество Ba^{2+} в осадке $BaSO_4$.

Определение железа в растворе $FeCl_3$

Метод определения железа основан на осаждении Fe^{3+} при помощи раствора NH_4OH :



Полученный осадок при прокаливании теряет воду и превращается в Fe_2O_3 :



Для осаждения $Fe(OH)_3$ можно применять только NH_4OH , так как при использовании KOH или $NaOH$ отмывание осадка от ионов K^+ или Na^+ вызвало бы большие трудности. Ион же аммония, если он даже будет адсорбирован осадком, при прокаливании улетучится.

Осаждение. К раствору $FeCl_3$ добавляют до половины стаканчика дистиллированную воду, подкисляют 3—5 мл 2 н. раствора HNO_3 , нагревают на водяной бане и добавляют, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, 10-процентный раствор NH_4OH небольшими порциями до появления запаха аммиака. Тогда дают отстояться осадку, и раствор над ним проверяют на полноту осаждения. Если после добавления раствора аммиака к отстоявшемуся раствору осадок $Fe(OH)_3$ не образуется, можно считать, что осаждение закончено.

Обработка осадка. В стеклянную воронку, укрепленную в кольцо штатива или в специальной подставке, помещают

беззольный фильтр (белая или красная лента), слегка смачивают его дистиллированной водой. В колбе заранее нагревают 2-процентный раствор NH_4NO_3 для промывания.

После проверки на полноту осаждения осадку дают отстояться и раствор над осадком по стеклянной палочке сливают на фильтр. Осадок промывают декантацией. Затем его переносят на фильтр.

Осадок $Fe(OH)_3$ аморфный. Нужно заботиться, чтобы он не был размазан на фильтре. Если это случилось, осадок смывают струей воды из промывалки к центру фильтра. Промытый осадок подсушивают, причем не досуха, а оставляя его чуть влажным, свертывают фильтр с осадком так, как указывалось выше, и полученный комочек помещают в фарфоровый тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Фильтр вначале обугливают, а потом озоляют. Прокаливать осадок $Fe(OH)_3$ нужно очень осторожно и не при очень высокой температуре. Для этого достаточно $600^\circ C$. Первое прокаливание производят 30—35 мин, а последующие до достижения постоянной массы, по 10 мин. Не забывайте, что охлаждение тигля с осадком после прокаливания, перед взвешиванием, должно длиться около 40 мин и обязательно в весовой комнате около весов.

Осадок после прокаливания должен иметь бурый цвет, но не черный. Содержание железа вычисляют, как указано на стр 152.

Вопросы и задачи

1. Какие задачи решает количественный анализ?
2. На какие группы можно подразделить методы количественного анализа?
3. Какова особенность весового анализа?
4. Какие осадки по форме могут получаться при весовых определениях?
5. Каким требованиям должны отвечать осадки, пригодные для весовых определений?
6. Какие условия должны соблюдаться при осаждении кристаллических осадков? аморфных осадков?
7. В чем различие формы осаждения осадка и его весовой формы?
8. Что такое химический множитель и как его находят?
- 9*. Найдите химические множители для следующих случаев весового определения:

- а) Al в виде Al_2O_3 ;
б) I в виде AgI ;
в) CaO в $CaC_2O_4 \cdot H_2O$;
г) Mg в $Mg_2P_2O_7$;

- д) Pb в $PbSO_4$;
е) SO_4^{2-} в $BaSO_4$;
ж) Pb в $PbCrO_4$;
з) Cl в $AgCl$.

ОБЪЕМНЫЙ (ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ) АНАЛИЗ

Весовой анализ связан с большими трудностями, требует много времени и внимания. Поэтому стремятся заменить определения массы объемными определениями.

Сущность объемного анализа состоит в том, что к определенному объему анализируемого раствора добавляют раствор реагента, концентрация которого точно известна. Так как вещества вступают в реакции между собой в точно эквивалентных количествах, то, установив каким-либо путем окончание реакции, узнают, сколько израсходовано раствора реактива известной концентрации. После этого вычисляют содержание определяемого иона во взятом объеме. Если в этом объеме была растворена навеска какого-то вещества, то находят содержание его и в этой навеске. Таким образом, многочисленные операции взвешивания при каждом определении не нужны. Аналитическими весами пользуются только при приготовлении точных растворов и при взятии навески анализируемого вещества.

Реакции, используемые для объемных определений, должны удовлетворять следующим условиям:

1. Скорость реакции должна быть очень большой, реакция должна протекать количественно.
2. Не должны протекать побочные реакции, и равновесие должно быть значительно смещено в сторону продуктов реакции.
3. Вещество, необходимое для реакции, должно применяться в виде раствора определенной концентрации.
4. Конечная точка титрования, т. е. точка, в которой химический процесс заканчивается, должна быть заметной.

В объемном анализе допускается ошибка не более 0,3%. Из объемных методов наиболее распространены метод нейтрализации и окислительно-восстановительные методы, а также методы, основанные на реакциях комплексообразования. Сущность метода нейтрализации состоит в образовании слабого электролита — воды, а окислительно-восстановительных методов — в способности некоторых веществ окислять или восстанавливать определяемые ионы. Окислительно-восстановительных методов очень много, чаще других применяют методы перманганатометрии и иодометрии. Важнейшей операцией при объемных определениях является титрование, т. е. добавление из бюретки рабочего раствора с известной концентрацией вещества к

находящемуся в конической колбе определенному объему анализируемого раствора. Это самая ответственная операция, от точного проведения которой зависит правильность полученного результата анализа. Нужно применять тщательно вымытую мерную посуду: мерные колбы, пипетки и бюретки.

Для титрования применяют конические колбы емкостью около 250—300 мл. Из мерной колбы очень точно отбирают пипеткой определенный объем раствора определяемого вещества и переносят его в коническую колбу. Раствор из пипетки должен стекать по стенке конической колбы. Для этого кончиком пипетки, введенным в коническую колбу, касаются внутренней стенки ее — немного выше дна — и дают раствору вытечь. Когда раствор вытечет, пипетку, не отрывая от стенки, несколько раз поворачивают вправо и влево, после чего вынимают из колбы. На кончике пипетки должно остаться всегда одно и то же количество раствора.

Для установления окончания титрования в титруемый раствор вносят немного раствора подходящего индикатора.

При титровании коническую колбу с титруемым раствором обычно держат в левой руке и так, чтобы кончик бюретки находился внутри колбы. Добавлять раствор из бюретки следует правой рукой.

Рабочий раствор добавляют при непрерывном перемешивании. Процесс титрования следует вести всегда с определенной скоростью, например вначале по 2 капли в секунду.

При добавлении жидкости из бюретки нужно сосредоточить внимание на титруемой жидкости и наблюдать за поведением индикатора, т. е. за изменением цвета титруемого раствора.

Когда по поведению индикатора чувствуется приближение конца реакции, добавлять раствор из бюретки следует уже осторожно по капле и при этом тщательно перемешивать. Если титровать каждую порцию одного и того же раствора с неодинаковой скоростью, то результаты титрования будут получаться неодинаковыми.

Первое титрование является только приблизительным, и его при расчетах не принимают во внимание. Титровать раствор следует не менее трех-четырёх раз, каждый раз доливая бюретку рабочим раствором до деления 0 (начало отсчета), до тех пор, пока разница в отсчете по бюретке будет составлять не больше $\pm 0,05$ мл (половину мелкого деления). Например, первое приблизительное титрование

10 мл какого-то раствора щелочи потребовало в первый раз 9,65 мл титрованного раствора сильной кислоты, а затем было произведено еще три титрования, которые дали следующие результаты: 9,40 мл, 9,35 мл и 9,40 мл.

Среднеарифметическое 9,38. Это значение и следует принять как результат титрования и пользоваться им для расчетов.

Только при очень точных работах объем израсходованного раствора определяют с точностью до 0,01 мл, а не 0,05 мл, как в приведенном примере.

ВЫРАЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

Концентрацию вещества в рабочем растворе при объемном анализе выражают числом грамм-эквивалентов в литре или титром, т. е. содержанием вещества в граммах в одном миллилитре. Другие выражения концентрации растворов для объемных определений непригодны.

Все вещества реагируют между собой точно в эквивалентных количествах. Если известна нормальность раствора и объем его, пошедший на титрование, то число грамм-эквивалентов вещества, пошедшее на реакцию, будет равно величине, получающейся при умножении нормальности на объем или $\frac{n_1 \cdot V_1}{1000}$. Но так как другое вещество, вступившее в реакцию с первым, прореагировало с ним в эквивалентном количестве, то число эквивалентов его соответственно будет равно $\frac{n_2 \cdot V_2}{1000}$.

Число грамм-эквивалентов первого вещества равно числу грамм-эквивалентов второго вещества:

$$\frac{n_1 \cdot V_1}{1000} = \frac{n_2 \cdot V_2}{1000} \quad (1)$$

Это равенство грамм-эквивалентов реагирующих веществ в точке эквивалентности является основой для всех расчетов в объемном анализе. Зная число израсходованных грамм-эквивалентов одного вещества, мы находим и число грамм-эквивалентов определяемого вещества. Умножив величину грамм-эквивалента на число грамм-эквивалентов определяемого вещества, находят его содержание в граммах. Поскольку нормальность — число грамм-эквивалентов в литре раствора, а при титровании объем расходуемого рас-

твора **выражен** в миллилитрах, следует при расчетах полученные величины делить на 1000:

$$a = \frac{n \cdot V \cdot z\text{-экв}}{1000}, \quad (2)$$

где a — количество искомого вещества в граммах; n — нормальность применявшегося раствора; V — объем раствора, пошедший на титрование, в миллилитрах; $z\text{-экв}$ — грамм-эквивалент искомого вещества.

Пользуясь формулой (1), можно вычислить нормальность раствора, если известен его объем, а также объем и нормальность рабочего раствора:

$$n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2, \text{ отсюда } n_1 = \frac{n_2 \cdot V_2}{V_1} \text{ или}$$

$$n_2 = \frac{n_1 \cdot V_1}{V_2}$$

Если известны нормальности и один из объемов, всегда можно найти другой объем:

$$n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2, \text{ отсюда } V_1 = \frac{n_2 \cdot V_2}{n_1} \text{ или } V_2 = \frac{n_1 \cdot V_1}{n_2}$$

По формуле (2) можно найти количество, или навеску вещества, грамм-эквивалент которого известен, по числу грамм-эквивалентов вещества рабочего раствора:

$$a = \frac{n \cdot V \cdot z\text{-экв}}{1000},$$

где $\frac{n \cdot V}{1000}$ — число грамм-эквивалентов вещества рабочего раствора; $z\text{-экв}$ — грамм-эквивалент определяемого вещества.

При помощи этой же формулы можно:

1. Вычислить навеску любого вещества, нужного для приготовления раствора заданной нормальности и заданного объема.

2. Вычислить нормальность раствора, если известна масса растворенного вещества, его грамм-эквивалент и объем раствора:

$$n = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot z\text{-экв}} \quad (3)$$

Титр раствора, т. е. содержание вещества в 1 мл раствора, вычисляют делением навески в граммах на объем в миллилитрах, в котором растворена эта навеска:

$$T = \frac{a}{V}, \text{ или } a = T \cdot V,$$

где T — титр вещества в растворе в граммах на миллилитр;
 a — навеска в граммах; V — объем в миллилитрах.

Зная нормальность раствора, можно вычислить его титр:

$$T = \frac{n \cdot 2-экв}{1000}$$

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННЫХ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ

Рабочим называют раствор вещества с точно известной нормальностью, используемый при титровании. Для определения щелочей рабочим раствором служит точный раствор кислоты. Для определения кислоты рабочим раствором является точный раствор щелочи.

В окислительно-восстановительных методах рабочим раствором могут быть растворы как окислителя, так и восстановителя. Например, в методе перманганатометрии применяют точный раствор $KMnO_4$, в методе иодометрии — точный раствор тиосульфата натрия и т. д.

Для приготовления точного раствора применяют реактивы ч. д. а., т. е. чистый для анализа, или х. ч., т. е. химически чистый.

Зная, какой объем точного раствора надо приготовить, а также заданную нормальность раствора и грамм-эквивалент вещества, для этого раствора рассчитывают навеску вещества.

Примеры. 1. Как приготовить 250 мл 0,1 н. раствора перекристаллизованной чистой двухводной щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), которую используют для титрования щелочей? Какую навеску ее нужно взять? Нам известны: заданный объем — 250 мл; заданная нормальность — 0,1 н.; грамм-эквивалент $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = \frac{126,06}{2} = 63,03$ (г).

Подставим все эти величины в формулу (2):

$$a = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 63,03}{1000} = 1,5757 \text{ (г)}$$

Таким образом, для приготовления заданного объема раствора нужно 1,5757 г щавелевой кислоты. Это количество отвешивают вначале на технoхимических весах, а затем уточняют массу на аналитических весах, причем можно взять точную навеску, близкую к рассчитанной. Например, было отвешено не 1,5757 г, а 1,5678 г. Тогда нормальность будет не

0,1, а несколько меньше, и величину ее можно вычислить по приведенной выше формуле (3):

$$n = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot 2-экв} = \frac{1,5678 \cdot 1000}{250 \cdot 63,03} = 0,09956 \text{ (н.)}$$

Полученная нормальность близка к заданной, и ею можно пользоваться при расчетах.

2. Как приготовить 200 мл 0,05 н. раствора $KMnO_4$ для титрования по методу перманганатометрии?

Нам известны: заданный объем — 200 мл, заданная нормальность — 0,05 н., грамм-эквивалент $KMnO_4 = \frac{M}{5} = \frac{158,08}{5} = 31,61$ (г)

Применим ту же формулу (2):

$$a = \frac{0,05 \cdot 200 \cdot 31,61}{1000} = 0,3161 \text{ (г)}$$

Для приготовления 0,05 н. раствора $KMnO_4$ в заданном объеме требуется 0,3161 г этой соли. В воде, в которой будет растворяться навеска $KMnO_4$, могут быть примеси, способные окисляться перманганатом, кроме того, в самом кристаллическом $KMnO_4$ может быть пыль, также способная окисляться. Раствор $KMnO_4$ может изменяться при стоянии на свету, и поэтому его выдерживают некоторое время. По этим причинам навеску соли следует немного увеличить и отвешивать ее не на аналитических весах, а на технoхимических.

Пусть было отвешено 0,33 г. Эту навеску переводят в коническую колбу или в реактивную склянку с притертой пробкой, предварительно очень тщательно вымытую хромовой смесью. Затем в колбу или склянку наливают 200 мл дистиллированной воды, лучше теплой (воду отмеривают мерным цилиндром), и, добившись полного растворения, посуду плотно закрывают и оставляют стоять на два дня. За это время вся пыль в твердых кристаллах $KMnO_4$ и примеси во взятой дистиллированной воде окислятся и на дне посуды соберется хлопьевидный осадок MnO_2 бурого цвета. Стоявший раствор или сифонируют, пользуясь стеклянным сифоном, или фильтруют через волокнистый асбест, предварительно прокипяченный с раствором перманганата, или через фильтр из пористого стекла, в другую посуду — также колбу или в реактивную склянку со стеклянной притертой пробкой.

Полученный раствор будет приблизительно 0,05 н. Точную нормальность раствора KMnO_4 устанавливают путем титрования этим раствором точного раствора щавелевой кислоты, точную навеску которой в расчете на 0,05 н. растворят в мерной колбе на 100 мл.

Приготовленный раствор KMnO_4 может сохраняться долго, если его хранить в таких условиях, чтобы он не загрязнялся. Применять резиновые или корковые пробки для закрывания посуды с раствором KMnO_4 нельзя, так как и резина, и корка могут окисляться перманганатом калия и изменять нормальность раствора. Такой раствор будет непригоден для аналитических определений.

3. Приготовить 1 л 0,2 н. раствора HCl , используя имеющуюся в лаборатории концентрированную HCl с плотностью 1,15.

Высчитаем, сколько граммов чистого HCl нужно взять для приготовления заданного раствора:

$$a = \frac{0,2 \cdot 1000 \cdot 36,47}{1000} = 7,294 \text{ (г)}$$

Раствор соляной кислоты плотностью 1,15 содержит 29,6% HCl . Составим пропорцию:

$$\frac{100 - 29,6}{x - 7,294} = \frac{100 \cdot 7,294}{29,6} = 24,65 \text{ (г)}$$

Зная массу кислоты и плотность, находим ее объем:

$$\text{Объем } V = \frac{24,65}{1,15} = 21,43 \text{ (мл)}$$

Таким образом, для приготовления 1 л 0,2 н. раствора HCl нужно взять 21,43 мл соляной кислоты плотностью 1,15.

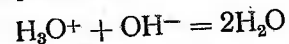
В склянку емкостью около 1,2 л наливают 500 мл дистиллированной воды, отмеренной мерным цилиндром, добавляют к ней 22 мл соляной кислоты плотностью 1,15, отмеренной мерным цилиндром на 25 мл, и затем доливают остальные 480 мл дистиллированной воды. Склянку закрывают, хорошо перемешивают раствор и оставляют стоять на 1,5—2 ч, после чего устанавливают нормальность полученного раствора HCl титрованием 0,2 н. раствором буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или прокаленной соды (Na_2CO_3).

Вопросы и задания

1. В чем состоит различие между весовым и объемным анализами?
2. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, используемые в объемном анализе?
3. Какие способы выражения концентрации используют в объемном анализе?
4. Дайте определение грамм-эквивалента.
5. Какие две формулы являются важнейшими для расчетов в объемном анализе?
- 6*. Сколько нужно отвесить или отмерить указанных ниже веществ для приготовления 200, 500 и 1000 мл раствора, нормальность которых указана:
 - а) 0,1 н. раствор HCl , исходя из кислоты плотностью 1,10;
 - б) 0,5 н. раствор H_2SO_4 , используя кислоту плотностью 1,70;
 - в) 0,2 н. раствор безводной щавелевой кислоты;
 - г) 0,01 н. раствор Na_2CO_3 ;
 - д) 0,01 н. раствор KMnO_4 ;
 - е) 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 - ж) 0,2 н. раствор NaOH ;
 - з) 0,25 н. раствор $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 - и) 0,01 н. раствор AgNO_3 ?
7. Что называют титром раствора? Как титр раствора связан с нормальностью?
- 8*. Сколько граммов вещества нужно отвесить, чтобы приготовить указанный объем раствора с заданным титром:
 - а) 250 мл раствора AgNO_3 , с титром 0,0010 г/мл;
 - б) 500 мл раствора CaCl_2 , с титром 0,0002 г/мл;
 - в) 200 мл раствора KCl , с титром 0,005 г/мл.

Метод нейтрализации

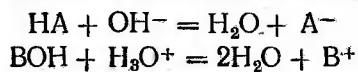
Метод нейтрализации основан на взаимодействии ионов гидроксония и гидроксила:



Этим методом можно определять титрованием нормальность растворов щелочей (алкалиметрия), применяя нормальные растворы кислот, и определять нормальность растворов кислот (ацидиметрия), применяя нормальные растворы щелочей. Поскольку растворы и кислот, и щелочей не имеют окраски, для определения конечной точки титрования применяют так называемые кислотно-основные индикаторы.

Индикаторы. Так называют вещества, по изменению окраски которых можно устанавливать кислый или щелочной характер раствора, т. е. присутствие избытка иона гидроксония H_3O^+ или ионов OH^- . Есть много веществ,

преимущественно органических, которые при низких pH раствора имеют одну окраску, при высоких pH — другую. Выдвигалось много теорий для объяснения этого явления. Одна из них объясняет изменение цвета тем, что молекулярная и ионная формы индикатора имеют различные окраски. При растворении в воде или в спиртовом растворе происходит ионизация индикатора. Так как индикаторы по своей природе являются или органическими кислотами, или органическими основаниями, то при нейтрализации соответственно едкой щелочью или кислотой образуется вода и ион индикатора, имеющий другую окраску, чем неионизированная молекула. Обозначим индикатор — органическую кислоту как HA, а органическое основание — BOH. При нейтрализации (например, раствора едкого натра соляной кислотой) будут протекать реакции:



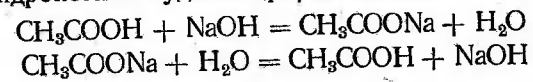
Но ионы Na^+ и Cl^- не имеют окраски, поэтому окраску раствора вызывают только ионы A^- и B^+ .

Из органических индикаторов, которых для метода нейтрализации предложено около 200, чаще всего применяют фенолфталеин, метиловый оранжевый и метиловый красный. Для каждого индикатора существует определенный интервал значений pH, в котором происходит изменение окраски. Например, метиловый оранжевый имеет область перехода окраски при pH 3,1—4,4, фенолфталеин — при pH 8,2—10 и т. д. Это обстоятельство очень важно и должно учитываться при выборе индикатора для каждого случая титрования. Один и тот же индикатор нельзя применять во всех случаях определения кислоты или основания в растворе.

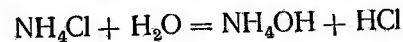
От того, какая соль будет образовываться при титровании рабочим раствором кислоты или щелочи нейтразуемых ими растворов зависит величина pH в конце титрования. Как вы знаете, при растворении в воде соли, кроме ионизации, происходит и гидролиз. В результате его в растворе могут накапливаться или ионы гидроксония H_3O^+ , или ионы гидроксила OH^- . Реакция раствора будет зависеть именно от этого. Если титровать сильную кислоту сильным основанием или, наоборот, сильное основание сильной кислотой, например при титровании растворов HCl растворами NaOH, можно применять любой индикатор, область перехода окраски которого находится в интервале

от pH 4 до pH 10. В этом случае пригодны и метиловый оранжевый, и метиловый красный, и фенолфталеин.

При титровании же уксусной кислоты или другой слабой кислоты раствором едкого натра образуется натриевая соль этой кислоты, которая в момент полной нейтрализации ионов гидроксония будет гидролизываться:



Реакция раствора будет щелочной, так как едкий натр более сильное основание, чем уксусная кислота. Поэтому для титрования в этом случае можно применять только такой индикатор, который изменяет свою окраску при значении pH больше, чем 7. Обычно применяют фенолфталеин, имеющий область перехода окраски при pH 8,2—10. При титровании водного раствора аммиака раствором какой-либо сильной кислоты, например соляной кислоты, образуется соль сильной кислоты, в данном случае NH_4Cl , при гидролизе которого образуется свободная соляная кислота:



Реакция раствора в момент нейтрализации будет кислой. В этом случае можно применять только такие индикаторы, переход окраски которых будет происходить при pH меньше 7. Таким индикатором чаще всего служит метиловый оранжевый. Но если мы попробуем титровать слабую кислоту слабым основанием и, наоборот, слабое основание слабой кислотой, выбрать подходящий индикатор будет трудно, так как в этом случае резкого изменения окраски наблюдаться не будет. Так, нельзя оттитровать уксусную кислоту раствором аммиака. При этом нет резкого изменения окраски и установить окончание титрования невозможно.

Добавлять в титруемый раствор много индикатора нельзя, так как, являясь кислотой или основанием, он также будет реагировать или с основанием, которым титруют, или с кислотой. Если ввести в раствор много индикатора, полученные результаты будут больше истинных.

Растворы индикаторов готовят растворением их в спирте, спиртовом растворе или в воде из расчета получить 0,1—1-процентную концентрацию, в зависимости от индикатора. Так, метиловый оранжевый употребляют в виде 0,1-процентного водного раствора, а фенолфталеин в виде 0,1-процентного спиртового раствора.

Исходные вещества для приготовления рабочих растворов

В методе нейтрализации чаще всего применяют 0,1 н. растворы кислот и оснований. Из кислот применяют соляную, серную, а из органических кислот — щавелевую или другие твердые кислоты. Из оснований применяют едкие щелочи (KOH или NaOH), безводную соду (Na_2CO_3), очищенную буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). В качестве стандартного вещества обычно применяют безводную соду Na_2CO_3 .

Приготовление 0,1 н. раствора Na_2CO_3 . Пусть нужно приготовить 250,0 мл 0,1 н. раствора Na_2CO_3 , чтобы использовать этот раствор для установления нормальности сильной кислоты, например соляной или серной. Прежде всего вычисляют величину навески соды для приготовления 250,0 мл 0,1 н. раствора. Применим формулу 2 (стр. 159):

$$a = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 53}{1000} = 1,3250 \text{ (г)}$$

В этой записи заданная нормальность — 0,1 $\frac{\text{г-экв}}{\text{л}}$; заданный объем — 250 мл; грамм-эквивалент Na_2CO_3 — 53,00 г.

Предварительно подготавливают мерную колбу емкостью 250 мл. В бюксе или на часовом стекле отвешивают вначале на теххимических весах 1,32 г прокаленной Na_2CO_3 , затем уточняют массу на аналитических весах. Пусть получилось 1,3383 г. Доводить количество соды точно до 1,3250 г не следует.

В подготовленную мерную колбу вставляют обязательно сухую стеклянную воронку и в нее осторожно, без потерь, переносят отвешенную соду. Нужно всю соду (количественно) перенести в мерную колбу. Если она заполнит трубку воронки, нужно легкими ударами пальцем по воронке добиться ее перемещения в колбу. Затем берут промывалку и при помощи ее промывают над воронкой возможно тщательнее бюкс или часовое стекло, потом внутренние стенки воронки, на которых могут быть пылинки соды. Общее количество воды, которое может быть использовано при обмывании бюкса или часового стекла, а также и воронки, не должно превышать половины объема взятой мерной колбы. В этом количестве воды следует растворить всю навеску. Когда это будет достигнуто, в мерную колбу добавляют дистиллированную воду до метки, закрывают колбу пробкой и раствор тщательно перемешивают медленным много-

кратным переворачиванием колбы. Раствору дают отстояться не менее 2 ч.

Зная точную навеску соды и объем мерной колбы, вычисляя нормальность полученного раствора, пользуясь формулой 3 (стр. 159):

$$n = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot \text{г-экв}} = \frac{1,3383 \cdot 1000}{250 \cdot 53,00} = 0,1010$$

Полученный раствор с нормальностью 0,1010 можно применять для установления нормальности кислоты.

Титруемая кислота, нормальность которой мы не знаем, должна иметь приблизительно ту же нормальность, что и рабочий раствор соды.

Примеры анализов методом нейтрализации

Установление нормальности соляной кислоты

Приготовление 0,1 н. раствора соляной кислоты. Для приготовления 0,1 н. раствора соляной кислоты используют в лаборатории концентрированный раствор соляной кислоты (ч. д. а. или х. ч.). Рассчитывают, исходя из плотности кислоты, сколько ее следует взять для приготовления раствора. Приготовленный раствор кислоты тщательно перемешивают, после чего устанавливают нормальность этой кислоты титрованием раствором соды, едкой щелочи или буры.

Установление нормальности приготовленной кислоты. Кислота, приготовленная, как описано выше, еще не вполне пригодна для титрования. Хотя количество HCl рассчитано, раствор получился не точно 0,1 н., так как количество взятой мерным цилиндром кислоты является приблизительным. Это количество кислоты растворено приблизительно в 500 мл дистиллированной воды. Для аналитических же целей можно применять растворы только с точно известной концентрацией. Поэтому нужно установить концентрацию раствора кислоты. Для этой цели можно пользоваться точным раствором Na_2CO_3 , приготовление которого описано выше.

Нормальность кислоты устанавливают следующим образом. Пипеткой отмеривают определенный объем приготовленной кислоты, переносят его в коническую колбу, добавляют каплю метилового оранжевого и титруют раствором соды с известной нормальностью до перехода окраски в оран-

жевую. Можно поступать и наоборот: отмерить пипеткой точный раствор соды и титровать его раствором кислоты.

Чтобы лучше заметить момент изменения окраски, нужно поставить рядом с титруемым раствором образец (для сравнения), который готовят так: отмеривают мерным цилиндром 50 мл дистиллированной воды, переливают в коническую колбу, добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого и одну каплю раствора соляной кислоты, нормальность которого надо установить.

При титровании раствор кислоты нужно добавлять всегда с одинаковой скоростью. Титрование следует вести не менее трех раз, производя отсчет с точностью до 0,03 — 0,05 мл.

Чтобы окончательно убедиться, что момент нейтрализации наступил, следует после отсчета объема кислоты по бюретке прилить еще одну каплю к оттитрованному раствору. При этом розовое окрашивание может перейти в заметное красное.

Как же вычислить нормальность приготовленной кислоты? На трехкратное титрование 25 мл соды пошло: 24,95 мл, 24,93 мл и 24,95 мл раствора HCl. Из этих данных вычисляют среднее арифметическое.

Вспомним формулу:

$$n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2$$

Подставим известные нам значения и получим:

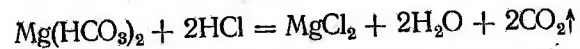
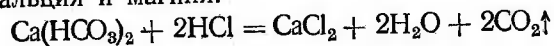
$$0,1010 \cdot 25 = n_2 \cdot 24,95, \text{ или}$$

$$n_2 = \frac{0,1010 \cdot 25}{24,95} = 0,1013$$

Таким образом, нормальность приготовленного нами раствора соляной кислоты равна 0,1013 г-экв/л.

Определение временной или карбонатной жесткости воды методом нейтрализации

Мерную колбу на 100 мл 2—3 раза ополаскивают водой, жесткость которой предстоит определять, после чего наполняют колбу до метки. Воду из мерной колбы количественно переносят в коническую колбу, добавляют 1—2 капли метилового оранжевого и титруют точным раствором HCl до появления не исчезающего бледно-розового окрашивания. При титровании реагируют с кислотой только гидрокарбонаты кальция и магния:



Временная или карбонатная жесткость воды будет равна количеству грамм-эквивалентов израсходованной кислоты, умноженному на 10 (расчет на литр). По формуле 1 (стр. 158) находим:

$$J_B = n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 10$$

Например, на титрование 100 мл воды пошло 2,8 мл раствора HCl с нормальностью 0,0976. Тогда

$$J_B = 0,0976 \cdot 2,8 \cdot 10 = 2,73 \text{ (мг-экв/л)}$$

Вопросы и задания

1. Укажите три случая метода нейтрализации.
2. На чем основан выбор индикатора для каждого метода нейтрализации?
3. Какой раствор называют рабочим?
- 4*. Как приготовить по 1 л соответственно 0,05 н.; 0,2 н.; 0,5 н. раствора карбоната натрия? Сколько граммов карбоната натрия нужно взять для каждого случая?
5. Как готовят точные растворы таких кислот, как соляная и серная? Можно ли брать навески этих кислот?
6. Как определяют временную жесткость воды?
- 7* Найдите нормальность 3-молярного раствора азотной кислоты.
- 8*. Сколько раствора Na_2CO_3 с нормальностью 0,1675 потребуется для нейтрализации 16,5 мл раствора серной кислоты, нормальность которого 0,1556?
- 9*. Чтобы нейтрализовать 10 мл разбавленной соляной кислоты, потребовалось 12,8 мл 0,1055 н. раствора NaOH. Какова нормальность кислоты?

Окислительно-восстановительные методы

Из всех методов объемного анализа, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, чаще всего используются методы перманганатометрии и иодометрии. В этих методах грамм-эквиваленты окислителя и восстановителя вычисляют делением грамм-молекулярной или грамм-атомной массы на количество переходящих электронов.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Метод перманганатометрии основан на окислительной способности иона MnO_4^- . В этом ионе степень окисления марганца +7. В кислой среде он является очень сильным оки-

слителем, восстанавливаясь до иона Mn^{2+} . В слабощелочной или нейтральной среде ион MnO_4^- обладает меньшей окислительной способностью и в этих условиях Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} . Образующийся бурый осадок MnO_2 затрудняет определение точки эквивалентности. Поэтому титрование перманганатом калия обычно проводят в кислой среде.

Кислотность титруемых растворов лучше всего создавать добавлением серной кислоты. Соляная кислота непригодна, так как может окисляться раствором перманганата до элементарного хлора и результаты анализа будут неправильными. Поэтому в некоторых случаях, когда в растворе неизбежно присутствие соляной кислоты, приходится принимать специальные меры, предупреждающие окисление иона хлора.

Поскольку в сернокислой среде происходит окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся восстановлением иона MnO_4^- с принятием 5 электронов, грамм-эквивалент $KMnO_4$, применяемого для приготовления рабочего раствора, равен 1 моль этой соли, деленному на 5:

$$g\text{-экв}_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5}$$

Методом перманганатометрии можно определять количественно: щавелевую, муравьиную, сероводородную и некоторые другие кислоты, перекись водорода, железо в солях железа (II), марганец в солях марганца (II) и некоторые другие окислители и восстановители.

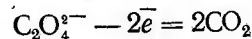
Для работы необходимы:

1. Рабочий 0,05 н. раствор $KMnO_4$.
2. Такой же нормальности раствор щавелевой кислоты или оксалата натрия.
3. Раствор серной кислоты 2 н.

Индикатор при этом методе не требуется, если титруемые растворы бесцветны, так как при титровании раствор $KMnO_4$ должен обесцвечиваться, и когда реакция будет закончена, каждая избыточная капля раствора $KMnO_4$ будет окрашивать титруемый раствор в розовый цвет.

Установление нормальности рабочего раствора $KMnO_4$. О том, как следует готовить рабочие растворы $KMnO_4$ и щавелевой кислоты, было сказано выше (см. стр. 161). В методе перманганатометрии окислительно-восстановительный грамм-эквивалент щавелевой кислоты равен половине

ее грамм-молекулярной массы, так как ион $C_2O_4^{2-}$, отдавая 2 электрона, образует $2CO_2$:



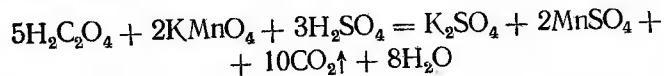
После того как раствор $KMnO_4$ выдержан и переведен в чистую реактивную склянку с притертой или полиэтиленовой пробкой (но не резиновой или корковой), устанавливают его нормальность.

Раствор оксалата натрия должен быть приготовлен приблизительно 0,05 н. в мерной колбе емкостью 100 мл. Если готовится точный раствор оксалата натрия, в мерную колбу вместе с водой, применяемой для заполнения колбы до метки, следует ввести 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 .

Для установления нормальности приготовленного раствора $KMnO_4$ бюретку вначале ополаскивают небольшим количеством этого раствора, после чего наполняют им до нулевого деления.

Берут пипетку на 10 мл, ополаскивают ее, набрав из мерной колбы немного раствора оксалата натрия и выливают в раковину. Затем отмеривают пипеткой точно 10 мл приготовленного точного раствора и переносят его в коническую колбу емкостью 150—200 мл, добавляют 5—8 мл 2 н. H_2SO_4 и полученный раствор нагревают через асбестированную сетку приблизительно до $60^\circ C$, но ни в коем случае не доводят до кипения. Нагретый раствор титруют из бюретки раствором $KMnO_4$ до едва заметного бледно-розового окрашивания. При добавлении первых капель раствора $KMnO_4$ окраска раствора может исчезать не сразу. Нужно следить, чтобы раствор был горячим. При недостатке кислоты вместо розовой окраски может появляться светло-бурая,

титрование повторяют несколько раз, пока объемы $KMnO_4$, идущие на титрование, будут отличаться не более, чем на 0,05 мл (на одну каплю). При титровании происходит реакция:



После первого титрования по взятой навеске щавелевой кислоты готовят другой раствор ее, для чего берут щавелевой кислоты или оксалата натрия приблизительно в 1,5—2 раза больше, чем было взято в первый раз, и повторяют титрование.

Нормальность вычисляют по формуле:

$$n_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

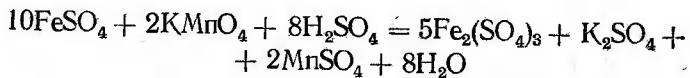
Нормальность раствора KMnO_4 , найденная по двум навескам оксалата натрия, в обоих случаях должна быть близкой, и значения ее могут отличаться не более чем на 5 единиц в четвертом знаке после запятой.

Раствор KMnO_4 с точно установленной нормальностью следует хранить в темноте в плотно закрытом сосуде. Если на дне бутылки будет замечен бурый осадок MnO_2 , то раствором пользоваться для точных определений уже нельзя. Раствор следует осторожно отделить от осадка и снова проверить нормальность.

Примеры анализов методом перманганатометрии

Определение железа в растворе сульфата железа (II) или в соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Определение железа в растворе сульфата железа (II) или в растворе соли Мора основано на реакции:



Индикатор не нужен, так как каждая избыточная капля раствора перманганата калия вызывает заметное окрашивание титруемого раствора.

Раствор FeSO_4 или соли Мора наливают в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки. Бюретку ополаскивают рабочим раствором KMnO_4 , используя для этого 5—6 мл раствора, и наполняют ее этим же раствором до нулевого деления.

Чистую пипетку также вначале ополаскивают раствором соли железа из мерной колбы. После этого отбирают пипеткой раствор FeSO_4 или соли Мора, переносят его в коническую колбу, добавляют 5—10 мл 2 н. H_2SO_4 и титруют, добавляя из бюретки раствор KMnO_4 до появления заметного на глаз бледно-розового окрашивания. Полученный результат записывают в тетрадь и повторяют титрование еще несколько раз до тех пор, пока разница в объеме

раствора KMnO_4 , идущего на титрование, будет около 0,05 мл.

Бюретку наполняют раствором KMnO_4 до нулевого деления перед каждым титрованием. Скорость титрования должна быть всегда одинакова, только тогда можно добиться точных результатов.

Нужно учитывать, что иногда окислительно-восстановительные реакции протекают медленнее, чем реакции нейтрализации. Поэтому, как уже указывалось, при добавлении первой капли раствора KMnO_4 обесцвечивание может наступить не сразу. Следующую порцию раствора KMnO_4 нужно добавлять только после того, как исчезнет окраска. Если титровать быстро, раствор может окраситься в бурый цвет от образующейся двуокиси марганца. В таком случае титрование прекращают и берут новую порцию анализируемого раствора.

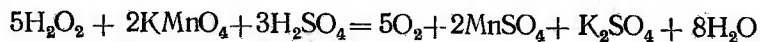
Содержание железа в граммах в полученном растворе вычисляют по формуле:

$$a = \frac{n_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot z\text{-экв Fe} \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{1000 \cdot V_{\text{пипетки}}}$$

где n — нормальность раствора KMnO_4 ; V_{KMnO_4} — объем (в миллилитрах) раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование; $z\text{-экв}$ — грамм-эквивалент железа, равный его атомной массе; $V_{\text{мерной колбы}}$ — объем мерной колбы с раствором соли железа (в миллилитрах); $V_{\text{пипетки}}$ — объем пипетки (в миллилитрах), применявшейся для отмеривания раствора.

Определение содержания перекиси водорода в растворе H_2O_2

Метод перманганатометрии позволяет определять содержание перекиси водорода в растворе. Определение основывается на реакции:



10 мл исследуемого раствора H_2O_2 в мерной колбе на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки. 10 мл этого раствора отбирают пипеткой и переносят в коническую колбу на 300 мл, добавляют 100 мл дистиллированной воды, 10 мл серной кислоты (1 : 4), полученную смесь титруют имеющимся точным раствором KMnO_4 до появления не исчезающего бледно-розового окрашивания.

Количество H_2O_2 вычисляют в граммах или процентах, однако в последнем случае должен быть известен объем полученного раствора.

Рассчитывают количество H_2O_2 в граммах по формуле:

$$a = \frac{n_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot 2 \cdot \text{ЭКВ}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100}{100 \cdot 10}$$

При расчете в весовых процентах плотность раствора H_2O_2 принимается равной плотности воды:

$$\frac{a \cdot 100}{10} \%$$

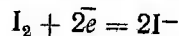
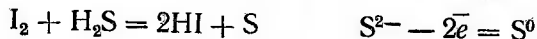
ИОДОМЕТРИЯ

Иодометрия принадлежит к наиболее точным окислительно-восстановительным методам объемного анализа. В основе его лежит реакция превращения свободного иода в анионы иода при участии восстановителей (1) либо обратная реакция (2), идущая в присутствии окислителей:



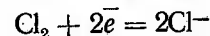
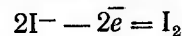
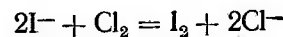
Таким образом, метод иодометрии позволяет определять в растворе концентрацию как окислителей, так и восстановителей. Условия протекания прямой и обратной реакции различны. Прямая реакция идет в слабощелочной среде⁴ при минимальной концентрации иодид-ионов. Обратной реакции, наоборот, благоприятствует кислая среда и высокая концентрация иодид-ионов. Кислая среда необходима для образования иодистого водорода, в результате окисления которого образуется свободный иод. Избыток KI используется на образование комплексного соединения $[\text{KI}_3]$, вследствие чего удается растворить выделившийся иод.

Свободный иод является относительно слабым окислителем. Он реагирует с сероводородом и сульфидами, с сульфитами, с солями железа (II) и другими восстановителями, которые восстанавливают его до анионов иода, например:



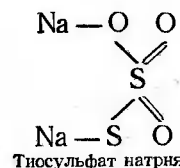
⁴ В щелочной среде при $\text{pH} > 8$ свободный иод реагирует со щелочью.

Анионы иода как восстановитель реагируют со свободными галогенами (Cl_2 и Br_2), с H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другими окислителями, которые окисляют их до свободного иода, например:

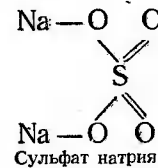


Для количественного определения свободного иода в растворе по методу иодометрии используют реакцию его с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Тиосульфат натрия можно представить как сульфат натрия, в молекуле которого один атом кислорода замещен на атом серы, при этом степень ее окисления равна степени окисления кислорода (-2). Отсюда и название «тиосульфат» от латинского слова «тио» — сера. Валентность может быть показана на структурных формулах:



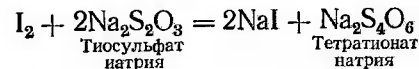
Тиосульфат натрия



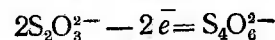
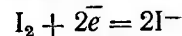
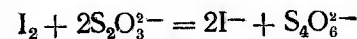
Сульфат натрия

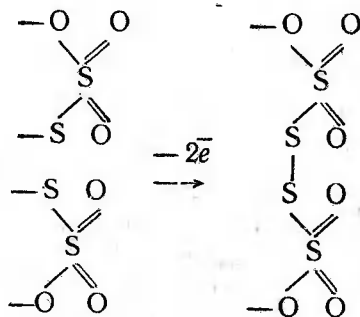
Наличие в молекуле тиосульфата натрия серы с валентностью минус два определяет сильные восстановительные свойства этого вещества, приводящие к возникновению дисульфидной группы $-\text{S}-\text{S}-$.

Свободный иод взаимодействует с тиосульфатом натрия следующим образом:



или в ионном виде:





Таким образом, молекула иода I_2 принимает два электрона, и его грамм-эквивалент равен 126,91 г.

Два тиосульфат-иона отдают этой молекуле иода тоже два электрона, и поэтому грамм-эквивалент $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ равен его грамм-молекуле, т. е. 248,19 г.

В зависимости от концентрации иода в растворе окраска последнего может быть от желтой до коричневой. При титровании раствором тиосульфата натрия она бледнеет и, наконец, полностью исчезает. Однако этот момент нельзя установить точно, поэтому в качестве индикатора применяется раствор крахмала. Чувствительность иодной реакции на крахмал позволяет получить точные результаты анализа.

Приготовление рабочего раствора иода. Для приготовления раствора иода его очищают возгонкой. Возгонку иода надо проводить под тягой. Для возгонки иода его смешивают с KI и CaO из расчета 1 г KI и 2 г CaO на 10 г иода, помещают смесь в сухой стакан или коническую колбу, поставив сверху круглодонную колбу с холодной водой. Посуду с иодом ставят на асбестированную сетку и слегка нагревают до появления фиолетовых паров иода. Кристаллы иода осаждаются на холодной поверхности круглодонной колбы, их переносят в предварительно тарированный бюкс и готовят 0,02 н. раствор.

Грамм-эквивалент I_2 равен грамм-атому, т. е. 126,92 г. Следовательно, для приготовления 1 л 0,02 н. раствора требуется 0,02 г-экв или $126,92 \cdot 0,02 = 2,5384$ (г).

Растворимость иода в воде мала, при 20°C она составляет лишь 0,02 г на 100 г воды. Для повышения растворимости добавляют трехкратное количество иодида калия.

Иод образует при этом растворимое комплексное соединение:



В данной реакции по мере взаимодействия I_2 с восстановителем равновесие смещается влево до полного использования комплексного аниона иода $[I_3]^- \rightleftharpoons I_2 + I^-$.

Для приготовления точного раствора иода может быть использован также фиксанал иода.

Приготовление раствора крахмала. В качестве индикатора в методе иодометрии используют 0,5-процентный раствор крахмала. Для его приготовления используют растворимый крахмал. Он называется так потому, что был подвергнут частичному гидролизу путем кратковременной обработки соляной кислотой. Однако при этом полностью сохранена способность крахмала давать иодную реакцию.

Берут 0,5 г растворимого крахмала, тщательно растирают с несколькими миллилитрами дистиллированной воды и вливают при помешивании в 100 мл кипящей дистиллированной воды, кипятят еще 2—3 мин. После охлаждения прозрачный раствор отделяют от осадка декантацией. Для испытания приготовленного раствора крахмала прибавляют к небольшому объему его одну каплю 0,02 н. раствора иода и наблюдают синее окрашивание, при этом раствор должен быть однородным. При стоянии он портится и дает с иодом бурое или фиолетовое окрашивание.

Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — твердое кристаллическое вещество.

По точной навеске этого вещества нельзя готовить титрованный раствор, так как оно не обладает достаточной химической устойчивостью: кристаллы выветриваются на воздухе, а водные растворы частично разлагаются под действием угольной кислоты, света и микроорганизмов.

Поэтому раствор тиосульфата натрия готовят приблизительно концентрации.

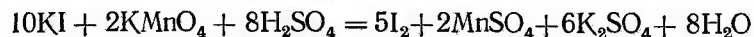
Грамм-эквивалент $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ равен его грамм-молекуле, т. е. 248,19 г.

Для приготовления 1 л приблизительно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия отвесьте на теххимических весах 0,1 г-экв, т. е. 25 г, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; растворите навеску в одном литре свежей дистиллированной воды в склянке оранжевого стекла, добавьте для повышения устойчивости тит-

ра 0,1 г соды Na_2CO_3 и раствор поставьте в темном месте. Слянку с раствором тиосульфата натрия защитите от углекислого газа воздуха хлоркальцевой трубкой с натральной известью. Через 8—10 дней можно приступить к установлению нормальности раствора.

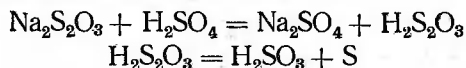
Установление нормальности раствора тиосульфата натрия по титрованному раствору перманганата калия. Приготовленный приблизительно 0,1 н. раствор тиосульфата натрия разбавьте дистиллированной водой в 5 раз и заполните им бюретку.

В коническую колбу емкостью 250 мл внесите последовательно 10 мл 10-процентного раствора KI, 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 10 мл титрованного 0,02 н. раствора KMnO_4 . При отмеривании первых двух растворов особой точности не требуется, но третий раствор должен быть взят при помощи пипетки Мора очень точно. Реакцию взаимодействия перечисленных веществ можно представить так:



Для завершения этой реакции смеси дают постоять 2—3 мин. Выделившийся свободный иод сообщает раствору темно-бурую окраску. Создание высокой концентрации KI не позволяет ему выпасть в осадок, так как иод растворяется вследствие образования комплексного соединения KI_3 .

Смесь разбавляют 100 мл дистиллированной воды, чтобы избежать частичного разложения тиосульфата натрия под действием серной кислоты. Избыток H_2SO_4 необходим для выделения иода, но после завершения процесса кислота может вызвать нежелательную реакцию:



Образовавшаяся сернистая кислота тоже реагирует с иодом, но в ином соотношении, так как грамм-эквивалент этой кислоты в реакции с иодом равен половине ее моля.

В коническую колбу с побуревшей от выделившегося иода жидкостью медленно при перемешивании приливают из бюретки раствор до тех пор, пока жидкость в колбе примет бледно-желтую окраску. К этому раствору добавляют 3 мл раствора крахмала и продолжают титровать посиневший раствор раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного обесцвечивания раствора.

Раствор крахмала прибавляют лишь в конце титрования

по той причине, что при высокой концентрации иода он сильно адсорбируется крахмалом, а адсорбированный иод медленно реагирует с тиосульфатом натрия и можно перетитровать раствор.

Титрование повторяют еще 3 раза и берут среднеарифметическое.

Количество иода, выделившегося при окислении KI перманганатом калия в кислой среде, эквивалентно количеству прореагировавшего перманганата калия. Выделившийся свободный иод полностью оттитровывается тиосульфатом натрия.

Количества тиосульфата натрия и перманганата калия эквивалентны, так как KMnO_4 вытеснил из KI, а $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ связал одно и то же количество иода.

На этом основании можно вычислить нормальность раствора тиосульфата натрия:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

и его титр:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot 238 \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (г/мл)}{1000}$$

Примеры анализов методом иодометрии

Определение нормальности и титра раствора иода по титрованному раствору тиосульфата натрия

Пользуясь раствором тиосульфата натрия, нормальность и титр которого известны, можно установить нормальность приблизительно приготовленного раствора иода. Для этого в коническую колбу при помощи пипетки Мора вносят 10 мл приблизительно 0,02 н. раствора иода и титруют из бюретки 0,02 н. раствором тиосульфата натрия, титр которого уже найден. Раствор тиосульфата натрия добавляют по каплям при тщательном перемешивании до появления бледно-желтой окраски раствора, после этого прибавляют 3 мл 0,5-процентного раствора крахмала и продолжают титровать до полного обесцвечивания посиневшего раствора. Нормальность и титр раствора иода вычисляют так:

$$N_{\text{I}_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{I}_2}}$$

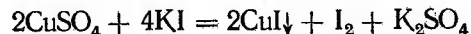
$$T_{\text{I}_2} = \frac{2 \cdot 238 \cdot N_{\text{I}_2} \cdot N_{\text{I}_2} (г/мл)}{1000}$$

Пользуясь титрованными растворами иода и тиосульфата натрия и 0,5-процентным раствором крахмала, находят нормальность и титр растворов окислителей и восстановителей.

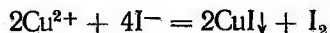
В качестве примера анализа окислителей определите содержание меди в растворе сульфата меди.

Определение содержания меди в растворе

Иодометрический метод определения меди основан на взаимодействии соли окисной меди с иодидом калия:



или в ионной форме:



При этом катионы Cu^{2+} восстанавливаются до Cu^+ и выделяется эквивалентное количество свободного иода, который титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Выделение белого или чуть розоватого осадка иодида меди (I) CuI приводит к количественному протеканию реакции в прямом направлении. Этому способствуют избыток иодида калия и кислая реакция среды. Добавлением раствора серной или уксусной кислоты предотвращают также гидролиз соли окисной меди.

Ход определения. Возьмите для анализа в мерную колбу (100 мл) 10 мл раствора сульфата меди. Добавьте 3 мл 2 н. раствора серной кислоты, доведите объем дистиллированной воды до метки и тщательно перемешайте.

В коническую колбу внесите 10 мл 20-процентного KI и при помощи пипетки Мора 10 мл раствора соли меди из мерной колбы. Накройте коническую колбу часовым стеклом (вниз выпуклой стороной) и дайте постоять в темном месте около 5 мин.

Побуревший от выделившегося свободного иода раствор титруйте из бюретки 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, прибавьте 3 мл 0,5-процентного раствора крахмала и посиневший раствор продолжайте титровать до обесцвечивания от одной капли раствора тиосульфата натрия.

Повторите титрование 2—3 раза до получения повторяющихся результатов. Вычислите нормальность и титр анализируемого раствора, исходя из того, что грамм-эквивалент $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равен молю, т. е. 249,7 г.

Если при проведении работы исходили из точной навески сульфата меди (II), то можно вычислить также процентное содержание в нем меди.

Вопросы

1. На чем основаны окислительно-восстановительные методы объемного химического анализа?
2. Как зависит окислительная способность KMnO_4 от среды, в которой проходит реакция?
3. Как устанавливают нормальность раствора KMnO_4 .
4. В чем состоит сущность метода иодометрии?
5. Как устанавливают нормальность рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?
- 6*. Найдите грамм-эквивалент $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в реакции с перманганатом в кислой среде?
- 7*. Сколько граммов KMnO_4 нужно взять для приготовления 1500 мл с титром 0,003161 г/мл?
- 8*. Навеска 3,4765 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ растворена в 500 мл дистиллированной воды в мерной колбе такой же емкости. Вычислите нормальность полученного раствора и его титр.
- 9*. В мерной колбе емкостью 250 мл приготовлен раствор 1,4750 г безводной щавелевой кислоты. На титрование 10 мл полученного раствора идет 11,45 мл раствора перманганата. Вычислите нормальность раствора KMnO_4 и его титр.
- 10*. Навеска железной руды 0,1500 г, растворена в серной кислоте, и полученный раствор FeSO_4 оттитрован 0,1 н. раствором KMnO_4 . На титрование было израсходовано 15,35 мл этого раствора. Сколько процентов железа содержала руда?

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КОЛОРИМЕТРИЯ

Колориметрия — один из важнейших физико-химических методов химического анализа. Название его происходит от латинского слова «колор» — цвет.

Колориметрия основана на следующих законах:

1. Закон Бугера — Ламберта, согласно которому слои данного вещества одинаковой толщины, при прочих равных условиях, всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока.

2. Закон Бера (основной закон колориметрии), по которому оптическая плотность раствора, при прочих равных

условиях, прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе.

Колориметрию применяют для определения очень малых количеств веществ, когда другие методы количественного анализа неприменимы.

Точность колориметрических определений меньше, чем ряда других методов химического анализа, и получаемые значения содержания какого-либо элемента могут отличаться от истинного содержания иногда на 10% или около этого. Но когда определяют малые количества вещества, такая погрешность допустима. Так, если истинное значение какого-либо элемента было 0,00100 г/мл, а вы нашли 0,00098 г или 0,0011 г, такое различие не может оказывать большого влияния на суммарный результат анализа.

Различают визуальные и инструментальные методы колориметрии.

Визуальные методы колориметрического анализа основаны на сравнении окрасок при непосредственном наблюдении.

Различают следующие виды визуальных методов:

1. Стандартных серий или цветовой шкалы.
2. Разбавления.
3. Дублирования или колориметрического титрования.
4. Уравнивания интенсивности окраски в колориметрах.
5. Оптического клина.

Для проведения инструментального колориметрического анализа используют специальные приборы — колориметры. Кроме простых колориметров, применяют электрофотоколориметры.

Ниже будут описаны только визуальные методы колориметрии.

Метод стандартных серий, или цветовой шкалы. Вначале готовят цветовую шкалу из нескольких пробирок, содержащих раствор определяемого элемента точно известной концентрации, и затем при равных условиях сравнивают исследуемый раствор с этой шкалой. Находят ту пробирку, окраска раствора в которой, а следовательно и содержание искомого элемента, совпадет или почти совпадает с окраской сравниваемого исследуемого раствора.

Вначале готовят стандартный раствор, содержащий, например, 0,0100 г-ион металла в 1 мл. Этот раствор и используют для приготовления цветовой шкалы. Для этого берут 10—12 одинаковых пробирок. В каждую пробирку вносят

при помощи бюретки 0,5 мл, 1 мл, 1,5 мл, 2 мл раствора и так далее. Все растворы разбавляют до одинакового объема и добавляют к ним нужные реактивы, так же как и в исследуемый раствор. Полученные окрашенные растворы разбавляют до одинакового объема и тщательно перемешивают, закрывают пробками и помещают в штатив. Исследуемый раствор, приготовленный в таких же условиях, помещают в одну из пробирок и сравнивают интенсивность его окраски с окраской в пробирках шкалы. Так находят два стандартных раствора, окраска которых такова, что в одной пробирке она будет более интенсивной, а в другой — менее интенсивной, чем у исследуемого раствора. Таким сравнением находят содержание вещества в исследуемом растворе, взяв среднее арифметическое концентрации. Окраски нужно сравнивать при рассеянном свете на фоне белой бумаги или молочного стекла.

Метод стандартных серий очень прост и дает достаточно удовлетворительные результаты.

Метод разбавления. Для колориметрического определения по этому методу нужны две одинаковые градуированные пробирки (в мл). Деления на пробирках нанесены только на их верхней части.

В одну пробирку наливают испытуемый раствор, который используется для образования окрашенного соединения, а во вторую наливают окрашенный стандартный раствор. Концентрацию стандартного раствора подбирают так, чтобы его окраска была близка к окраске исследуемого раствора. Обе пробирки помещают в так называемый компаратор и наблюдают окраску сравниваемых растворов сбоку, добиваясь одинаковой окраски путем добавления воды в более сильно окрашенный раствор. Когда концентрация растворов будет одинакова, интенсивность окраски также уравнивается и будет одинаковой, но объемы в пробирках будут разными.

Концентрацию исследуемого раствора вычисляют по формуле:

$$a_x = \frac{a_{\text{ст}} \cdot V_x}{V_{\text{ст}}},$$

где a_x — содержание искомого вещества (в г) в исследуемом растворе; $a_{\text{ст}}$ — содержание вещества в стандартном растворе; V_x — объем исследуемого раствора (в мл) в момент, когда окраски стали одинаковыми; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора (в мл) в этот же момент.

Метод колориметрического титрования, или дублирования. Берут два одинаковых цилиндра — узких химических стакана емкостью 50—100 мл. В один из взятых сосудов наливают дистиллированную воду и все реактивы, применяемые при реакции на искомый ион, а в другой сосуд — исследуемый окрашенный раствор. Объем в первом сосуде должен быть немного меньше, чем во втором. Сосуды ставят рядом, и в первый сосуд приливают из бюретки стандартный раствор до тех пор, пока интенсивность окраски растворов в обоих сосудах не сравняется. Нужно только после добавления каждой порции стандартного раствора содержимое сосуда перемешивать. Параллельно с титрованием во второй сосуд для уравнивания объемов добавляют дистиллированную воду. По объему стандартного раствора $V_{ст}$ и его концентрации $c_{ст}$ вычисляют количество вещества a_x в исследуемом растворе

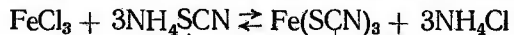
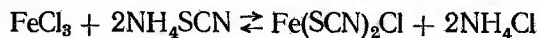
$$a_x = c_{ст} \cdot V_{ст}$$

Этот метод очень прост, и анализ проводится быстро.

Примеры анализов методом колориметрии

Колориметрическое определение железа (роданидный способ)

Колориметрическое определение железа роданидным способом основано на взаимодействии солей железа (III) с роданидами в присутствии минеральной кислоты. При этом появляется очень интенсивная красная окраска раствора роданидного комплекса железа:



Эта реакция заметно обратима, и поэтому нужно применять большой избыток роданида (вспомните закон действия масс). Так как соли Fe^{3+} заметно гидролизуются, то для предотвращения гидролиза или ослабления нужна достаточная кислотность раствора.

Вначале приготавливают стандартный раствор соли железа (III). Для этого в литровую мерную колбу вводят

8,64 г железо-аммонийных квасцов, что соответствует 1 г Fe^{3+} . Для предотвращения гидролиза в мерную колбу вначале наливают 50 мл 2 н. HCl , а потом воду до половины колбы. Встряхиванием достигают полного растворения взятой соли, и только после этого добавляют остальную воду до метки и тщательно перемешивают.

Железо определяют следующим образом. Берут два цилиндра или высоких химических стакана на 100 мл, и в каждый из них наливают по 50 мл воды, по 10 мл 2 н. NH_4Cl и по 10 мл 3 н. NH_4SCN .

В один цилиндр или стакан наливают исследуемый раствор, а в другой прибавляют, желательнее из микробюретки, по каплям и постоянно перемешивая стандартный раствор до уравнивания окрасок растворов. Зная концентрацию стандартного раствора и объем его, пошедший на титрование, вычисляют количество железа:

$$a_{\text{Fe}} = V_{ст} \cdot T_{\text{Fe}}$$

где $V_{ст}$ — объем (мл) стандартного раствора, пошедший на титрование;

T_{Fe} — титр (г/мл) стандартного раствора по железу.

Вопросы

1. В чем состоит сущность метода колориметрии? На каких законах он основан?
2. Какие существуют простейшие методы колориметрии, какова их сущность?
3. Как можно определять железо в солях железа (III)? Как осуществляется каждый метод определения и в чем их достоинства и недостатки?

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Произведение растворимости и растворимость некоторых малорастворимых в воде электролитов (при 18 — 25°C)

Формула электролита	Произведение растворимости	Растворимость, (моль/л)
Галогениды		
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
PbCl ₂	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Гидроксиды		
Pb(OH) ₂	$2,8 \cdot 10^{-16}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$
Ca(OH) ₂	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Mg(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Fe(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
Карбонаты		
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Продолжение

Формула электролита	Произведение растворимости	Растворимость (моль/л)
Оксалаты		
BaC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	$2,57 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
MgC ₂ O ₄	$8,57 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$
ZnC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Сульфаты		
PbSO ₄	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄ · 2H ₂ O	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
Сульфиды		
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$
PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$
CuS	$8,5 \cdot 10^{-45}$	$9,2 \cdot 10^{-29}$
ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$
SnS	$1 \cdot 10^{-23}$	$1 \cdot 10^{-14}$
FeS	$3,8 \cdot 10^{-19}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$
Фосфаты		
Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
Хроматы		
Ag ₂ CrO ₄	$9 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
CaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Плотность и концентрации некоторых водных растворов кислот

Плотность при 20°C (г/мл)	Концентрации					
	HCl		HNO ₃		H ₂ SO ₄	
	% по массе (г/100 г)	нормальность (г-экв/л)	% по массе (г/100 г)	нормальность (г-экв/л)	% по массе (г/100 г)	нормальность (г-экв/л)
1,020	4,388	1,222	3,982	0,6445	3,242	0,1686
1,040	8,490	2,421	7,530	1,243	6,237	0,3306
1,050	10,52	3,029	9,259	1,543	7,704	0,4125
1,060	12,51	3,638	10,97	1,845	9,121	0,4928
1,080	16,47	4,878	14,31	2,453	11,96	0,6585
1,100	20,39	6,150	17,58	3,068	14,73	0,326
1,120	24,25	7,449	20,79	3,696	17,43	0,995
1,140	28,18	8,809	23,94	4,330	20,08	1,167
1,150	30,14	9,505	25,48	4,649	21,38	1,2535
1,190	38,32	12,50	31,47	5,943	26,47	1,6055
1,200	—	—	32,94	6,273	27,72	1,6950
1,250	—	—	40,58	8,049	33,82	2,155
1,300	—	—	48,42	9,990	39,68	2,6295
1,350	—	—	56,95	12,20	45,26	3,1145
1,400	—	—	66,97	14,80	50,50	3,604
1,420	—	—	71,63	16,14	52,51	3,3015
1,450	—	—	—	—	55,45	4,099
1,500	—	—	—	—	60,17	4,601
1,550	—	—	—	—	64,71	5,115
1,600	—	—	—	—	69,09	5,635
1,650	—	—	—	—	73,37	6,17
1,700	—	—	—	—	77,63	6,73
1,835	—	—	—	—	95,72	8,955

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Плотность и концентрации некоторых водных растворов щелочей

Плотность при 20°C (г/мл)	Концентрации					
	Раствор NH ₃ в воде		NaOH		KOH	
	% по массе (г/100 г)	нормальность (г-экв/л)	% по массе (г/100 г)	нормальность (г-экв/л)	% по массе (г/100 г)	нормальность (г-экв/л)
0,880	34,35	17,75	—	—	—	—
0,900	27,33	14,44	—	—	—	—
0,910	24,03	12,84	—	—	—	—
0,920	20,88	11,28	—	—	—	—
0,940	14,88	8,21	—	—	—	—
0,960	9,34	5,27	—	—	—	—
0,980	4,27	2,46	—	—	—	—
1,050	—	—	4,65	1,222	5,66	1,06
1,100	—	—	9,19	2,527	11,03	2,16
1,150	—	—	13,73	3,947	16,26	3,33
1,200	—	—	18,25	5,476	21,38	4,57
1,250	—	—	22,82	7,129	26,34	5,87
1,300	—	—	27,41	8,906	31,15	7,22
1,350	—	—	32,10	10,83	35,82	8,62

- Стр. 155, 9. а) 0,5291
 б) 0,5406
 в) 0,3838
 г) 0,2185
 д) 0,6833
 е) 0,4115
 ж) 0,6411
 з) 0,2474
- Стр. 163, 6. а) $\approx 3,4$ мл, 8,4 мл, 17 мл;
 б) $\approx 3,8$ мл, 9,2 мл, 19 мл;
 в) 1,800 г, 4,502 г, 9,040 г;
 г) 0,106 г, 0,265 г, 0,530 г;
 д) 0,0632 г, 0,1581 г, 0,3161 г;
 е) 4,25 г, 12,5 г, 25 г;
 ж) 1,6000 г, 4,0000 г, 8,0000 г;
 з) 19,6075 г, 49,0187 г, 98,0375 г;
 и) 0,3400 г, 0,8495 г, 1,6989 г.
- Стр. 163, 8. а) 0,2500 г AgNO_3 ; б) 0,1000 г CaCl_2 ; в) 0,2500 г KCl .
- Стр. 169, 4. 2,6 г, 10,6 г, 26,5 г Na_2CO_3 .
- Стр. 169, 7. Нормальность 3 М раствора HNO_3 равна 3 г-экв/л.
- Стр. 169, 8. 15,33 мл раствора Na_2CO_3 .
- Стр. 169, 9. 0,1351 н.
- Стр. 181, 6. 278,02 г.
- Стр. 181, 7. 4,742 г.
- Стр. 181, 8. н. = 0,1121; $T = 0,006953$ г/мл.
- Стр. 181, 9. По навеске щавелевой кислоты сначала рассчитывают нормальность ее раствора, а затем применяют формулу равенства эквивалентов; н. = 0,01712; $T = 0,003070$ г/мл.
- Стр. 181, 10. 57,13% Fe.
- Сначала нужно узнать, какое количество железа содержится во взятой навеске руды. Для этого число эквивалентов KMnO_4 умножают на окислительный грамм-эквивалент железа и получают количество железа в граммах, т. е.

$$a = \frac{(\text{н. KMnO}_4 \cdot V_{\text{KMnO}_4}) \cdot \text{г-экв Fe}}{1000} (\text{г}).$$

Зная количество железа во взятой навеске руды, находят процентное содержание железа.

Введение	8
Предмет аналитической химии	3
Глава I. Техника лабораторных работ	5
Химическая лаборатория	5
Техника безопасности в химических лабораториях	6
Химические реактивы	8
Химическая посуда	13
Мытье и сушка химической посуды	19
Нагревательные приборы	23
Пробки, стеклянные трубки и палочки	25
Весы и взвешивание	29
Растворение и растворы	33
Фильтрование	36
Глава II. Общетеоретическая часть	43
Закон действия масс	43
Осадки	45
Произведение растворимости	46
Двойные и комплексные соли	48
Растворы	51
Степень и константа электролитической диссоциации	52
Ионное произведение воды	55
Буферные растворы	58
Протолитическая теория кислот и оснований	63
Глава III. Качественный анализ	67
Химические методы качественного анализа	67
Методика выполнения реакций	71
Катионы	75
Классификация катионов	75
Сероводородный метод качественного анализа	76
Сероводородная классификация катионов и характеристика аналитических групп	76
Первая аналитическая группа (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+})	76
Вторая аналитическая группа (Ba^{2+} , Ca^{2+})	79
Третья аналитическая группа (Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+})	80
Четвертая аналитическая группа (Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+})	82
Пятая аналитическая группа (Sn^{2+})	83
Систематический ход анализа раствора, содержащего катионы пяти групп по сероводородному методу	85
Обнаружение катионов	86
Кислотно-щелочной метод качественного анализа	111
Кислотно-щелочная классификация катионов и характеристика аналитических групп	111

Первая аналитическая группа (Ag^+ , Pb^{2+})	111
Вторая аналитическая группа (Ba^{2+} , Ca^{2+})	113
Третья аналитическая группа (K^+ , Na^+ , NH_4^+)	114
Четвертая аналитическая группа (Al^{3+} , Zn^{2+})	117
Пятая аналитическая группа (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+})	118
Шестая аналитическая группа (Cu^{2+})	119
Систематический ход анализа раствора, содержащего катионы шести групп по кислотно-щелочному методу	121
Анализ смеси катионов по бессероводородному методу с кислотно-щелочной классификацией катионов	128
Анионы	130
Первая аналитическая группа анионов	132
Вторая аналитическая группа анионов	133
Третья аналитическая группа анионов	135
Анализ смеси анионов	137
Анализ вещества неизвестного состава	141
Глава IV. Количественный анализ	141
Методы количественного анализа	141
Аналитические весы и взвешивание	144
Весовой (гравиметрический) анализ	144
Объемный (титриметрический) анализ	156
Выражение концентрации в объемном анализе	158
Приготовление титрованных рабочих растворов	162
Метод нейтрализации	163
Окислительно-восстановительные методы	169
Перманганатометрия	169
Иодометрия	171
Физико-химические методы анализа. Колориметрия	181
Приложения	183
Ответы на вопросы и задачи, обозначенные звездочками	190

Петр Иванович Воскресенский,
Александр Михайлович Неймарк

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Редактор Т. В. Вертоградова. Художественный редактор Н. А. Володина. Технический редактор Л. Я. Медведев. Корректор В. А. Глебова.

Подписано к печати с матриц 11/VII 1972 г. Бумага типогр. № 2. 84×108^{1/8} мм. Печ. л. 6,0. Услов. л. 10,08. Уч.-изд. л. 10,38. Тираж 160 тыс. экз. (План 1972 г.)

Издательство «Просвещение» Комитета по печати при Совете Министров РСФСР, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано с матриц полиграфкомбината им. Я. Коласа Государственного комитета Совета Министров БССР по печати. Минск, Красная, 23 на Кневско-полнграфическом комбинате Комитета по печати при Совете Министров УССР ул. Довженко, 3, Зак. 2—1466. Цена 39 коп.